

thalinmolekeln als nächsten Nachbarn auf, womit in steigendem Maße eine Schwankung der Potentialwallhöhen verbunden ist.

Zum Schluß sollen noch 3 andere Deutungsmöglichkeiten kurz diskutiert werden.

1. Nach PERRIN⁹ kann eine gegenüber Gl. (2) verbreiterte $\epsilon''(\omega)$ -Kurve bei Molekeln von der Gestalt eines Ellipsoids auf folgende Weise verstanden werden. Wenn eine solche Molekel Dipolmomentkomponenten nicht nur bezüglich einer Hauptachse besitzt, so sollten mehrere Relaxationszeiten auftreten und die Verbreiterung einer gemessenen $\epsilon''(\omega)$ -Kurve als Überlagerung mehrerer DEBYE-Kurven mit verschiedenen Relaxationszeiten verstanden werden. MECKBACH⁵ versuchte, die Verbreiterung seiner Kurve für reines α -Bromnaphthalin auf diese Weise zu erklären. Diese verbreiternde Wirkung müßte jedoch im Widerspruch zu den hier mitgeteilten Meßergebnissen konzentrationsunabhängig sein.
2. Auch FRÖHLICH'S Theorie der Resonanzabsorption¹, die SCHULZ-DU BOIS¹⁰ zur Deutung der Werte von MECKBACH benutzte, scheint nicht gerechtfertigt zu sein, da diese Theorie unsymmetrische $\epsilon''(\omega)$ -Kurven voraussagt, was ebenfalls im gesamten Konzentrationsbereich nicht beobachtet wurde.
3. Eine Beeinflussung der Kurvenform durch Assoziation scheidet ebenfalls aus. Als Kriterium für

Assoziation betrachtet man nach FISCHER¹¹ ein Ansteigen des Wertes von τ/η (η =Zähigkeit) mit wachsender Konzentration. Tab. 2 zeigt, daß im vorliegenden Fall das Verhältnis τ/η mit steigender Konzentration sogar abnimmt.

Konzentration Gew.-%	$10^{11}\tau$ sec	$10^3\eta$ Poise	$10^8 \tau/\eta$
1	2,82	1,08	2,61
5	2,84	1,13	2,51
10	2,96	1,19	2,49
20	3,18	1,35	2,36
100	6,75*	5,45	1,24

* nach MECKBACH⁵.

Tab. 2. Relaxationszeit und Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration.

Für eine quantitative Beschreibung der hier mitgeteilten Meßergebnisse erscheint also die von FRÖHLICH angegebene Erweiterung der DEBYESchen Theorie am besten geeignet.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. R. HONERJÄGER angeregt. Ich danke ihm für viele Hinweise und Diskussionen, ebenso Herrn Dipl.-Physiker E. BORN für seine Unterstützung bei den Messungen bei 1 cm Wellenlänge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Bereitstellung einiger Klystrons zu Dank verpflichtet.

⁹ F. PERRIN, J. Phys. Radium (7) 5, 497 [1934].
¹⁰ E. SCHULZ-DU BOIS, Z. Phys. 144, 76 [1956].

¹¹ E. FISCHER, Z. Naturforschg. 8a, 168 [1953].

Zur Photometrie im extremen Ultraviolett mit fluoreszenz-sensibilisiertem Photomaterial

Von H. GREINER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforschg. 12 a, 735—738 [1957] ; eingegangen am 29. März 1957)

Als geeignetes Photomaterial zur Verwendung im extremen UV wird Agfa-Röntgen-Film, der mit Natrium-Salicylat sensibilisiert wurde, angegeben. Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen werden mit Kodak-SWR-Film verglichen.

Die Aufnahme der Schwärzungskurven kann statt im extremen UV beim Schwerpunkt des Fluoreszenzlichts der Sensibilisierungssubstanz im nahen UV erfolgen. Es wird gezeigt, daß für Natrium-Salicylat die Schwärzungskurve, die bei 3850 Å aufgenommen wurde, mit den im extremen UV von der Wellenlänge unabhängigen Schwärzungskurven übereinstimmt, während das Maximum des Fluoreszenzspektrums bei 4200 Å liegt. Für die Kalibrierung im nahen UV wurde die gleiche Lichtquelle (LYMANsche Kapillar-Entladung) benutzt wie im extremen UV, um das Auftreten des Interferenzeffektes auszuschalten.

Die photographische Photometrie setzt die Kenntnis der Schwärzung S als Funktion der Intensität I voraus. Da die Empfindlichkeit der photographischen Schicht wellenlängenabhängig ist, muß im Prinzip

für jede Spektrallinie gesondert eine Schwärzungskurve aufgenommen werden.

Im Spektralgebiet unter 2000 Å bis herab zu etwa 500 Å, wo normale photographische Schichten wegen



der Absorption der Strahlung in der Gelatine nicht brauchbar sind, ergibt sich bei Verwendung von fluoreszenz-sensibilisiertem Photomaterial eine einfache Methode der heterochromatischen Photometrie. Die photographische Schicht wird mit einer Fluoreszenzsubstanz überzogen, die das extrem ultraviolette Licht vollkommen absorbiert und deren Fluoreszenzstrahlung unabhängig von der Wellenlänge des anregenden Lichtes ist. Die Abhängigkeit $S = f(I)$ kann somit im Sichtbaren oder nahen UV bei dem Schwerpunkt des Fluoreszenzspektrums aufgenommen werden. Diese Methode der Sensibilisierung für das extreme UV (durch Bestreichen der Photoplatte mit Öl) wurde zuerst angegeben von DUCLAUX und JEANTET¹ und von HARRISON² sowie HARRISON und LEIGHTON^{3,4} in bezug auf die heterochromatische Photometrie untersucht (vgl. auch Anm.^{5,6}). Ein Nachteil der geölten Platten ist die ungleichmäßige Dicke, die bei normalerweise senkrecht stehender Platte zur Unterkante der Platte hin zunimmt. Von HERMAN-MONTAGNE, HERMAN und RICARD⁷ wurden Photoplaten mit einem festen Überzug aus Natrium-Salicylat hergestellt und zur Photometrie verwendet. Die „uv-sensitized“ Photoplaten von Eastman-Kodak haben einen Überzug aus Dihydrocollidin-dicarbon-säure-diäthylester (zur Photometrie mit diesen Platten vgl. Anm.⁸⁻¹¹).

Die Verwendung von fluoreszenz-sensibilisiertem Röntgen-Film

Im Konkavgitter-Vakuumspektrographen ist an Photoplaten außer der Empfindlichkeit für extremes UV die Forderung zu stellen, daß sie sich dem ROWLAND-Kreis entsprechend krümmen lassen. Bei einem Gitter mit einem Krümmungsradius von 1 m bedeutet dies, daß die Plattendicke 0,3 bis höchstens 0,5 mm betragen darf. In einer geeigneten Kassette läßt sich auch Film verwenden, und es stellte sich heraus, daß Agfa-Röntgen-Film, der mit Natrium-Salicylat fluoreszenz-sensibilisiert wurde, ein sehr empfindliches und für photometrische Zwecke im extremen UV geeignetes Material ist. Ein besonderer Vorteil des Röntgen-Films ist, daß er als Planfilm in großen Formaten auf dicker Filmunterlage hergestellt wird.

Bei der Emulsion dieses Films handelt es sich um eine höchstempfindliche, nicht durch Farbstoffe sensibilisierte Schicht, deren Empfindlichkeit nach langen Wellenlängen hin bei 4800 Å abbricht. Die Farbstoffe, die normalen Emulsionen zur Erlangung einer hohen Rot- oder Grünempfindlichkeit beigegeben werden, bewirken eine so starke Dämpfung im Blauen oder Violetten, daß selbst höchstempfindliche orthochromatische oder panchromatische Schichten im Wellenlängenbereich um 4200 Å bedeutend unempfindlicher sind als Agfa-Röntgen-Film. Dessen Empfindlichkeit ist etwa gleich der von Eastman-Kodak Oa-O Platten, die aber in der benötigten Dicke nicht zu erhalten sind. Zur Fluoreszenz-Sensibilisierung wird der Film in eine gesättigte Lösung von Na-Salicylat in Äthylalkohol kurz eingetaucht und an der Luft getrocknet. Der Film überzieht sich dann mit einem völlig gleichmäßigen, lackartigen Überzug von Na-Salicylat, der sich nach dem Belichten im Entwickler oder in Wasser leicht löst.

Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen

Vergleicht man fluoreszenz-sensibilisierten Agfa-Röntgen-Film mit Eastman-Kodak-SWR-Film (einem sehr dünn-schichtigen Film hoher Empfindlichkeit und großen Auflösungsvermögens, gelatinefrei, für extremes UV hergestellt), so sind beide zwischen 1500–2000 Å etwa gleich empfindlich. Darunter fällt der Röntgen-Film etwas ab und ist bei 500 Å etwa 5-mal unempfindlicher als SWR-Film (vgl. Anm.¹²). Die Deutung dieses Abfalls ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Na-Salicylat im extremen UV eine konstante Quantenausbeute hat¹⁰. Bei kurzen Wellenlängen geht der Energieüberschuß der anregenden Lichtquanten durch strahlungslose Übergänge verloren, während offenbar beim SWR-Film die auf direktem Wege erfolgende Schwärzung durch die energiereicheren Quanten vergleichsweise stärker ist.

Der Agfa-Röntgen-Film mit Na-Salicylat wurde in bezug auf sein Auflösungsvermögen am O V-Multiplett 760 Å in der 2. Ordnung mit dem SWR-Film verglichen (1 m-Konkavgitter, 600 Furchen pro mm, Einfallswinkel 80°). Abb. 1* zeigt die beiden Aufnahmen und die dazugehörigen Photometer-

¹ J. DUCLAUX u. P. JEANTET, J. Phys. Radium **2**, 156 [1921].

² G. R. HARRISON, J. Opt. Soc. Amer. **11**, 113 [1925].

³ G. R. HARRISON u. P. A. LEIGHTON, J. Opt. Soc. Amer. **20**, 313 [1930].

⁴ G. R. HARRISON u. P. A. LEIGHTON, Phys. Rev. **38**, 899 [1931].

⁵ R. TOUSEY, Phys. Rev. **50**, 1057 [1936].

⁶ E. G. SCHNEIDER, J. Opt. Soc. Amer. **30**, 128 [1940].

⁷ R. HERMAN-MONTAGNE, L. HERMAN u. R. RICARD, C. R. Acad. Sci., Paris **202**, 1668 [1936].

⁸ J. C. BOYCE, Rev. Mod. Phys. **13**, 1 [1941].

⁹ F. S. JOHNSON u. K. WATANABE, J. Opt. Soc. Amer. **41**, A 292 [1951].

¹⁰ F. S. JOHNSON, K. WATANABE u. R. TOUSEY, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 702 [1951].

¹¹ P. O. LEE u. G. L. WEISSLER, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 512 [1953].

¹² A. L. SCHOEN u. E. S. HODGE, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 23 [1950].

* Bemerkung zu allen Abbildungen: Die Entwicklung erfolgte in Agfa-Rodinal 1 : 40 bei 20 °C, 10 Min.

Abb. 1 auf Tafel S. 736 a.

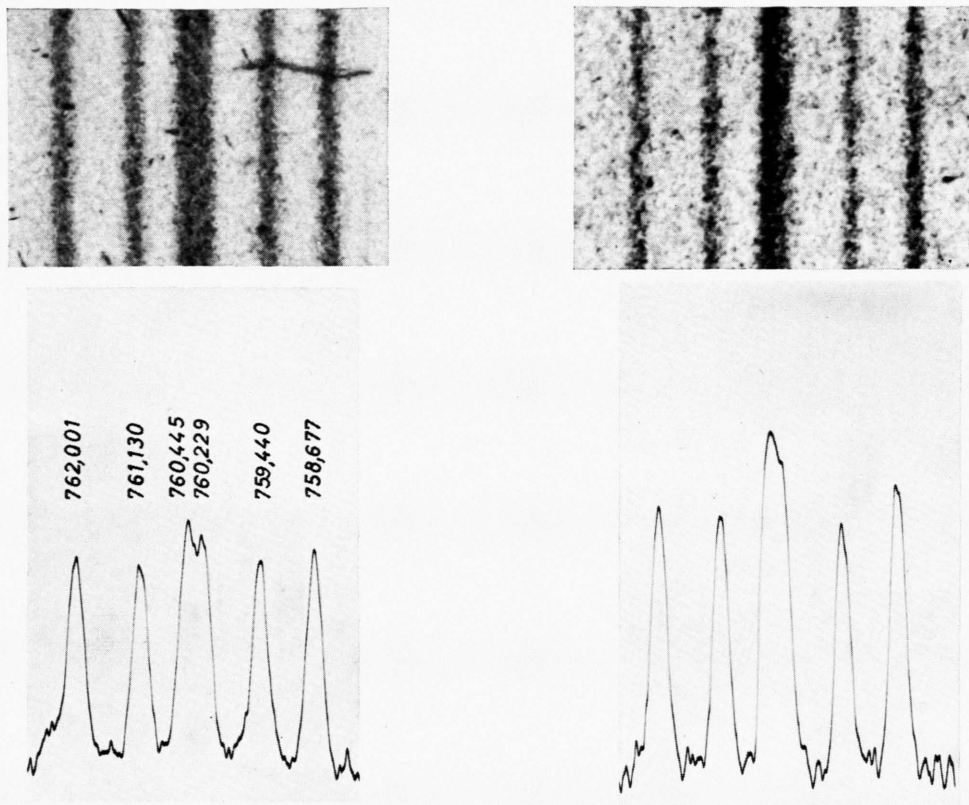


Abb. 1. O V-Multiplett 760 Å in der 2. Ordnung. Vergleich des Auflösungsvermögens für Kodak-SWR-Film (links) und Agfa-Röntgen-Film, der mit Na-Salicylat fluoreszenz-sensibilisiert wurde (rechts).

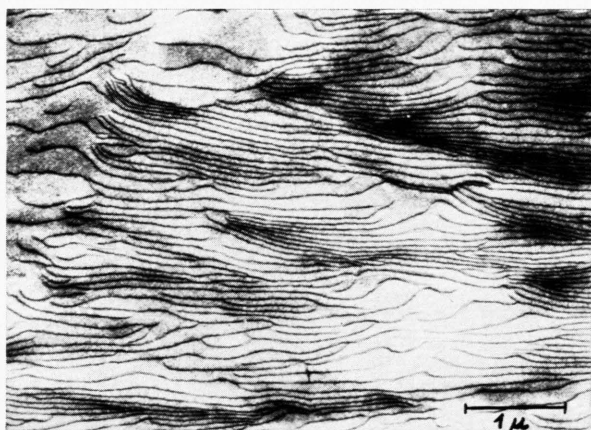


Abb. 1. Stufensysteme auf der Oberfläche eines Niederdruck-Polyäthylenfilmes, aus der Schmelze kristallisiert. Au/Pd-Kohle-Abdruck. Vergr. = 18 000 (Photograph. Neg.).

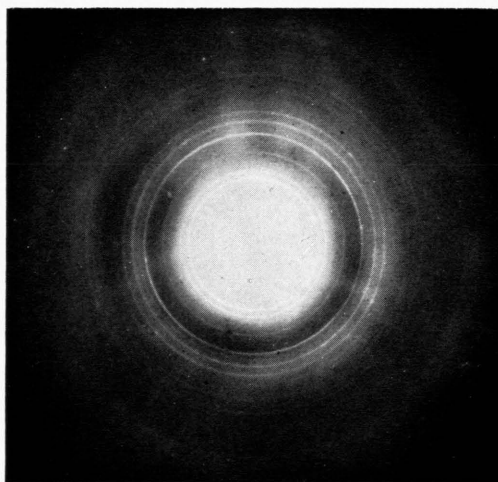


Abb. 3. Elektronenbeugungsdiagramm von Polyäthylen-Blättchen. $U = 40$ kV.

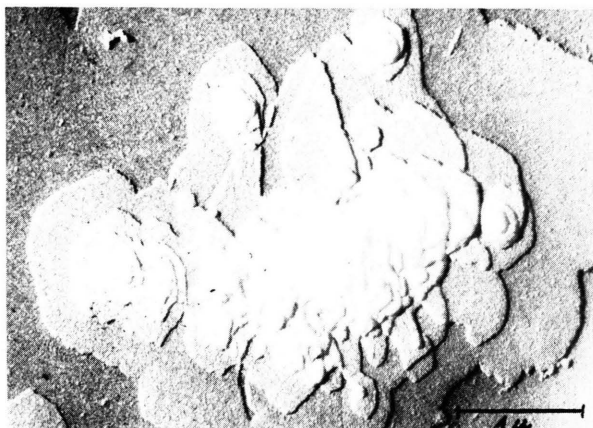


Abb. 2 a.

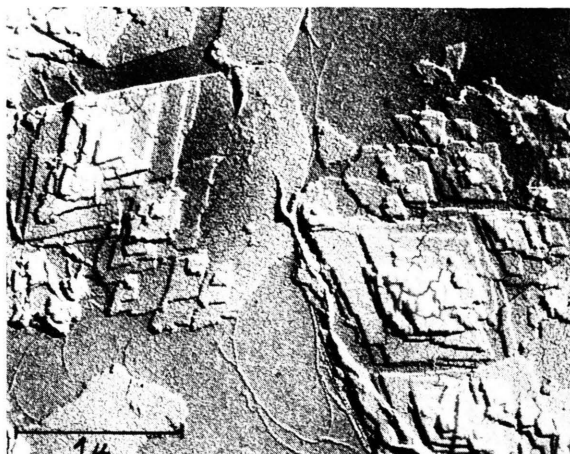


Abb. 2 b.

Abb. 2 a. Wachstumspiralen bei Niederdruck-Polyäthylen. 2 b (Marlex 50), aus verd. Xylol-Lösung kristallisiert. Unter 25° mit Au/Pd beschattet. Vergr. = 17 000 bzw. 22 500 (Photograph. Neg.).

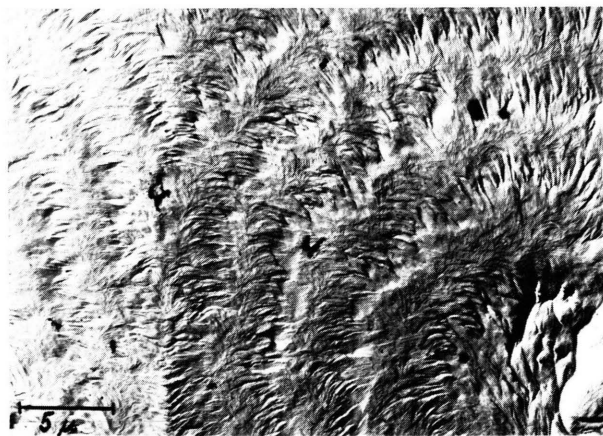


Abb. 4. Ringsystem auf der Oberfläche eines Sphärolithen von Niederdruck-Polyäthylen. Au/Pd-Kohle-Abdruck. Vergr. = 2500.



Abb. 5. Ausschnittvergrößerung von Abb. 4. Vergr. = 16 500.

kurven in 40-facher Vergrößerung. Die Trennung der Linien 760,445 Å und 760,229 Å, die die Photometerkurve des SWR-Films deutlich zeigt, ist bei dem dickschichtigen Röntgen-Film naturgemäß schlechter, aber auch noch angedeutet. Auch die sehr dünne, fluoreszierende Schicht verdirbt also das Auflösungsvermögen nicht wesentlich.

Die Methode der Photometrie

Werden SCHUMANN-Schichten oder solche ähnlichen Typs (wie Kodak-SWR oder Ilford-Q) verwendet, so muß zur Aufnahme der Schwärzungskurve $S = f(I)$ die Intensitätsvariation im extremen UV durchgeführt werden. ASTOIN, VODAR¹³ und DITCHBURN¹⁴ brachten dazu Gitter, deren Schwächungsfaktor bekannt war, in den Strahlengang. Auf diese Weise lassen sich nur wenige Punkte (bei DITCHBURN zwei) der Schwärzungskurve erfassen, und das Verfahren ist nur in Ordnung, solange man sich im geraden Teil der Schwärzungskurve befindet.

Das Verfahren der Photometrie mit fluoreszenzsensibilisiertem Photomaterial wurde von LEE und WEISSLER¹¹ zusammenfassend dargestellt: Bei dem Maximum der Fluoreszenzstrahlung (3150 Å für Dihydrocollidin-dicarbonsäure-diäthylester) wurden $S = f(10 \log I)$ und $S = f(10 \log t)$ (t : Belichtungszeit) aufgenommen. Im geraden Teil $S = \gamma_I 10 \log I$ bzw. $S = \gamma_t 10 \log t$ war das Reziprozitätsgesetz erfüllt, d. h. $\gamma_I = \gamma_t$. Dann wurde $S = f(10 \log t)$ für verschiedene Wellenlängen im extremen UV gemessen und mit der Kurve bei 3150 Å verglichen. Es ergab sich, daß die γ_t -Werte im extremen UV unabhängig waren von der Wellenlänge und mit dem γ_t für 3150 Å übereinstimmten. Somit war also auch γ_I für alle Wellenlängen im extremen UV bekannt.

Bei der angegebenen Methode wurde die Untersuchung beim Maximum der Fluoreszenzstrahlung mit einer anderen Lichtquelle durchgeführt als im extremen UV. Im ersten Fall wurde eine gleichmäßig leuchtende Lichtquelle verwendet, während im extremen UV eine intermittierende Funkenentladung benutzt wurde. Das Auftreten des Intermittenzeffektes kann also nicht völlig ausgeschlossen werden. Dieser Effekt bedeutet, daß intermittierende Beleuchtung im allgemeinen relativ schwächer wirkt als kontinuierliche. Die von LEE und WEISSLER vermutete „Einebnung“ der Lichtimpulse durch das Nachleuch-

ten der Fluoreszenzsubstanz kann nicht eintreten, denn bei den vorliegenden Untersuchungen zeigte ein Photomultiplier mit Na-Salicylat oder Dihydrocollidin-dicarbonsäure-diäthylester (letzteres von LEE und WEISSLER verwendet) unverzerrte Wiedergabe von periodischen Lichtblitzen mit einem Abstand zweier Maxima von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Sekunden.

Das Verfahren, welches jede Einwirkung eines derartigen Effektes vermeidet, beruht also darauf, daß die gleiche Lichtquelle, mit der die Messungen im extremen UV vorgenommen wurden, auch zur Kalibrierung der Filme im nahen UV diene. Die Lichtquelle war eine kondensierte Kapillarentladung zur Erzeugung des LYMAN-Kontinuums. Mit einem Steinheil-Quarzspektrographen wurde das kontinuierliche Spektrum dieser Entladung im nahen UV auf unsensibilisiertem Agfa-Röntgen-Film aufgenommen. Es wurden zwei Aufnahmeserien gemacht, eine mit gleichbleibender Belichtungszeit t (d. h. Funkenzahl), aber stufenweise variiert Intensität I , die andere mit gleichbleibender Intensität, aber variiert Belichtungszeit. Die Variation der Intensität wurde durch verschieden weite Öffnung des Spektrographenspaltes erreicht. Im Kontinuum ist die Intensität exakt proportional der Spaltbreite, was mit einem Photomultiplier kontrolliert wurde. Abb. 2 und Abb. 3 zeigen die Schwärzung S als Funktion von I bzw. von t für 4 verschiedene Wellenlängen,

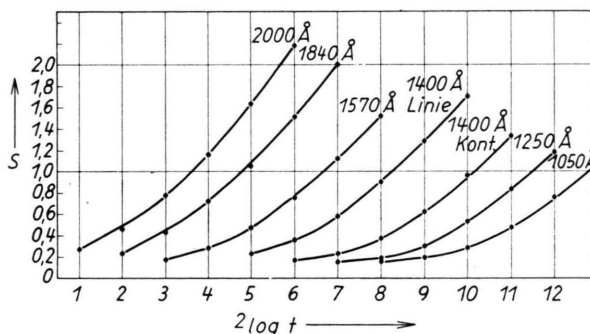


Abb. 2. Schwärzung S als Funktion der Intensität I (relative Einheiten) für unsensibilisierten Agfa-Röntgen-Film bei 4 Wellenlängen, die innerhalb des Fluoreszenzspektrums von Na-Salicylat liegen.

die innerhalb des Fluoreszenzspektrums von Na-Salicylat liegen. Als Abszisse wurde der $2 \log$ von I bzw. t gewählt, weil sich dann von Einheit zu Einheit gerade eine Verdopplung der Intensität bzw.

¹³ N. ASTOIN u. B. VODAR, J. Phys. Radium **14**, 494 [1953].

¹⁴ R. W. DITCHBURN, Proc. Roy. Soc., Lond. **229**, 44 [1955].

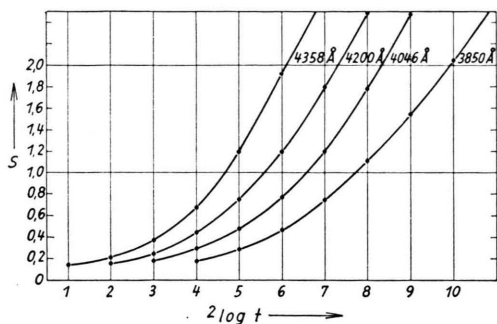


Abb. 3. Schwärzung S als Funktion der Belichtungszeit (Funktanzahl) t (relative Einheiten) für unsensibilisierten Agfa-Röntgen-Film bei 4 Wellenlängen, die innerhalb des Fluoreszenzspektrums von Na-Salicylat liegen.

Belichtungszeit ergibt. Zur Berechnung von γ_I bzw. γ_t im geraden Teil der Kurve muß auf $^{10}\log$ umgerechnet werden, weil die γ -Werte üblicherweise so angegeben werden. Abb. 4 zeigt die Auswertung einer Aufnahme mit dem LYMAN-Kontinuum, das von einzelnen Linien überlagert war, im Vakuum-Spektrographen mit fluoreszenz-sensibilisiertem Agfa-Röntgen-Film. Variation von I konnte in diesem Gebiet nicht durchgeführt werden. Die für verschiedene Wellenlängen aufgenommenen Kurven $S = f(2 \log t)$ lassen sich sämtlich ausgezeichnet mit der für den unsensibilisierten Film aufgenommenen Kurve bei 3850 Å zur Deckung bringen. Es stimmen hier also nicht, wie bei LEE und WEISSLER, die Schwärzungskurven im extremen UV mit der bei der Wellenlänge der maximalen Fluoreszenz (das wäre bei Na-Salicylat 4200 Å) überein.

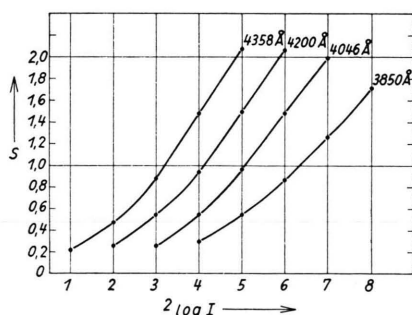


Abb. 4. Schwärzung S als Funktion der Belichtungszeit (Funktanzahl) t (relative Einheiten) für mit Na-Salicylat fluoreszenz-sensibilisierten Agfa-Röntgen-Film im extremen UV.

Aus der guten Übereinstimmung der „ t -Kurven“ im extremen UV mit der bei 3850 Å darf man den Schluß ziehen, daß für die „ I -Kurven“ das gleiche

gilt. Die bei 3850 Å gewonnenen Schwärzungskurven (Abb. 5) sind demnach für das ganze Gebiet gültig, in dem der fluoreszierende Überzug aus Na-Salicylat die einfallende Strahlung vollkommen absorbiert. Die von LEE und WEISSLER gefundene Übereinstimmung von γ_I mit γ_t gilt hier erst für Schwärzungen über etwa $S = 1,4$.

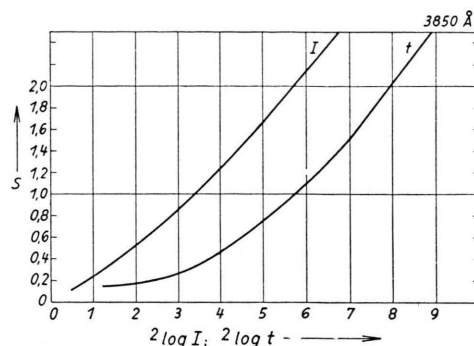


Abb. 5. Schwärzung S als Funktion der Intensität I und Belichtungszeit (Funktanzahl) t (I und t in relativen Einheiten) für fluoreszenz-sensibilisierten Agfa-Röntgen-Film im extremen UV (aufgenommen bei 3850 Å mit unsensibilisiertem Agfa-Röntgen-Film).

Bei jeder Aufnahme wurde durch Verschieben einer Blende vor der Photoplatte mittels eines Elektromotors eine t -Kurve mit aufgenommen. Daraus ergab sich die Möglichkeit einer Kontrolle der Schwärzungskurve für jeden Film. Solange sich die t -Kurve nicht änderte, kann man annehmen, daß auch die I -Kurve unverändert blieb.

Die t -Kurve hat eine eigene Anwendung bei der Messung von starker Absorption. In einem solchen Fall muß die Belichtungszeit entsprechend lang sein, damit eine auswertbare Schwärzung entsteht. Belichtet man die Vergleichsaufnahme ohne Absorption aber, wie es eigentlich sein muß, ebensolange, so entsteht oft eine zu große Schwärzung, die sich aus einer Registrierkurve ebenfalls schlecht auswerten läßt. Durch die bekannte t -Kurve besteht nun aber die Möglichkeit, jede Schwärzung S_1 , die bei einer Belichtungszeit t_1 gewonnen wurde, auf eine Schwärzung S_2 bei der Belichtungszeit t_2 zu transformieren. Deshalb kann die Vergleichsaufnahme ohne Absorption mit kleinerer Belichtungszeit gemacht werden, und die Schwärzung wird auf die größere Belichtungszeit umgerechnet.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.