

ACTA PHYSICA POLONICA



P.4/38/33

VOL. VII, FASC. 2

W I L N O 1938

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Orders and inquires concerning
Acta Physica Polonica
— complete sets, volumes and single fascicules —
as well as other
Polish scientific periodicals
published
before and after the war,
regularly and irregularly,
are to be sent to:
Export and Import Enterprise „RUCH”
Warszawa 1, P.O. Box 154, Poland
Ask for catalogues, folders and sample copies.

ACTA PHYSICA POLONICA

VOL. VII, FASC. 2

W I L N O 1938

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

ACTA PHYSICA POLONICA

VOL. VII, FASC. 2

W I L N O 1938

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

**POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE
THE POLISH PHYSICAL SOCIETY
LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE
POLNISCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT**

Zarząd — Officers — Conseil — Vorstand

Przewodniczący — President — Président — Vorsitzender

Prof. Dr Stefan PIENKOWSKI, Warszawa

Wice-Przewodniczący-Vice-President-Vice-Président-Stellvertretender Vorsitzender

Prof. Czesław BIAŁOBRZESKI, Warszawa

Członkowie — Members — Membres — Mitglieder

Sekretarz — Secretary — Secrétaire — Geschäftsführer

Doc. Dr Władysław KAPUŚCINSKI, Warszawa

Skarbnik — Treasurer — Trésorier — Schatzmeister

Prof. Dr Stanisław ZIEMECKI, Warszawa

Prof. Dr Józef PATKOWSKI, Warszawa

Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa—Presidents of the Local Sections—Présidents des Séctions Locales—Vorsitzende der Ortsvereine

Doc. Dr Stanisław MROZOWSKI, Warszawa

Prof. Dr Wiktor KEMULA, Lwów

Prof. Dr Szczepan SZCZENIOWSKI, Wilno

Prof. Dr Jan WEYSSENHOFF, Kraków

Prof. Dr Henryk NIEWODNICZAŃSKI, Poznań

Komitet Redakcyjny:

Board of Editors:

Comité de Rédaction:

Redaktionsausschuss:

Redaktor — Editor — Rédacteur — Schriftleiter

Szczepan SZCZENIOWSKI, Wilno

Członkowie — Members — Membres — Mitglieder

Aleksander JABŁOŃSKI, Wilno

Józef PATKOWSKI, Wilno

Wacław STASZEWSKI, Wilno



Wacław Dzierżyński

WENCESLAUS DZIEWULSKI

1882—1938*

Professor Wenceslaus DZIEWULSKI passed away on the 20-th August of this year, leaving a gap among Polish physicists which cannot be filled. He died at the moment when he was about to deepen and to enlarge the scope of his former research work and when he was starting the organisation of the Physico-Technical Institute.

DZIEWULSKI was born in Warsaw on the 29-th September 1882. His father Eugene DZIEWULSKI occupied the position of an assistant to the chair of physics at the Warsaw University, and often took the place of the professor in lecturing on physics. These lectures enjoyed great popularity with the students.

The home life of DZIEWULSKI was permeated with an atmosphere of interest for his father's work and consequently for Science in general. Unfortunately, DZIEWULSKI lost his father when he was only seven, but the private collection of physical instruments left by the father appealed to the child's curiosity, and undoubtedly exercised a marked influence on his future scientific interests.

After having completed the course at a secondary school (the V-th „gimnazjum”) in Warsaw, he enrolled in 1901 as a student of the Department of Mechanics at the Warsaw Polytechnic School where he studied until the outbreak of the school strike in 1905.

The general stormy atmosphere of Warsaw at that time induced DZIEWULSKI to stay for a year in the country, and under the circumstances he was unable to carry on the normal work. This period, however, made possible serious reflection concerning the studies he had covered so far, which resulted in the decision to change completely their course. He decided to devote himself to scientific research in the field of physics and in 1906 left for Göttingen, one of the outstanding centres of this branch of science at that time. However, the four years of the studies at the Polytechnic School did not pass without exercising an influence on

* Tribute to the memory of the deceased given at the opening of the IX-th Congress of Polish Physicists at Wilno.

the character of his future research. They developed in him the profound understanding of the constructive possibilities of scientific instruments, thus facilitating to a very considerable degree the realisation of his numerous original ideas in the field of physical experiment for strictly scientific as well as didactic purposes.

Simultaneously with DZIEWULSKI a large group of young scientists left the country in consequence of the boycott by the Poles of the (then Russian) Warsaw University, and directed their steps also to Göttingen. Here, the unusual kindness of DZIEWULSKI, his real culture in relations with all, and his exceptional personal charm made him the heart and spirit of this group; his student's rooms, in which the young emigrants could always find advice and moral support, took the place almost of a home for them.

After two years of introductory studies DZIEWULSKI decided on optics as his future speciality. In the year 1908 under the direction of Professor VOIGT he began his investigations on the magneto-optical phenomenon of KERR, and in particular on the dependence of this phenomenon on the length of the light waves in the case when they fall perpendicularly on the surface of metal.

In the course of the work its scope became considerably enlarged embracing the relation of KERR's phenomenon to other phenomena; a number of experimental difficulties presented themselves and had to be overcome, thus giving full opportunity for the display of the constructive gift of the late Professor.

During this work DZIEWULSKI developed in detail new precise methods of measurement of small rotation angles of the plane of polarisation of light, and constructed, with the help of VOIGT, a special instrument for this purpose; he also determined a number of coefficients characterising KERR's phenomenon and investigated quantitatively the connection between the phenomena of KERR and of FARADAY. His investigations concerned not only thick layers of metals, but also metallic films. In connection with this he mastered completely the technique of producing metallic films in a vacuum; this last fact undoubtedly influenced to a certain extent his future work at the Department of Physics at the University of Stephen Batory in Wilno.

After having completed the experimental part of the work,

DZIEWULSKI left in 1911 for Manchester where, in the academic year 1911/12, he worked in the laboratory of RUTHERFORD on ZEEMAN's phenomenon in hydrogen. In 1913 he returned to Göttingen, where he took his doctor's degree for a thesis entitled: „*Beitrag zur Kenntnis der Dispersion des magneto-optischen KERReffektes bei senkrechter Inzidenz*”.

DZIEWULSKI's doctor's thesis, which proved his real mastery of both experimental technique and of the application of physical theory, attracted the attention of Professor M. SMOLUCHOWSKI, who had just then taken over the chair of experimental physics at the Jagellonian University in Cracow. On the proposal of SMOLUCHOWSKI, DZIEWULSKI in the autumn of 1913 occupied the position of an assistant of the Department of Physics at the Jagellonian University.

The outbreak of the Great War found him in Warsaw and cut him off from Cracow. The atmosphere of war was not propitious to scientific activity, but his active nature directed DZIEWULSKI to work for national independence in the organisations of artisans and working men with which he had been in close contact already as a student of the Warsaw Polytechnic School.

He did not break completely, however, with physics, and devoted part of his time to research in the field of radio-activity in the Radiological Laboratory of the Warsaw Society for Science.

After the occupation of Warsaw by the Germans, DZIEWULSKI managed to get to Piotrków in September 1915 and there he joined the Artillery of the Polish Legions. In a short time he was sent to the front where he acted as an artillery observer at exposed posts, and in the years 1915 and 1916 took part in the fights on the rivers Styr and Stochod.

In the autumn of 1916 he found himself with the Legions near Baranowicze at the time of the Legions' refusal to take an oath of faithful service for the Germans and their subsequent demobilisation.

Thus in 1916 DZIEWULSKI came back to Warsaw, and in the next year was nominated assistant of physics by Professor Joseph WIERUSZ-KOWALSKI at the Warsaw University. At the same time he was entrusted with the monographic lectures on theoretical physics.

In his capacity as an assistant he conducted laboratory exercises for advanced students. He held this position till September 1919 when he was nominated a substitute professor of experimental physics at the University of Stephen Batory in Wilno, restored by Marshal PIŁSUDSKI and then in process of organisation.

A part of secondary Chemicco-Technical School building devastated by the Germans, was designated as the seat of the Department of Physics. In consequence, the organising work had to be started from the very foundations under extremely difficult conditions in a town devastated by German occupation and situated in the neighbourhood of the Bolshevik front.

Hardly was DZIEWULSKI able to organise lectures and exercises and to provide the department with the most indispensable instruments, when in July 1920 he was forced to a partial evacuation of the department in connection with temporary falling of Wilno into Bolshevik hands. After having sent the more expensive instruments to Warsaw and stored them in the Institute of Experimental Physics of the Warsaw University, DZIEWULSKI joined the army and remained in the ranks until November 1920. In December of that year he returned to Wilno, where he took up again his interrupted work of organisation and teaching.

In 1921 he was nominated an extraordinary professor of physics at the University of Stephen Batory. It was not until the year 1923, when the organisation of the department of physics was finished, that he could start his research work again. During the initial period DZIEWULSKI laid special stress on the education of the ranks of young physicists. He took a very vivid and active part in their experimental work, sacrificing almost his whole time to the teaching of the technique of laboratory work, and to making his students acquainted with the current literature of the problems under discussion. In the first period the subjects of researches made under his direction concerned mostly problems connected with the mechanism of evaporation of mercury and with fluorescence of mercury vapour. The results of these researches appeared in several papers of his collaborators and assistants; almost all these papers ought to have borne also the name of DZIEWULSKI, if not for his inborn and perhaps exaggerated dislike to put forward his name or his person.

Beginning with the year 1927 DZIEWULSKI resumed interest in the work he had carried on with VOIGT in Göttingen and began a series of investigations of the qualities of metallic films, planned on a large scale. He was interested not only in the optical qualities of these films in the regions of visible radiation and of ultra-violet; he occupied himself also with the crystal structure, electric resistance, photo-electric and magnetic qualities of these films and with the influence of occluded gases on their optic qualities.

These investigations were carried on by DZIEWULSKI with the aid of his assistants and of the students preparing for their master's degree; the professor proposing as the subjects of their researches various special problems that presented themselves in the course of the work. DZIEWULSKI himself discussed the whole of the data thus obtained from the point of view of theory, planned the methods of finding the values of optical constants of metals in the largely uninvestigated in this respect region of ultra-violet and tested these methods. He also thought out in detail the construction of instruments for this purpose and supervised their construction. A very convenient method of producing reflecting metallic films, elaborated by DZIEWULSKI in all details and permitting the observation of the changes of optical qualities of reflecting films during their formation, deserves a special mention.

In the course of ten years of work extensive experimental data were accumulated. These data have not been published as yet; they are partly contained in the master's degree papers of the students. A part of the results were presented at the last few congresses of Polish physicists. DZIEWULSKI intended to publish the whole of the results at one time; he planned a comprehensive treatise including a many-sided representation of the qualities of metallic films, both theoretical and experimental. It was his wish to have all the experimental values contained in this work tested several times before publication. This wish was dictated to a considerable degree by his unusually developed feeling of consciousness and responsibility for what appeared in print.

Illness and death found him in a period of intensive preparation for a further enlargement of the scope of his research work into the hitherto scarcely touched field of the infra-red.

In the last two years, as Chairman of the Organising Committee on behalf of the Physical Commission of the Council of Pure and Applied Science and of the Polish Physical Society, he sacrificed much time and energy to the task of calling to life and organising a Physico-Technical Institute. During these years he was also a member of the Board of Editors of the *Acta Physica Polonica*.

However, it was not only the problems of science that absorbed DZIEWULSKI. He never ceased to be most vividly and cordially interested in the young people he had to deal with, either trying to facilitate their studies by the simplest possible and very thoroughly prepared demonstrations, or by a very active collaboration in the preparation of the new edition of that fundamental Polish textbook, WITKOWSKI's *Principles of Physics*, or, finally, by his collaboration in all committees concerned with the material assistance for University students. He took also much interest in matters of science teaching, both in universities and in secondary schools. He was one of the founders of the quarterly *Fizyka i Chemia w Szkole* (Physics and Chemistry in Primary and Secondary Schools), and in the last year of his life he gave much valuable help during the organization of the new experimental Secondary School attached to the Stefan Batory University. Particularly dear to him was the educational work of the boy-scout organisation to which up to the last days of his life he devoted as much love, time, and strength, as his health permitted.

The fundamental features of his character reveal themselves in all periods of his life. They were a noble desinterested generosity, a severe disparagement of himself, and at the same time kind indulgence for others. His categorical protest to his colleagues suggestion of proposing his candidature for an ordinary professorship, may be quoted as an example of his severity towards himself.

Anyone who had the opportunity of coming in touch with him will always preserve the memory of a personality full of unusual personal charm, kindness of heart and simplicity.

He shall be remembered by all as a colleague whose loss will be always felt, as an eminent, conscientious, devoted research worker, as a noble idealist and a man of rare kindness and understanding.

J. PATKOWSKI and S. SZCZENIOWSKI

Ś. † P.

WACŁAW DZIEWULSKI *

Zabrakło wśród nas w Wilnie Tego, który miał być organizatorem i gospodarzem obecnego Zjazdu, dzięki którego pracy i osobistym zaletom poprzedni Zjazd Fizyków w Wilnie pozostawił wśród uczestników najlepsze wspomnienia.

Odszedł od nas na zawsze w dniu 10 sierpnia b. r. ś. p. profesor Wacław DZIEWULSKI, pozostawiając wśród fizyków polskich lukę nie do wypełnienia. Zmarł właśnie w chwili, gdy przystępował do rozszerzenia i pogłębienia zakresu dotychczasowych badań oraz gdy rozpoczął organizacyjną pracę nad realizacją Instytutu Fizyko-Technicznego.

Ś. p. Wacław DZIEWULSKI urodził się dn. 29 września 1882 r. w Warszawie. Ojciec Jego, Eugeniusz DZIEWULSKI, zajmował stanowisko asystenta przy katedrze fizyki na Uniwersytecie Warszawskim i często zastępował profesora w wykładach; wykłady te cieszyły się wielkim powodzeniem. Atmosfera domowa była przepojona kultem dla pracy ojca — a tym samym dla Nauki. Wprawdzie Wacław DZIEWULSKI traci ojca już w siódmym roku życia, ale prywatny zbiór przyrządów fizycznych po ś. p. Eugeniuszu DZIEWULSKIM wzbudza ciekawość dziecka i niewątpliwie wywiera wpływ na Jego przyszłe zamiłowania naukowe.

Po skończeniu V-go gimnazjum w Warszawie DZIEWULSKI wstępuje w r. 1901 na Wydział Mechaniczny Politechniki Warszawskiej, na którym studiuje aż do wybuchu strejku szkolnego 1905 roku. Burzliwy nastrój, jaki panował wówczas w Warszawie, zatrzymuje ś. p. Wacława DZIEWULSKIEGO w kraju, chociaż nie może On w tych warunkach normalnie pracować. Okres ten wzbudził u DZIEWULSKIEGO refleksje na temat odbytych już studiów i zdecydował o zasadniczej zmianie ich kierunku. Zmarły postanawia poświęcić się naukowym badaniom fizycznym i w roku 1906 wyjeżdża do jednego z najwybitniejszych podówczas ośrodków nauk ścisłych — Getyngi. Jednak cztery lata studjów na Poli-

* Przemówienie prof. Dra J. PATKOWSKIEGO na otwarciu IX Zjazdu Fizyków Polskich w Wilnie, dn. 28 września 1938 r.

technice nie przeszły bez wpływu na charakter przyszłej pracy badawczej Zmarłego: wyrobiły w Nim opanowanie i wycucie możliwości konstrukcyjnych przyrządów, niezmiernie ułatwiając przez to realizację licznych oryginalnych pomysłów doświadczalnych w dziedzinie naukowej i dydaktycznej.

Jednocześnie niemal z ś. p. DZIEWULSKIM opuściła kraj z uwagi na bojkot Uniwersytetu Warszawskiego nader liczna grupa młodych naukowców, udając się również do Getyngi. Niezwykła serdeczność i wysoka kultura w stosunkach z ludźmi oraz niepospolity czar osobisty Zmarłego sprawiają, że staje się On sercem i duszą tej grupy, a studencki Jego pokój, w którym młodzi emigranci znajdują zawsze radę i oparcie moralne, zastępuje im niejako dom rodzinny.

Po dwuletnich studiach wstępnych ś. p. Wacław DZIEWULSKI obiera sobie jako przyszłą ściślejszą specjalność optykę i w roku 1908 rozpoczyna pod kierunkiem profesora W. VOIGTA pracę nad magneto-optycznym zjawiskiem KERRA, a w szczególności nad zależnością tego zjawiska od długości fali światła w przypadku, gdy pada ono prostopadle do powierzchni metali. W toku pracy zakres jej uległ znacznemu rozszerzeniu w kierunku zbadania związku zjawiska KERRA z innymi zjawiskami; wyłonił się przy tym szereg trudności doświadczalnych, które należało pokonać, przy czym ujawnił się tu w pełni talent konstrukcyjny Zmarłego.

DZIEWULSKI opracował szczegółowo w tej pracy nowe dokładne metody pomiarów wchodzących w grę małych kątów skręcenia płaszczyzny polaryzacji, konstruując z pomocą prof. VOIGTA specjalny przyrząd służący do tego celu; uzyskał On szereg wartości stałych charakteryzujących zjawisko KERRA i zbadał ilościowo związki między zjawiskami KERRA i FARADAYA. Badania DZIEWULSKIEGO dotyczyły nietylko grubych warstw metali, ale i nalotów metalicznych. W związku z tym gruntownie opanował On technikę wytwarzania nalotów metalicznych w próżni, co poniekąd wpłynęło na dalszy kierunek Jego prac już w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu Stefana Batorego.

Po ukończeniu w roku 1911 doświadczalnej części pracy Wacław DZIEWULSKI w okresie opracowywania jej wyników wyjeżdża do Manchester, gdzie w roku akademickim 1911/12

pracuje w laboratorium RUTHERFORDA nad zjawiskiem ZEEMANA w wodorze; następnie powraca do Getyngi, gdzie w 1913 roku uzyskuje stopień doktorski na podstawie rozprawy p. t.: *Beitrag zur Kenntnis der Dispersion des magnetooptischen KERreffektes bei senkrechter Inzidenz.*

Praca doktorska ś. p. Wacława DZIEWULSKIEGO, świadcząca o gruntownym opanowaniu przezeń zarówno techniki doświadczalnej jak i umiejętności posługiwania się teorią, zwróciła na Niego uwagę profesora M. SMOLUCHOWSKIEGO, który w tym właśnie czasie objął katedrę fizyki doświadczalnej na Uniwersytecie Jagiellońskim. Na propozycję SMOLUCHOWSKIEGO, Wacław DZIEWULSKI jesienią 1913 roku obejmuje obowiązki asystenta Zakładu Fizycznego Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Wybuch wojny w 1914 roku zostaje Go w Warszawie i odcina od Krakowa. Atmosfera wojenna nie sprzyja naogół pracy naukowej: czynna natura Zmarłego skierowuje Go ku pracy niepodległościowej w organizacjach rzemieślniczo - robotniczych, z którymi zresztą jeszcze jako student Politechniki Warszawskiej miał bliższy kontakt. Nie zrywa jednak całkowicie z fizyką, poświęcając część swego czasu na pracę w dziedzinie promieniotwórczości w pracowni radiologicznej Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

Po zajęciu przez Niemców Warszawy ś. p. Wacław DZIEWULSKI we wrześniu 1915 r. przedostaje się do Piotrkowa i tam wstępuje do artylerii Legionów Polskich. Wysłany wkrótce na front pełni na wysuniętych placówkach funkcje obserwatora artylerii i bierze udział w latach 1915—1916 w walkach nad Styrem i Stochodem.

Na jesieni 1916 r. Wacław DZIEWULSKI znalazł się wraz z Legionami pod Baranowiczami, gdzie został Go moment odmowy złożenia przez Legiony przysięgi i ich likwidacji. DZIEWULSKI powraca w 1916 roku do Warszawy a w roku następnym zostaje przez profesora Józefa WIERUSZ-KOWALSKIEGO powołany na asystenta Zakładu Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Jednocześnie zostają Mu zlecone na tymże Uniwersytecie wykłady monograficzne z fizyki teoretycznej.

Jako asystent prowadzi ćwiczenia w pracowni dla zaawan-

sowanych. Na stanowisku tym pozostaje aż do września 1919 roku, do chwili powołania Go na zastępcę profesora fizyki doświadczalnej do organizującego się wskrzeszonego przez Marszałka Józefa PIŁSUDSKIEGO Uniwersytetu Stefana Batorego.

Na siedzibę Zakładu Fizycznego przeznaczona została część zdewastowanej przez Niemców dawnej średniej Szkoły Chemiczno-Technicznej; toteż pracę organizacyjną należało rozpocząć od podstaw, w niezmiernie trudnych warunkach, w mieście zniszczonym przez okupację i położonym w bliskości frontu bolszewickiego.

Zaledwie DZIEWULSKI zdołał zorganizować wykłady i ćwiczenia oraz zaopatrzyć zakład w najniezbędniejsze przyrządy, w lipcu 1920 roku zmuszony zostaje do częściowej ewakuacji Zakładu w związku ze zbliżaniem się frontu wojennego do Wilna. Po wywiezieniu cenniejszych przyrządów i umieszczeniu ich w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu Warszawskiego ś. p. Wacław DZIEWULSKI wstępuje w szeregi armii, w których przebywa do listopada 1920 roku. W grudniu 1920 roku powraca do Wilna, gdzie nanowo podejmuje przerwana pracę organizacyjno-dydaktyczną. W roku 1921 zostaje mianowany nadzwyczajnym profesorem Uniwersytetu Stefana Batorego.

Prace badawcze mogły być rozpoczęte dopiero w roku 1923 po ukończeniu organizacji zakładu. W początkowym okresie ś. p. Wacław DZIEWULSKI kładł główny nacisk na wykształcenie kadr młodych fizyków; toteż brał On bardzo żywy i czynny udział w ich pracy doświadczalnej poświęcając cały niemal swój czas na zaznajamianie ich z techniką pracy laboratoryjnej i z bieżącą literaturą opracowywanych zagadnień. W pierwszym okresie tematy prac dotyczyły głównie zagadnień związanych z mechanizmem parowania rtęci i świeceniem rtęci parującej. Owocem tych badań było kilka publikacji współpracowników i asystentów zmarłego profesora. Wszystkie niemal te prace winny by właściwie nosić i nazwisko profesora, gdyby nie wrodzona i przesadna może niechęć DZIEWULSKIEGO do wysuwania swej osoby i nazwiska.

Poczynając od r. 1927 DZIEWULSKI nawiązuje do swych prac prowadzonych u VOIGTA w Getyndze i rozpoczyna szeroko zakrojony cykl badań nad własnościami nalogów metalicznych. Interesują Go nie tylko własności optyczne tych nalogów w dzie-

dzinie widzialnej i nadfiolecie: zajmuje się On również strukturą krystaliczną, oporem elektrycznym, własnościami fotoelektrycznymi i magnetycznymi tych nalołów oraz wpływem gazów okludowanych na ich własności optyczne.

Badania te prowadzi ś. p. Wacław DZIEWULSKI ze swymi asystentami i magistrantami, dając im jako tematy prac różne nastroczające się szczególowe zagadnienia. Profesor DZIEWULSKI opracowuje całokształt materiałów pod względem teoretycznym, obmyśla i wypróbowuje metodykę wyznaczania stałych optycznych metali w niezbadanej dotychczas pod tym względem dziedzinie nadfioletu, planuje w tym celu konstrukcje przyrządów i doprowadza do ich realizacji. Na podkreślenie zasługuje również opracowanie przez Zmarłego we wszystkich szczegółach bardzo dogodnej metody wytwarzania zwierciadlanych nalołów metalicznych, pozwalającej na śledzenie zmian własności podczas tworzenia się lusterek.

W ciągu dziesięciu lat pracy zebrany został obfity materiał doświadczalny, częściowo tylko zawarty w pracach magisterskich, nie ogłoszony jednak dotychczas drukiem. Część tych wyników przedstawiona była na kilku ostatnich Zjazdach Fizyków Polskich. Ś. p. DZIEWULSKI zamierzał ogłosić drukiem odrazu całokształt wyników—obszerną pracę, zawierającą wielostronne oświetlenie zarówno teoretyczne jak i doświadczalne własności nalołów metalicznych. Pragnął On, by zawarte w pracy tej dane liczbowe były przed opublikowaniem wielokrotnie sprawdzone. Pragnienie to w dużej mierze wpływało z niezwykle rozwiniętego poczucia sumiennosci i odpowiedzialności za publikowane dane. Choroba i śmierć zastały ś. p. Wacława DZIEWULSKIEGO w okresie intensywnego przygotowywania dalszego rozszerzenia zakresu badań stałych optycznych nalołów metalicznych w niemal nietkniętą dotychczas dziedzinę podczerwieni.

W ciągu ostatnich dwóch lat poświęcał on dużo czasu i energii sprawie powstania i organizacji Instytutu Fizyczno-Technicznego, pełniąc z ramienia Komitetu Fizycznego przy Radzie Nauk Ścisłych i Stosowanych oraz Polskiego Towarzystwa Fizycznego obowiązki przewodniczącego Komisji Organizacyjnej. Ponadto ś. p. DZIEWULSKI brał w tym czasie czynny udział w pracy Komitetu Redakcyjnego *Acta Physica Polonica*.

Nietylko sprawy naukowe absorbowały DZIEWULSKIEGO; przez cały czas swego życia nie przestawał On żywo i serdecznie opiekować się młodzieżą, z którą się stykał, czy to starając się ułatwić jej naukę przez jaknajbardziej proste i gruntownie przemyślane pokazy, czy przez bardzo czynny współudział w opracowywaniu nowego wydania *Zasad Fizyki* WITKOWSKIEGO, czy wreszcie przez współpracę we wszystkich komisjach, niosących pomoc młodzieży akademickiej.

Dużo uwagi poświęcał również ś. p. DZIEWULSKI zagadnieniom pedagogicznym, związanym z nauczaniem fizyki w szkołach średnich i bardzo Mu na sercu leżała sprawa podniesienia poziomu tego nauczania. Toteż był on jednym z założycieli kwartalnika *Fizyka i Chemia w Szkole*, a w ostatnim roku zajął się gorliwie organizacją przy Uniwersytecie Stefana Batorego eksperymentalnego liceum.

Szczególnie bliską sercu Jego była praca wychowawcza nad młodzieżą w harcerstwie, której poświęcał bardzo wiele serca, czasu i nadwątlonych przez chorobę sił do ostatniej niemal chwili swego życia.

Poprzez wszystkie okresy życia Zmarłego przebijają zasadnicze cechy Jego charakteru: szlachetna bezinteresowna ofiarność, oraz surowość w ocenie samego siebie przy serdecznej wyrozumiałości dla innych. Jako przykład tej surowości przytoczyć można Jego wielokrotny kategoryczny sprzeciw wobec propozycji kolegów wysunięcia Jego kandydatury na profesora zwyczajnego.

Każdy kto się z Nim zetknął zachowa na zawsze w pamięci tę pełną niezwykłego osobistego uroku, serdecznej dobroci i prostoty postać.

Cześć pamięci nieodżałowanego Kolegi, oddanego nauce wybitnego i sumiennego badacza, szlachetnego idealisty i rzadkiej dobroci człowieka.

J. PATKOWSKI i S. SZCZENIOWSKI

Papers published by late Wenceslaus DZIEWULSKI and by his collaborators working under his direction

1. Beitrag zur Kenntnis der Dispersion des magnetooptischen KEREffektes bei senkrechter Inzidenz. *Phys. ZS.* **13**, 642 (1912).
2. Über den magnetischen KEREffekt bei äquatorialer Magnetisierung. *Phys. ZS.* **14**, 485 (1913).
3. Beitrag zur Kenntnis der Dispersion des magnetooptischen KEREffektes bei senkrechter Inzidenz. *Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde.* Leipzig (1914).
4. NIEWODNICZAŃSKI, H.: The fluorescence of mercury vapour, *Nature* **117**, 555 (1926).
5. NIEWODNICZAŃSKI, H.: The fluorescence of superheated mercury vapour, *Nature* **118**, 877 (1926).
6. NIEWODNICZAŃSKI, H.: On the fluorescence of mercury vapour, *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* **3**, 31 (1927).
7. NIEWODNICZAŃSKI, H.: Zur Kenntnis der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes, *ZS. für Phys.* **49**, 59 (1928).
8. CUKIERMAN A.: Über elektrokinetische Erscheinungen in flüssiger Kohlensäure. *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* **5**, 1 (1930).
9. de WALDEN S.: Zur Kenntnis der Tribolumineszenz im Quecksilberdampf. *Acta Phys. Pol.* **1**, 223 (1932).

Zur Berechnung von Kernabständen, Trennungsenergien und Atomrefraktion

W sprawie obliczania odległości jąder atomowych i energii ich rozłączania oraz refrakcji atomowej

Von E. L. LEDERER, Hamburg

(Eingegangen am 23. Juni 1938)

Die vor kurzem an anderer Stelle mitgeteilten Formeln:

$$\frac{r_m - r_A}{r_A} = \frac{1}{1 + 2^{m-1}}, \quad \text{bzw.} \quad E_{1,2} = 2q_D \cdot \frac{r_{m_1} - r_{m_2}}{r_A},$$

in welchen r_m den Kernabstand bei der m -fachen Bindung, r_A den Atomradius, q_D die Trennungsarbeit von der einfachen Bindung bis in den Damp fzustand und $E_{1,2}$ die Trennungsarbeit von der Bindung m_1 bis zur Bindung m_2 bedeuten, haben sich ziemlich innerhalb der Fehlergrenzen bei allen der Messung bisher unterworfenen Individuen bewährt, sofern es sich um nicht angeregte oder ionisierte Atome handelt und kein Einfluss benachbarter Gruppen vorherrscht. Der Atomradius ist hierbei definiert als jene Entfernung, bis auf welche ein anderer Kern mit seinem Mittelpunkt bei einer (fiktiven) unendlichfachen Bindung gebracht werden könnte. Für die Kernabstände von Ionen im Kristallgitter, z. B. bei Halogeniden, einigen Oxyden u. s. w., erhält man richtige Werte, wenn als Bindung die Grenze zwischen chemischer und physikalischer Beeinflussung ($m = 0$) angenommen wird. Weiter gelingt es in einfachen Fällen Aussagen über die Konstitution unpolarer Verbindungen oder deren Stabilität zu machen, sowie einen einfachen Zusammenhang zwischen den Kernabständen und den Atomrefraktionen (nach EISENLOHR-AUWERS) und im Zusammenhang damit mit der sogenannten ABBESchen Zahl anzugeben.

Vor einiger Zeit wurden in einer vorläufigen Mitteilung (4) zwei Formeln angegeben, welche es gestatten, aus den Atomradien die Kernabstände bei beliebigfacher Bindung und andererseits aus diesen und der Verdampfungswärme die Trennungsenergien zu berechnen. Diese Formeln lauten:

$$\frac{r_m - r_A}{r_A} = \frac{1}{1 + 2^{m-1}} \quad (1)$$

und

$$E_{1,2} = 2q_D \cdot \frac{r_{m_1} - r_{m_2}}{r_A} \quad (2)$$

Hierin bedeuten: r_A den Atomradius, r_m den Kernabstand bei der m -fachen Bindung, q_D die Trennungsarbeit von der einfachen Bindung bis in den Dampfzustand, $E_{1,2}$ die Trennungsarbeit von der m_1 -fachen bis zur m_2 -fachen Bindung. Der Atomradius r_A ist dabei definiert als jene Entfernung, bis auf welche die Kernmittelpunkte zweier (gleichartiger) Atome höchstens, d. h. bei einer (fiktiven) unendlichfachen Bindung, gebracht werden könnten. Nullfache Bindung bedeutet die Grenzlage zwischen der physikalischen und chemischen Bindung, also die kleinste Entfernung, auf welche die Kernmittelpunkte gebracht werden können, ohne dass bereits chemische Bindung stattfindet.

Aus (1) ergibt sich daher:

$$\begin{aligned} r_0 &= 1,667 \cdot r_A; & r_1 &= 1,500 \cdot r_A; & r_{1\frac{1}{2}} &= 1,4135 \cdot r_A; & r_2 &= 1,333 \cdot r_A; \\ r_3 &= 1,200 \cdot r_A; & r_4 &= 1,111 \cdot r_A; & r_5 &= 1,059 \cdot r_A; & r_6 &= 1,030 \cdot r_A. \end{aligned}$$

Bei der Anwendung der Formeln ist zunächst stillschweigend vorausgesetzt, dass die Atome nicht angeregt oder ionisiert sind und dass benachbarte Gruppen keinen Einfluss auf den Kernabstand ausüben. In beiden Richtungen werden daher die Formeln noch auszubauen sein; die Möglichkeiten hierfür werden weiter unten erörtert.

Handelt es sich um zwei verschiedenartige Atome, deren entsprechende Grössen durch einen bzw. zwei Striche gekennzeichnet sein sollen, so können unter den eben erwähnten Voraussetzungen die Kernabstände als additiv angesehen werden; dann ist

$$r_m = \frac{r'_m + r''_m}{2} \quad (3)$$

Eine zahlenmässige Berechnung von Kernabständen bzw. Trennungsenergien für gleichartige Atome ist nun in folgender Weise möglich: entweder es sind die Atomradien und q_D bekannt; oder es ist q_D und die Trennungsenergie von einer beliebigfachen Bindung bis zur einfachen bekannt; oder aber man kennt den Kernabstand und die Trennungsenergie bei einer bestimmten Bindungsart. In allen drei Fällen lässt sich dann jede andere gewünschte Grösse berechnen und so — an Hand von experimen-

Tabelle 1

Experimentelle und berechnete Atomradien r_A in Å und Trennungsenergien q_D in Kcal./Mol

Atom	exp.	r_A		q_D ber.
		exp.	ber. aus Bindung	
H	0,53	0,50	H—H	216
Li	1,68	1,73	Li—Li	—
Na		2,05	Na—Na	37
K		2,46	K—K	25
Rb		2,61	Rb—J	
Cs		2,81	Sc. F	
Cu		1,46	Cu—H	
Ag		1,615	Ag—H	
Au		1,53	Au—H	
Be		1,29	Be—H	
Mg		1,61	Mg=O	
Ca		2,18	Ca—H	
Sr		2,37	Sr—H	
Ba		2,49	Ba—H	
Zn		1,71	Zn—H	
Cd		1,845	Cd—H	
Hg		1,72	Hg—Hg	
Sc		1,74	Sc—N	
B	1,16	1,07	B—N	
Al		1,69	Al—H	
Tl		2,60	Tl. J	
Ti		1,75	Ti. C	
Zr		1,84	Zr—C	
C	1,03	1,015	C—C	150
Si		1,54	Si—Si	
Ge		1,62	Ge—Ge	
Sn		1,79	Sn—Sn	
Pb		2,31	Pb. S	
V		1,565	V. C	
Nb		1,625	Nb. C	
Ta		1,69	Ta. C	
N	0,95	0,925	C=N	158
P		1,565	P—H	
As		1,86	As—H	
Sb		1,90	Sn. Sb	
Bi		1,905	Bi—H	245
O	0,88	0,91	O=O	127
S	1,34	1,25	C=S	
Se		1,95	Mg—Se	
Te		2,045	Sr—Te	
Mn		1,75	Mn. O	
F		0,85	C—F	
Cl	1,35	1,32	Si—Cl	121
Br	1,47	1,52	Br—Cl	96
J	1,61	1,775	J—Cl	75
Fe		1,66	Fe. O	
Co		1,65	Co. O	
Ni		1,60	Ni. O	

tell bekannten Grössen—die Formel (1) bzw. (2) prüfen. Zum ersten Weg ist zu sagen, dass die Atomradien weit weniger sicher zu ermitteln sind als die Kernabstände und auch ihre Definition seitens der verschiedenen Theoretiker und Beobachter nicht immer die gleiche ist. Im zweiten Fall macht sich die Unsicherheit in der Messung der Energiegrössen störend bemerkbar, zumal es sich um Ermittlungen aus Differenzen von Grössen handelt, von denen jede mit einem Fehler behaftet sein kann. Es wurde daher der dritte Berechnungsweg eingeschlagen und dabei — ausser den, bei der einfachen Bindung in der Regel recht genau bekannten, Kernabständen — die, womöglich thermisch ermittelten, Trennungsarbeiten von der einfachen Bindung bis in den Dampfzustand herangezogen. Sind aber die Kernabstände für ein bestimmtes Atom festgestellt, so kann man aus ihnen und denjenigen, welche für eine Verbindung mit einem anderen Atom ermittelt sind, alle Grössen für das letztere errechnen.

In der Tabelle 1 sind die Atomradien r_A in Å und die Trennungsenergien q_D in *Kcal./Mol* angegeben, welche bisher an Hand der in den bekannten Hilfswerken (3) vorfindlichen Daten berechnet werden konnten; dabei ist jeweils zuerst die experimentell ermittelte Konstante — soweit sie bekannt ist—angeführt, dann die nach den obigen Formeln berechnete, bei den Kernabständen auch die Bindung, aus welcher sie gewonnen wurde.

In den folgenden Tabellen, in welchen zur Prüfung der Formeln die experimentellen Werte den berechneten gegenübergestellt werden, sind naturgemäss jene Bindungen, aus welchen die Atomradien errechnet wurden, nicht mit aufgenommen. In der Tabelle 2 finden sich die mit Hilfe der Formel (1) und der in Tabelle 1 angegebenen Werten berechneten Kernabstände bei unpolarer (oder nur schwach polarer) Bindung gleichartiger und ungleichartiger Atome, gegebenfalls bei verschiedenfacher Bindung.

Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten in der Tabelle 2 ist sehr zufriedenstellend; nur zwei (mit einem! versehene) Werte zeigen starke Abweichung; da in beiden Fällen die experimentellen Werte sich stark von jenen ähnlicher Verbindungen unterscheiden, wäre ihre Überprüfung wohl lohnend. Interessant ist, dass man bei der aromatischen C—C-Bindung (hier durch — gekennzeichnet) zum richtigen Wert gelangt, wenn man eine anderthalbfache Bindung annimmt, was ja auch mit den sonstigen Erfahrungen durchaus im Einklang steht. Ebenso ergibt sich für $m = 1^{1/3}$, da $r_{1,333} = 1,443 \cdot r_A$ ist, für die Entfernung der Mittelpunkte von Kohlenstoffatomen im Graphit der Wert $1,464 \text{ Å}$, in Übereinstimmung mit der üblichen Annahme, dass im Graphitgitter auf je drei Kohlenstoffatome eine Doppelbindung entfällt (7). Wenn man den bisher für Biphenyle gefundenen Wert für den Abstand zweier C-Atome im konjugierten offenen System, $1,48 \text{ Å}$, als richtig annehmen darf, würde sich für diese Bindung der Wert $m = 1^{1/4}$ ergeben,

Tabelle 2

Kernabstände in Å bei unpolarer Bindung

Atom u. Bindung	r		Atom u. Bindung	r	
	exp.	ber.		exp.	ber.
$H\equiv C$	1,31–1,35	1,355	$C-O$	1,43	1,44
$C=C$	1,22	1,22	$C=O$	1,25	1,285
$(C-C)$	1,42	1,435	$C\equiv O$	1,13	1,155
$N\equiv N_{\text{arom}}$	1,10–1,14	1,11	$Si=O$	1,51	1,63
$S-S$	—	1,875	$B=O$	1,20	1,19
$S=S$	1,60	1,67	$S O$	1,49	1,44
$C-H$	1,12	1,135	$N=O$	} 1,15	1,22
$Si-H$	1,53	1,53	$N\equiv O$		1,10
$N-H$	1,08	1,07	$P=O$	} 1,46	1,54
$S-H$	1,35	1,31	$P\equiv O$		1,40
$Li-H$	1,60	1,68	$Ca\equiv O$	1,74	1,74
$Na-H$	1,88	1,91	$Sr\equiv O$	1,82	1,82
$K-H$	2,24	2,22	$Ba\equiv O$	1,79	1,89
$Mg-H$	1,13	1,58 !	$Be=O$	1,33	1,32
$Hg-H$	1,73	1,67	$Al\equiv O$	1,61	1,56
$B-H$	1,23	1,17	$Ti=O$	} 1,62	1,77
$Ni-H$	1,48	1,575	$Ti\equiv O$		1,60
$Si-F$	2,26	1,79 !	$Pb\equiv O$	1,92	1,93
$C-Cl$	1,80–1,86	1,75	$C-S$	1,64	1,69
$Ti-Cl$	2,3	2,30	$C\equiv S$	1,39	1,36
$Sn-Cl$	2,3	2,33	$Cd=Se$	2,62	2,53
$C-Br$	1,94–2,03	1,90	$Zn=Se$	2,45	2,44
$Hg-Br$	2,38	2,43	$Ca-Te$	3,17	3,18
$C-J$	2,12–2,28	2,09	$Ba-Te$	3,49	3,40
$Hg-J$	2,55	2,62	$Pb-Te$	3,22	3,27
$Ge-J$	2,57	2,55	$C-N$	1,48	1,455
$Sn-J$	2,65	2,67	$C-N$	1,33	1,29
$C-Si$	1,89	2,92	$Si=N$	} 1,57	1,64
$C\equiv P$	1,56	1,55	$Si\equiv N$		1,48
			$P=N$	1,49	1,495

da $r_{1,25} = 1,457 \cdot r_A$ ist. Schlüsse hieraus über die freie Drehbarkeit bei orthosubstituierten Biphenylen sollen weiter unten gezogen werden (2).

Zur Erleichterung bei Berechnungen sei hier in einer kleinen Übersicht die Entfernung der Atommittelpunkte in Å bei verschiedenen, zwischen der einfachen und doppelten liegenden, Bindungen für $C..C$ und $C..O$ angegeben.

$m =$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{3}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{2}{3}$	$1\frac{3}{4}$	2
$C..C$	1,525	1,478	1,464	1,435	1,406	1,394	1,355
$C..O$	1,443	1,402	1,389	1,360	1,333	1,321	1,285

Aus diesen Zahlen und den Literaturdaten könnte der Schluss gezogen werden, dass z. B. bei der Carboxylgruppe für die „echten“ Carbon-säuren die Bindung zwischen *C*- und *O*-Atomen gleich, nämlich $1\frac{1}{2}$ -fach, zwischen *O* und *H* $1\frac{1}{2}$ -fach ist, woraus sich für *C* und *H* die nullfache Bindung ergibt, entsprechend der leichten Abdissoziierung des *H*. Für die „Pseudo“-form würden sich zwischen *C* und *O* verschiedene Bindungen ergeben, nämlich für das eine die $1\frac{1}{3}$ -, für das andere die $1\frac{2}{3}$ -fache.

Bei den Sauerstoffbindungen von *N*, *P*, und *Ti* sind bei der Berechnung jeweils die Werte für zwei verschiedenfache Bindungen angeführt; merkwürdigerweise liegen die experimentellen Werte jedesmal ziemlich genau in der Mitte, nur beim letztgenannten scheint die stärkere Bindung vorzuliegen. Man muss daher—angesichts der sonst so guten Übereinstimmung—schliessen, dass entweder tatsächlich beide Bindungsarten im Experiment vorlagen und die Werte gemittelt wurden, was aus den Literaturstellen nicht mit Sicherheit zu erkennen ist, oder dass die niedrigere Bindungsstufe vorliegt, die Substanzen aber genügend stark polar sind, um eine Beeinflussung des Kernabstandes zu erfahren. Das Gleiche gilt für die Bindung von *Si* an *N*. Ebenso wird man wohl bei den Erdalkalioxyden annehmen müssen, dass in Wirklichkeit keine vierfache Bindung vorhanden ist, sondern der Kernabstand der zweifachen durch Polarität verkleinert ist.

Noch deutlicher wird dies bei den in der Tabelle 3 aufgenommenen stärker polaren Verbindungen, von denen wiederum jeweils zwei Bindungsstufen berechnet wurden, um ein Mass für die Stärke der Polarität zu gewinnen; man sieht ohne weiteres, besonders am Beispiel der Halogenwasserstoffsäuren, wie beim Aufsteigen in der Spalte des periodischen Systems die Polarität abnimmt.

Tabelle 3
Kernabstände in Å bei polaren Verbindungen

Atom u. Bindung	<i>r</i>		Atom u. Bindung	<i>r</i>	
	exp.	ber.		exp.	ber.
<i>H-F</i>	} 0,86	1,015	<i>H-Cl</i>	} 1,27	1,366
<i>H=F</i>		0,90	<i>H=Cl</i>		1,215
<i>Mg-F</i>	} 1,75	1,84	<i>H-Br</i>	} 1,41	1,515
<i>Mg=F</i>		1,64	<i>H=Br</i>		1,345
<i>Ca-F</i>	} 1,98	2,27	<i>H-J</i>	} 1,62	1,71
<i>Ca=F</i>		2,02	<i>H=J</i>		1,52
<i>Be-F</i>	} 1,36	1,60	<i>H-O</i>	} 0,96	1,06
<i>Be=F</i>		1,43	<i>H=O</i>		0,94
<i>As-F</i>	} 1,65	2,04			
<i>As=F</i>		1,63			

Macht man sich auf Grund der Formeln ein mechanisches Modell für die Erscheinungen, welche beim Atomzusammenstoss zur chemischen Bindung führen, so kommt dies auf eine Art „elastischer Elektronenwolke“ hinaus, die sich einbeulen (deformieren) lässt. Aus dem weiter unten über die Trennungsenergien Gesagten lässt sich auch die „Energieschwelle“ abschätzen, welche beim Übergang von der physikalischen zur chemischen Bindung überwunden werden muss. Zugleich kann man sich durch geometrische Zeichnungen oder Berechnung über einige interessante Fälle bei der Bindung gleichartiger oder ungleichartiger Atome klar werden, von denen—am Beispiel des C-Atoms—zwei herausgegriffen werden sollen.

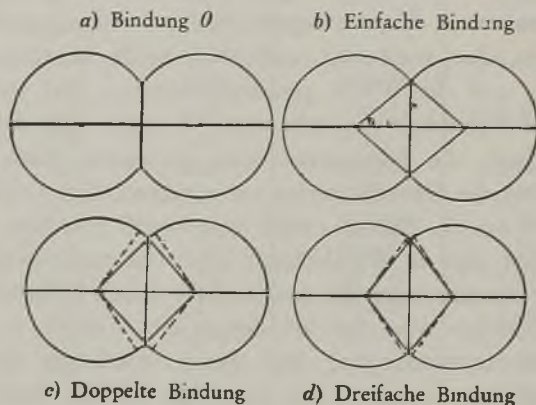


FIG. 1.

Die erste, an Hand der Figuren 1a bis 1d zu lösende Frage, ist die, wie gross bei zwei gleichartigen vierwertigen Atomen der Kegelöffnungswinkel ist, der vom Kernmittelpunkt zum Berührungskreis der (eingebeulten) Atomkugeln geht. Bezeichnet man die Kegelhöhe mit h , den Radius des Berührungskreises mit p , so ist bei der einfachen Bindung $h = \frac{3}{4} \cdot r_A$, bei der zweifachen $h = \frac{2}{8} \cdot r_A$, bei der dreifachen $h = \frac{3}{6} \cdot r_A$ und daher, da der \sin des entsprechenden halben Kegelwinkels p/r_A ist, ergeben sich für die Kegelöffnungswinkel in der obigen Reihenfolge die Werte (rund) 83° , bzw. 96° , bzw. $106,5^\circ$. Sie liegen also erheblich unter dem Tetraederwinkel, der in den Figuren vergleichshalber gestrichelt eingezeichnet ist. Verlangt man daher, dass z. B. bei der Doppelbindung zweier C-Atome die Valenzrichtungen am Berührungskreis zusammenstossen sollen, so wäre eine Verbiegung des Tetraederwinkels um $13,5^\circ$ notwendig. Hier ergibt sich die Möglichkeit, nach der man schon lange sucht, die notwendige Energie für die Verbiegung dieses Winkels abzuschätzen. Aus den Grössen der Trennungsenergien für die verschiedenen Kohlenstoffbindungen (vgl.

Tabelle 4) würde sich bei einer Verbiegung von $13,5^{\circ}$ in der Ebene eine Energie von etwa 20 Kcal./Mol ergeben.

Die zweite Frage ist die, bei welchem Verhältnis der Atomradien r_A und r_B zweier Atomarten A und B , von denen A vierwertig, B einwertig sein soll, eine gegenseitige Störung (Einbeulung) der Atome B beginnt, wenn alle vier Valenzen von A durch B besetzt werden. Das Problem kommt geometrisch auf das Folgende hinaus: vier einander berührende Kugeln bilden mit ihren Mittelpunkten ein Tetraeder von der Kantenlänge $2r_B$, die Mittelpunkte liegen auf einer Kugel, deren Radius gleich dem Kernabstand ist, welcher aber bei der einfachen Bindung die Grösse $\frac{3}{4}(r_A + r_B)$ besitzt. Die Rechnung ergibt dann für das Atomradienverhältnis: $r_B : r_A = 1,58$. Das würde bedeuten, dass alle einwertigen Atome mit einem Radius grösser als $1,6$ keine Kohlenstoffverbindungen geben können, ohne sich gegenseitig zu stören. Von allen in Betracht kommenden Atomen trifft dies nur für das J -Atom zu. Dagegen würde es auch bei diesem noch nicht zu einer Annäherung der J -Kernmittelpunkte bis auf die Distanz der Bindung 0 (des Beginns der gegenseitigen chemischen Einwirkung) kommen, für welche ein Atomradienverhältnis von $r_B : r_A = 2,76$ notwendig wäre. Beim CJ_4 wäre der Abstand der Kernmittelpunkte der Jodatome von einander immer noch $1,923 \cdot r_B$ und erst bei einem solchen von $1,667 \cdot r_B$ begänne eben die chemische Einwirkung. Immerhin stören einander die Jodatome bereits so weit, dass CJ_4 nur wenig beständig sein kann.*

Eine weitere Frage von grossem Interesse ist die, bei welchen Atomradiengrössen noch eine freie Drehbarkeit, z. B. ein Durchschwingen durch die komplanare Lagerung, beispielsweise bei Biphenylen, möglich ist. Unter Zugrundelegung der in der zitierten Literaturstelle (2) angegebenen Werte lässt sich nun auf einfache Weise berechnen, dass bei gleichgrossen ortho-Substituenten eine Behinderung bereits für $r_A = 0,886$ eintritt, wenn eine Einbeulung bis auf $m=0$ gestattet ist; darnach kämen als freidrehbar nur H - und F -Atome in Betracht. Lässt man (was weniger befriedigend ist), Einbeulungen bis $m=1$ zu, so ergibt sich $r_A = 0,951$, so dass ausser den genannten Substituenten auch noch O - und N -Atome auftreten könnten. Indessen ist bei diesen Berechnungen die stillschweigende Voraussetzung gemacht, dass die Valenzrichtung der C -Atome (Tetraederwinkel) starr ist. Sieht man hiervon ab, was sich durchaus vertreten

* Die Zahlen, welche in (4) angegeben sind, sind leider mit einem Rechenfehler behaftet; im ganzen ändert sich jedoch, wie man durch einen Vergleich sieht, kaum etwas an den dort gezogenen Schlüssen.

lässt, so gelangt man schon unter der Annahme der Behinderung bei der Einbeulung $m=0$ zu Werten, die in der Nähe von 1 liegen und daher allen Substituenten das Durchschwingen durch die komplanare Lage gestatten, die kleiner als das C-Atom sind, was mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht. Auch hier scheint wieder ein Weg zur Berechnung der Verbiegungsenergie der Valenzwinkel vorzuliegen.

Für verschiedene Substituenten in ortho-Stellung ist die Berechnung nur durchführbar, wenn der eine bekannt ist. Ist z. B. dieser ein H-Atom, so ergibt sich für die Behinderung bei $m=0$ für den anderen die Grösse $r_A = 1,35$, bei $m=1$ jedoch 1,53. Dies würde heissen, dass im ersten Fall schon eine Bromsubstitution hinderlich wäre, im zweiten Fall erst eine Jodsubstitution; experimentell ist die letztere erwiesen, es kommt also auch hier offenbar eine Tetraederwinkel-Verbiegung in Frage. Für F-Atome ergeben sich für den anderen Substituenten unter den beiden Annahmen die Werte 0,89 bzw. 1,02, wobei wiederum der zweite mit den experimentell bekannten Fällen verträglich ist. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass eine Tetraederwinkel-Verbiegung beim H-Atom um etwa 5° ausreichen würde, um die experimentellen Tatsachen unter der Annahme richtig zu erklären, dass die Behinderung für eine grössere Einbeulung, als die bei $m=0$ geltende, eintritt.

Für die Substituenten O, N und C sind in der gleichen Reihenfolge die entsprechenden r_A -Werte des zweiten Substituenten bei $m=0$: 0,86 bzw. 0,83 bzw. 0,75, bei $m=1$: 0,99 bzw. 0,96 bzw. 0,89.

Wie die Tabelle 1 zeigt, ist q_D bisher nur für einige wenige Elemente bekannt bzw. berechenbar; die Trennungsenergien E sind als Differenzen zu berechnen u. zw. ist nach Formel (2);

$$E_{1,0} = 1/3 \cdot q_D; \quad E_{1^{1/2},1} = 0,172 \cdot q_D; \quad E_{2,1} = 1/3 \cdot q_D; \quad E_{3,2} = 4/15 \cdot q_D;$$

$$E_{4,3} = 8/45 \cdot q_D \text{ u. s. f.}$$

Um die absoluten Grössen der Trennungsenergien zu erhalten, muss daher noch eine Annahme über die Grösse der Energieschwelle gemacht werden, welche bei der Bindung O zu überspringen ist; da diese beim Kohlenstoff 14% von q_D beträgt, wurde sie auch für die anderen Elemente in der gleichen prozentualen Grösse angenommen.

In der Tabelle 4 sind die so berechneten Trennungsenergien für unpolare bzw. schwach polare Bindungen den experimentellen Werten, soweit solche bekannt sind, entgegengestellt. Bei ungleichartigen Atomen ist wiederum Additivität der Trennungsenergien als streng gültig angenommen. Auch hier gibt die Annahme einer anderthalbfachen Bindung zwischen den aromatischen Kohlenstoffatomen die richtigen Werte. Hier wird sich übrigens der Einfluss benachbarter Gruppen wahrscheinlich noch stärker bemerkbar machen, als bei der Berechnung der Kernabstände.

Tabelle 4

Trennungsenergien E in $Kcal./Mol$ unpolarer Bindungen

Atom u. Bindung	E		Atom u. Bindung	E	
	exp.	ber.		exp.	ber.
$C-C$	71	71	$C-H$	97 ± 5	87
$C=C$	125	121	$Car-H$	117 ± 6	100
$C \equiv C$	166	161	$C-O$	92	94
$C \equiv C$	—	188	$C=O$	188	160
$(C-C)$ arom	96	97	$C \equiv O$	203	213
$Car-Cal$	80	84	$C \equiv O$	250	247
$H-H$	102,5	102,5	$Car-O$	109	107
$O-O$	116	116	$C-N$	70	73
$O=O$	—	198	$C=N$	—	124
$O \equiv O$	—	263	$C \equiv N$	212(?)	165
$O \equiv O$	—	307	$Car-N$	85	86
$S-S$	—	60	$C-S$	—	65,5
$S=S$	102	102	$C=S$	—	111,5
$S \equiv S$	—	136	$N-H$	98	89
$S \equiv S$	—	158,5	$N-O$	121	96
$N-N$	—	75	$N=O$	164	163
$N=N$	—	127	$N \equiv O$	—	216
$N \equiv N$	169	169	$S-O$	116,5	88!
$Cl-Cl$	56,9—58,5	57	$S=O$	149	150
$Br-Br$	45,2—46,2	45	$Li-H$	$58,5 \pm 5$	63
$J-J$	34,5—35,2	35,4			
$Li-Li$	—	24			
$Na-Na$	—	17,5			
$K-K$	—	12			

Tabelle 5

Trennungsenergien E in $Kcal./Mol$ bei polarer Bindung

Atom u. Bindung	E		Atom u. Bindung	E	
	exp.	ber.		exp.	ber.
$O-H$	100	109	$Na-Cl$	97,6	37
$H-Cl$	101,5	80	$Na-Br$	$86,8 \pm 0,8$	31,5
$H-Br$	—	74	$Na-J$	$71,5 \pm 0,8$	26,5
$H-J$	66	69	$K-Cl$	$100,7 \pm 0,7$	34,5
$Li-J$	$81,3 \pm 6$	30	$K-Br$	90,4	28,5
			$K-J$	76,1	23,5

Bei den polaren Bindungen in der Tabelle 5 sieht man den Einfluss der Polarität bedeutend ausgeprägter, als es bei den Kernabständen der

Fall war; man könnte daran denken, die Differenzen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten als Ionendissoziationsarbeit zu deuten. Nur $O-H$ macht eine Ausnahme, indem bei ihm der Unterschied in der entgegengesetzten Richtung liegt, als zu erwarten war und auch beim $H-J$ macht sich keine Polarität mehr bemerkbar.

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten—insbesondere bei den Kernabständen—lässt die Ermittlung von Konstitutionen solcher Moleküle auf rechnerischem Wege zu, bei denen der Aufbau strittig ist. Als erstes Beispiel sei N_2O gewählt, von dem sichergestellt ist, dass es Stabform besitzt, so dass die Gesamtlänge (Entfernung der von einander weitest entfernten Kernmittelpunkte) gleich der Summe der einzelnen Kernabstände ist. Es beträgt nun bei diesem:

	experimentell	berechnet bei der Konstitution		
		$N \equiv N = O$	$N = O = N$	$N \equiv O \equiv N$
die Gesamtlänge	2,30—2,38	2,33	2,44	2,20
die Trennungsenergie	165	166	163	216

Man sieht, dass also nur die Konstitutionsformel $N \equiv N = O$ in Betracht kommen kann. Ähnlich gelten für CO_2 folgende Werte:

	experimentell	berechnet bei der Konstitution	
		$C \equiv O = O$	$O = C = O$
Gesamtlänge	2,10—2,40	2,28	2,57
Trennungsenergie	203	223	160

so dass man sich für die Formel $C \equiv O = O$ entscheiden müsste.

Bekanntlich sind die Kernabstände von Ionen im Kristallgitter grösser als im Molekülverband; es war daher interessant zu untersuchen, wie sich die bekannten Gitterabstände bei Anwendung der Formel (1) ausdrücken liessen. Da zeigte sich nun, dass man zu den richtigen Werten gelangt, wenn man annimmt, dass die Ionen auf die Entfernung der Grenze zwischen physikalischer und chemischer Bindung ($m = 0$) rücken. Besonders gilt dies mit grosser Genauigkeit für die im B_1 -Typ ($NaCl$ -Gitter) kristallisierenden Substanzen, wie die Tabelle 6 zeigt. Symbolisch ist die Bindung $m = 0$ durch einen Punkt zwischen den Atomsymbolen dargestellt.

Welches der Grund für die—sehr kleine—Zahl von Abweichungen ist, lässt sich noch nicht angeben; bei den Ag -Salzen könnte man denken, dass der aus dem Hydrid berechnete Atomradius zu klein ist, indessen zeigt wieder die Übereinstimmung beim $Ag.J$ im Verein mit der Tatsache, dass dessen Gitterdistanz experimentell merkwürdigerweise sogar kleiner gefunden wurde, als die des Bromids, dass wohl die Befunde beim Fluorid, Chlorid und Bromid der Überprüfung bedürfen.

Ein weiteres, höchst interessantes, Problem bestand darin, einen—zunächst allerdings nur empirischen—Zusammenhang zwischen den Kernab-

Tabelle 6

Kernabstände im Kristallgitter in Å, berechnet für $m = 0$

Bindung	r		Bindung	r	
	exp.	ber.		exp.	ber.
<i>Li.F</i>	2,01	2,15	<i>Cd.O</i>	2,35	2,30
<i>Li.Cl</i>	2,57	2,58	<i>Mg.S</i>	2,60	2,39 !
<i>Li.Br</i>	2,75	2,75	<i>Ca.S</i>	2,84	2,86
<i>Li.J</i>	3,00	2,97	<i>Sr.S</i>	3,00	3,02
<i>Na.F</i>	2,31	2,43	<i>Ba.S</i>	3,18	3,12
<i>Na.Cl</i>	2,81	2,81	<i>Pb.S</i>	2,97	2,97
<i>Na.Br</i>	2,98	2,98	<i>Mn.S</i>	2,61	2,50
<i>Na.J</i>	3,23	3,20	<i>Ti.O</i>	2,12	2,12
<i>K.F</i>	2,67	2,76	<i>Sn.Te</i>	3,14	3,19
<i>K.Cl</i>	3,14	3,15	<i>Ti.N</i>	2,20	2,23
<i>K.Br</i>	3,29	3,31	<i>Zr.N</i>	2,32	2,31
<i>K.J</i>	3,62	3,53	<i>V.N</i>	2,14	2,07
<i>Rb.F</i>	2,82	2,88	<i>Nb.N</i>	2,21	2,12
<i>Rb.Cl</i>	3,27	3,27	<i>Tl.Cl</i>	3,33	3,27
<i>Rb.Br</i>	3,43	3,44	<i>Tl.Br</i>	3,42	3,43
<i>Rb.J</i>	3,66	3,65	<i>Tl.J</i>	3,64	3,64
<i>Cs.F</i>	3,00	3,05	<i>Cs.Cl</i>	3,55	3,45
<i>Ag.F</i>	2,46	2,06 !	<i>Cs.Br</i>	3,71	3,61
<i>Ag.Cl</i>	2,77	2,45 !	<i>Cs.J</i>	3,95	3,82
<i>Ag.Br</i>	2,88	2,62 !			
<i>Ag.J</i>	2,81	2,82			
<i>Cu.Cl</i>	2,34	2,31			
<i>Cu.Br</i>	2,46	2,48			
<i>Cu.J</i>	2,62	2,61			

ständen und den Atomrefraktionen bzw. Atomdispersionen zu suchen. Hier wurde nun ein solcher von der folgenden Form gefunden:

$$A_m = A_0 + \frac{\alpha \cdot m}{1 + 2^{m-1}} \cdot \frac{r_0 - r_m}{r_A}, \quad (4)$$

worin ausser den bereits früher angegebenen Bedeutungen A_m die Atomrefraktion bei der m -fachen Bindung und α eine Konstante von bisher nicht deutbarer physikalischer Bedeutung ist. A_0 , die dem Atom selbst zukommende Refraktion, sowie auch α sind Funktionen der Lichtwellenlänge λ , die sich innerhalb des in Betracht kommenden Wellenbereichs in erster Annäherung darstellen lassen durch:

$$A_0 = \alpha + \beta \cdot \lambda \quad \text{und} \quad \alpha = \gamma + \frac{\delta}{\lambda}. \quad (5)$$

Am eingehendsten wurden die Elemente *C, O, H* untersucht, für welche die Atomrefraktionen nach EISENLOHR und AUWERS am sichersten bekannt sind. Für den Kohlenstoff gelten die Grössen:

$$A_0 = 1,192 + 0,317 \cdot \lambda \text{ und } a = 9,22 + \frac{1,925}{\lambda}, \text{ wenn } \lambda \text{ in } \mu \text{ gemessen}$$

wird. Die Tabelle 7 zeigt die gute Übereinstimmung der mit diesen Werten und der Formel (4) berechneten Atomrefraktionen in Gegenüberstellung zu den bekannten Werten von EISENLOHR-AUWERS.

Tabelle 7
Atomrefraktionen für *C*

Wellenlänge in μ Linienbezeichnung	0,656 <i>C</i>		0,589 <i>D</i>		0,486 <i>F</i>		0,434 <i>G</i>	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
A_0	—	1,400	—	1,379	—	1,346	—	1,330
A_1	2,413	2,412	2,418	2,419	2,438	2,445	2,466	2,468
$A_{11/2}$	—	3,300	—	3,334	—	3,408	—	3,470
A_2	4,099	4,100	4,151	4,156	4,262	4,274	4,359	4,365
A_3	4,781	4,803	4,816	4,879	4,944	5,036	5,004	5,155

In den meisten Fällen beträgt der Unterschied nur wenige Promille, nur bei der dreifachen Bindung, deren Werte aber auch die am wenigsten sicheren sind, geht er gelegentlich bis zu 3^o/₁₀. Die „Inkrementen“ für eine bestimmte Bindung sind natürlich aus der Differenz $A_m - A_1$ zu errechnen. Auch hier geben wieder die Grössen, welche man für die aromatische *C-C*-Bindung bei der Annahme von $m = 1,5$ erhält, die richtigen Werte.

In ähnlich guter Weise gelten in der Formel (4) für den Sauerstoff folgende Konstanten:

$$A_0 = 1,060 + 0,095 \cdot \lambda \text{ und } a = 3,978 + \frac{0,539}{\lambda}.$$

Hierbei gilt für ein *O*-Atom von der Bindung $-C=O$ (Carbonylsauerstoff) $m = 2$, bei $-C-O-$ (Hydroxylsauerstoff) $m = 1$; wenn dagegen der Sauerstoff in der Brückenbindung $-C-O-C-$ (Äthersauerstoff) vorhanden ist, tritt bereits eine Beeinflussung von Nachbaratomen auf, die sich wie eine Kernabstandsverminderung auswirkt, d. h. wie eine Verstärkung der Bindungsart; im vorliegenden Fall würde die Rechnung eine solche von rund $\frac{1}{6}$ ergeben, m wäre also mit $1\frac{1}{6}$ anzusetzen. Überhaupt scheint hier die Möglichkeit vorzuliegen, in gewissen Fällen den Ausbau der Formel (1) unter Berücksichtigung der Einwirkung von Nachbargruppen vorzunehmen; beispielsweise ergibt die bei der Konjugation von Dop-

pelbindungen auftretende Exaltation einen Hinweis darauf, dass durch die konjugierte Stellung ein derartiger Zwang auf die dazwischen liegenden C-Atome ausgeübt wird, dass deren Kernabstand von der Entfernung bei der (vorhandenen) Bindung 1 auf jene einer beinahe zweifachen Bindung herabsinkt.

Bezeichnet man die Atomdispersion für die m -fache Bindung mit Δ_m , so ergibt sich für sie beim Kohlenstoff aus den Formeln (4) und (5), wenn man als Bezugswellenlängen die der Linien F und C (0,486 bzw. 0,656 μ) nimmt:

$$\Delta_m = \frac{0,535m^2}{1 + 2^{m-1}} \cdot \frac{r_e - r_m}{r_A} - 0,170\beta. \quad (6)$$

Hieraus findet man folgende Zahlenwerte:

$$\Delta_1 = 0,0317; \quad \Delta_{1/2} = 0,1072; \quad \Delta_2 = 0,1748; \quad \Delta_3 = 0,2344$$

und in ähnlicher Weise für Sauerstoff:

$$\Delta_1 = 0,008; \quad \Delta_{1/6} = 0,010; \quad \Delta_2 = 0,048.$$

Im Zusammenhang mit diesen Rechnungen war es von Interesse zu untersuchen, ob eine Beziehung zwischen den Kernabständen und der sogenannten ABBESchen Zahl besteht. Hierüber wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden; es sei hier nur kurz folgendes erwähnt. Da die ABBESche Zahl $(n_D - 1)/(n_F - n_C)$ nichts anderes darstellt, als den Quotienten aus Molarrefraktion und Molardispersion, wenn man diese nach der GLADSTONE-DALESchen Formel berechnet, während die hier berechneten Äquivalente aus der theoretisch fundierten LORENZ-LORENTZschen Formel abgeleitet sind, kann man nicht erwarten, dass auch hier der Quotient aus Molarrefraktion und Molardispersion genau den Wert der ABBESchen Zahl ergibt. Immerhin ist dies noch mit weitgehender Annäherung bei den kettenförmigen Kohlenwasserstoffen, den Naphthenen, Terpenen, den aliphatischen und Naphthenalkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern der Fall; bei aromatischen Substanzen jedoch, insbesondere bei solchen mit kondensierten Ringen, gehen die Werte um mehr als 10% — gelegentlich sogar bis 50% — auseinander und man muss schon eigene „Inkrementen“ der Dispersion für Ringbildung, Verzweigungen u. s. w. annehmen, um zu einer Übereinstimmung zu gelangen. Auch bei konjugierten Doppelbindungen ist — neben der obenerwähnten anscheinenden Kernabstandsverkleinerung — die Annahme eines besonderen Inkrements notwendig.

Der Grund zu der vorliegenden Untersuchung wurde gelegentlich eines Aufenthaltes im Petroleumtechnologischen Institut der Technischen

Hochschule in Lwów gelegt; es sei mir gestattet, dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr St. v. PILAT, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die die Grenzen des Üblichen weit übersteigende Gastfreundschaft zu sagen.

Streszczenie

Opublikowane niedawno przez autora na innym miejscu wzory:

$$\frac{r_m - r_A}{r_A} = \frac{1}{1 + 2^{m-1}}, \text{ oraz } E_{1,2} = 2 q_D \cdot \frac{r_{m_1} - r_{m_2}}{r_A},$$

w których r_m oznacza odległość jąder, gdy wiązanie pomiędzy nimi jest m -krotne, r_A promień atomowy, q_D pracę przejścia od wiązania pojedynczego do stanu pary, $E_{1,2}$ zaś pracę przejścia od wiązania m_1 -krotnego do m_2 -krotnego, okazały się w granicach błędów doświadczalnych nader zgodne z wynikami pomiarów we wszystkich dotychczas zbadanych przypadkach, jeśli tylko nie chodzi o atomy pobudzone lub zjonizowane i nie daje się odczuć wpływ sąsiednich grup atomów. Promień atomowy określono tu jako odległość, na którą mogłoby się zbliżyć inne jądro przy (fikcyjnym) nieskończenie-wielokrotnym wiązaniu.

Wzory autora dają poprawne wartości na odległości jąder jonów w siatkach krystalicznych np. halogenków, pewnych tlenków i td., jeśli typ wiązania uważać za pograniczny między wiązaniem fizycznym a chemicznym ($m = 0$). Wzory te pozwalają w niektórych prostych przypadkach zorientować się co do budowy bądź też stopnia trwałości pewnych związków niepolarnych; można również na ich podstawie podać pewną prostą zależność pomiędzy odległościami jąder a refrakcją atomową (według EISENLOHRA-AUWERSA) oraz w związku z tym i zależność pomiędzy odległościami jąder a tzw. liczbą ABBEGO.

Literaturverzeichnis

1. BRILL, R.: *ZS. f. angew. Chemie*, **51**, 278 (1938).
2. HILLEMANN, H.: *ZS. f. angew. Chemie*, **50**, 438 (1937).
3. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 5. Aufl. samt Ergänzungsbänden. (1937).
4. LEDERER, E. L.: *Österr. Chemiker Ztg.* **40**, 208 (1937).

A new method for the production of extremely low temperatures

Nowy sposób wytwarzania najniższych temperatur

By Dr. Ing. S. ZAMENHOF, Warsaw

(Received July 6th 1938)

The author proposes a new non magnetic method for production of low temperatures; the method has as yet not been tested experimentally.

The present communication concerns the principles of the author's new method for the production of extremely low temperatures; the method has, however, not yet been tested experimentally for the lowest temperatures.

It is known that without magnetic cooling, *i. e.* by means of simple evaporation of liquid helium in a vacuum, it is not possible to obtain temperatures lower than $0,7^{\circ}K$, on account of the imperfection of the vacuum obtainable under these conditions (above $3^{\mu} Hg$).

The author proposes to expand helium vapour in the LAVAL nozzle, to pass it with the great velocity attained through a suitable short heat exchanger, then to compress it by means of its own velocity in the diffuser, and finally to exhaust it by a vacuum pump.*

In this manner the vapour flowing with high velocity in the heat exchanger possesses a very low pressure and a correspondingly low temperature; this vapour stream in the heat exchanger can be used to cool the substances surrounding the exchanger. The final pressure reached by the vapour after leaving the diffuser will be lower than the feed pressure before the LAVAL nozzle on account of the speed losses due to friction as well as in the

* A similar system, but for temperatures about $0^{\circ}C$, is proposed in the German Patent No. 307359.

result of the entropy increase due to the heating up of the vapour by friction, and by the heat intake in the heat exchanger. It is clear that if the vapour from the diffuser is exhausted by a vacuum pump working at a vacuum considered to be the best obtainable at present under these conditions, the vacuum in the heat exchanger will be by far greater and the temperature obtainable lower than the temperature corresponding to the vacuum obtainable only by this vacuum pump.

If, for example, the LAVAL nozzle is fed with saturated helium vapour at pressure below 1 *at.*, then in the LAVAL nozzle it should expand to below 0.7μ *Hg*, and consequently in the heat exchanger the vapour stream with a velocity of a few hundreds of metres per *sec.* and under pressure below 0.7μ *Hg* should reach a temperature lower than $0,7^{\circ}K$ (humid helium vapour).

After passing through the heat exchanger, the helium vapour stream compresses itself in the diffuser owing to its own velocity so that on leaving the diffuser the velocity of helium vapour is already insignificant, but its pressure is sufficiently high to permit it to be exhausted by the vacuum pump. The lowest pressure reached depends on the friction losses, and in the above example these losses are given on the basis of the author's experiments with water vapour working in the same cycle.

This method could probably be used in principle not only in case of expanding saturated vapour but also in cases of expanding superheated vapour, vaporising liquid or even not vaporising liquid. In the latter case, however, there is only expansion and compression of the liquid to consider and the realization of the method seems difficult without using the LAVAL nozzle and diffuser as above. Multistage cooling seems also to be practicable. In some liquids the cooling effect is produced by compression in the diffuser, and not by expansion.

Streszczenie

Autor proponuje nową nie magnetyczną metodę uzyskiwania niskich temperatur; metoda ta nie została jeszcze sprawdzona doświadczalnie.

Literature

Le den Comm. Suppl. No 71 d.

Über die elektrischen Ströme und Gegenspannungen in mit RÖNTGENstrahlen bestrahltem Paraffin

O prądach elektrycznych i napięciach wstecznych w parafinie naświetlonej promieniami RÖNTGENA

Von W. ŚCISŁOWSKI, Warschau, Institut für theoretische Physik der Josef Piłsudski Universität

(Eingegangen am 9. Juli 1938)

Nach den in früheren Arbeiten (5, 6) beschriebenen elektrometrischen Methoden wurden Untersuchungen über die elektrischen Ströme und Gegenspannungen in mit RÖNTGENstrahlen bestrahltem Paraffin durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass Paraffin nach Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen dieselben Eigenschaften besitzt, wie nach Bestrahlung mit γ -Strahlen, trotzdem erstere eine bedeutend grössere Zunahme der elektrischen Ströme bedingt. Ausserdem wurden direkte Messungen des Leitungsstromes im bestrahlten Paraffin nach einer besonderen Methode vorgenommen. Es wurde experimentell bestätigt, dass der im bestrahlten Paraffin beobachtete komplizierte Verlauf der Stromzeit- und Stromspannungscharakteristiken sich durch das gleichzeitige Auftreten von Leitungs- und Rückstandsströmen mit grundsätzlich verschiedenen Eigenschaften erklären lässt. Die im Paraffin während der Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen fliessenden Ströme wurden untersucht und es konnte festgestellt werden, dass die Bestrahlung auf die Rückstands- und Leitungsströme verschieden einwirkt.

In einer früheren Arbeit (6) wurden vom Verfasser die Ergebnisse von Untersuchungen über die elektrischen Ströme und Gegenspannungen in natürlichem und mit γ -Strahlen bestrahltem Paraffin mitgeteilt, wobei die Messungen bei konstanten Spannungen und in Abwesenheit ionisierender Strahlen ausgeführt wurden. Es wurde festgestellt, dass die Bestrahlung des Paraffins mit γ -Strahlen eine bedeutende Zunahme der elektrischen Ströme bedingt, so dass z. B. der Anfangsstrom nach 72 Stunden Belichtungszeit ungefähr das 30-fache des entsprechenden Stromwertes im natürlichen Paraffin aufwies. Die in mit γ -Strahlen bestrahltem Paraffin beobachteten elektrischen Ströme wiesen wesentlich dieselben Eigenschaften auf, wie im natürlichen Paraffin — gewisse Unterschiede in den Stromzeit-

und Stromspannungscharakteristiken können durch den ungleichen Einfluss der Bestrahlung auf die Rückstands- und Leitungsströme im Paraffin gedeutet werden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung elektrischer Ströme und Gegenspannungen in mit RÖNTGENstrahlen bestrahltem Paraffin, wobei die Messungen zum Zwecke einer möglichst vielseitigen Gestaltung der Untersuchungen sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit ionisierender Strahlen ausgeführt wurden.

§ 1. Untersuchungsobjekte; Apparatur und Messmethoden

Bei den Untersuchungen fand die gleiche Paraffinart Verwendung, wie in vorangehender Arbeit (6) (MERCCKsches Paraffin, Schmelzpunkt bei etwa 70°C). Die Paraffinpräparate wurden, ähnlich wie vorher, in besonderen kesselartigen Messinggefäßen *C* mit einer konzentrischen Messelektrode *D* im Boden, die von diesem durch einen mit Paraffin ausgefüllten Spalt getrennt war, hergestellt. Das Präparat ist im Durchschnitt in Fig. 1

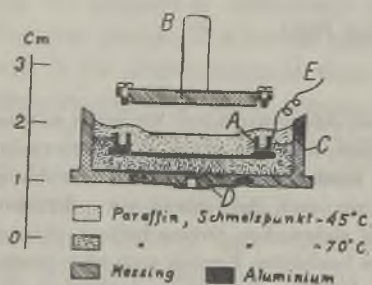


FIG. 1

dargestellt. Im Gegensatz zu den früher verwandten Präparaten bestand jetzt die Gegenelektrode *A* aus Aluminium und hatte ebenfalls die Gestalt eines Kesselchens mit flachem Boden von $0,3 \text{ mm}$ Dicke. Dadurch konnte das Paraffin zwischen den Elektroden mit RÖNTGENstrahlen bestrahlt werden, da die Strahlen durch die dünne Aluminiumschicht durchgingen. Um ein derartiges Paraffinpräparat nach den in der zitierten Arbeit (6) beschriebenen Methoden herstellen zu können, wurde an der Gegenelektrode aus Aluminium ein Messingansatz mit dem Stift *B* (s. Fig. 1) befestigt. Mit Hilfe dieses Stiftes wurde der Ansatz mit der Gegenelektrode in der früher beschriebenen Vorrichtung (s. Fig. 1 und 2 der Arbeit (6)) angebracht, die zur Herstellung der Paraffinpräparate im Vakuum diente. Nach Anfertigung des Präparats wurde der Ansatz entfernt und die herausragenden Teile der Gegenelektrode mit Paraffin von niedrigerem Schmelzpunkt (ungefähr 45°C) zugegossen (s. Fig. 1).

Das fertige Präparat wurde in den in Fig. 2 dargestellten Messingapparat gebracht. Die Leitungen zwischen den Elektroden des Präparats, dem Elektrometer und der Spannung waren durch Bleiblenen vor RÖNTGENstrahlen geschützt und die ganze Vorrichtung besass eine gute elektrostatische Abschirmung. Während der Arbeit wurde festgestellt, dass das Elektrometer bei Bestrahlungen des Präparats mit RÖNTGENstrahlen keinerlei Störungen aufwies. Im oberen Teil des Apparats befand sich ein beweglicher

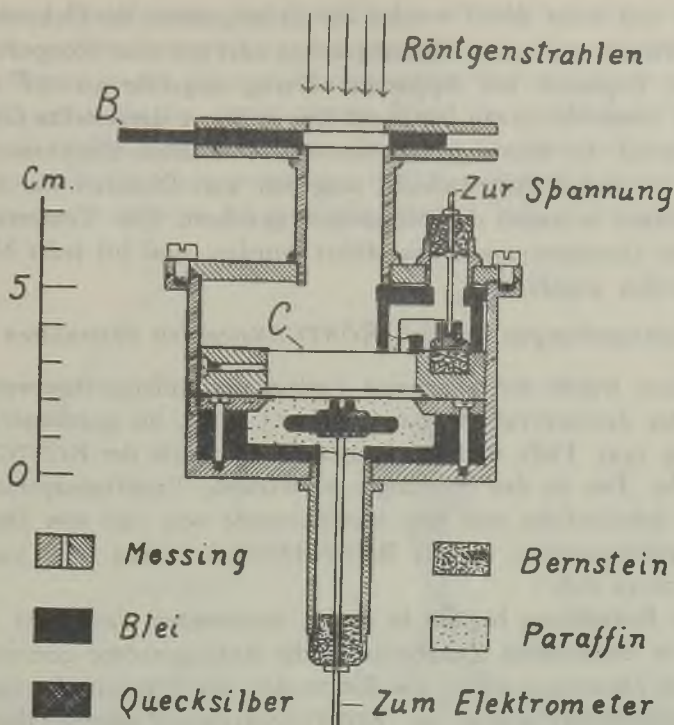


FIG. 2

Bleischirm B von 3 mm Dicke, der die RÖNTGENstrahlen abblenden konnte. Als Strahlenquelle diente die MILLER-RÖNTGENröhre „Metalix“ mit Mo-Antikathode und Wasserkühlung. Sie wurde durch einen Gleichstromgenerator mit Autoregulation der Firma „Compagnie Générale de Radiologie“, Paris, betrieben und war mit dem oberen Teil der in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung fest verbunden, wobei die Antikathode etwa 12 cm vom Paraffinpräparat C entfernt war. Die elektrischen Ströme und Gegenspannungen wurden nach den in den früheren Arbeiten (5, 6) beschriebenen Methoden gemessen. Hier sei nur erinnert, dass die Anfangsströme (von 10^{-2} bis etwa 2 Sek. nach Anlegung der Spannung) mit Hilfe dreier elektromagnetisch mit einem Kontaktpendel gekoppelten Schalter bestimmt wurden. Der Zeitabstand vom Augenblick der Anlegung der Spannung bis zur Enterdung des Elektrometers wurde mit τ bezeichnet, die Ladungszeit des Elektrometers mit Δt , der Elektrometerschlag mit Δs , die Elektrometerempfindlichkeit mit I , die Kapazität der Apparatur mit C . Die im Zeitintervall $(\tau, \tau + \Delta t)$ gemessene Stromintensität $I = C \frac{\Delta s}{I \Delta t}$ wurde dem Zeitpunkt $\tau + \frac{\Delta t}{2}$ zugeordnet. Bei Strommessungen in späteren Zeiten (von ~ 1

bis ~ 10 und mehr *Min.*) wurden die Ladungszeiten des Elektrometers subjektiv entweder mit einem Chronographen oder mit einer Stoppuhr bestimmt.

Die Kapazität der Apparatur betrug ungefähr $50 \mu\mu F$ und wurde bei jeder Messreihe genau bestimmt. Das in Fig. 2 dargestellte Gerät befand sich während der Messungen in einem geschlossenen Blechkasten, der mit einer 2 cm dicken Asbestschicht umgeben war. Dadurch war die Temperaturkonstanz während der Messungen gesichert. Die Temperaturen, bei denen die Untersuchungen ausgeführt wurden, sind bei jeder Messreihe in den Tabellen angeführt.

§ 2. Untersuchungen des mit RÖNTGENstrahlen bestrahlten Paraffins

Zuerst wurde der allgemeine Verlauf des Anfangsstromwertes für ein bestimmtes Zeitintervall ($\tau=0,055$, $\Delta t=0,3 \text{ Sek.}$), bei gegebener konstanter Spannung (445 Volt) und bei konstanter Intensität der RÖNTGENstrahlen untersucht. Das zu den Messungen verwendete Paraffinpräparat (A) hatte $2,5 \text{ mm}$ Schichtdicke und eine Messelektrode von $19,8 \text{ mm}$ Durchmesser. Die Betriebsspannung an der RÖNTGENröhre betrug $U=39 \text{ KV}$, der Strom $i=10 \text{ mA}$.

Die Bestrahlung begann in einem bestimmten Zeitpunkt und dann wurden in bestimmten Zeitabständen die Anfangsströme gemessen — zwischen den Messungen waren die Elektroden des Präparats kurzgeschlossen. Nach 60 Minuten wurde die RÖNTGENstrahlung ausgeschaltet, dagegen wurden die Messungen des Anfangsstromes noch längere Zeit hindurch fortgesetzt.

Die Messergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt, wo die Abszissen die vom Anfang der Bestrahlung an gerechneten Zeiten in Minuten und die Ordinaten — die Anfangsströme darstellen. Aus der Kurve ist ersichtlich, dass der Anfangsstrom während der Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen (bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes) zuerst schnell, dann langsamer zunimmt, aber selbst nach einer Stunde keinen konstanten Wert

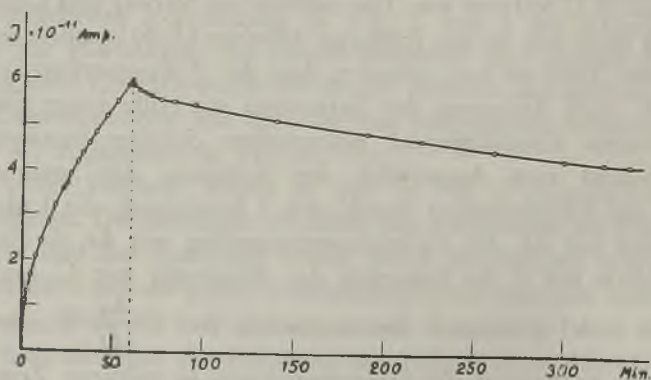


FIG. 3

erreicht. Nach Ausschaltung der Bestrahlung nimmt der Anfangsstrom erst schnell, dann immer langsamer ab und erreicht nach längerer Zeit (dieser Teil der Kurve ist in der Figur nicht eingezeichnet) einen konstanten Wert, der viel grösser ist als der entsprechende Wert für natürliches Paraffin.

Nach Einstellung des stationären Zustandes im untersuchten Paraffinpräparat wurden die Stromspannungs- und Stromzeitcharakteristiken für die Anfangszeiten bestimmt; die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt

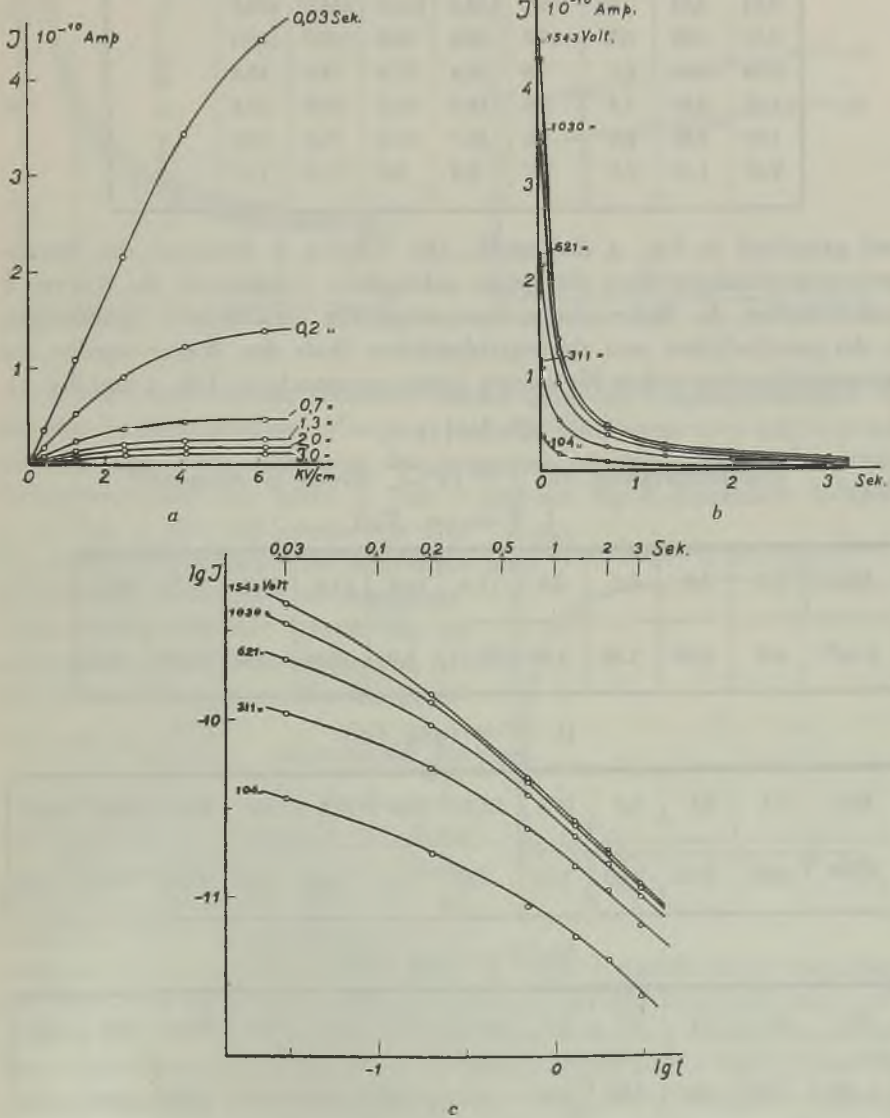


FIG. 4

Tabelle 1
Paraffinpräparat A; $t = 19^{\circ}\text{C}$

Sek.			104	311	621	1030	1543	Volt
τ	Δt	$\tau + \frac{\Delta t}{2}$	0,42	1,24	2,48	4,12	6,17	KV/cm
0,01	0,04	0,03	36,0	108,0	216,0	344,0	442,0	Strom in Amp. $\cdot 10^{12}$
0,10	0,20	0,2	17,6	52,8	92,0	123,2	138,4	
0,50	0,40	0,7	8,8	24,4	37,6	44,4	46,8	
1,00	0,60	1,3	5,9	14,9	21,9	25,3	26,9	
1,60	0,80	2,0	4,4	10,7	15,2	17,4	18,0	
2,42	1,16	3,0	2,7	6,8	9,5	11,3	11,7	

und graphisch in Fig. 4 dargestellt. Die Kurven *a* bedeuten die Stromspannungscharakteristiken für einige anfängliche Zeitpunkte, die Kurven *b* und *c* stellen die Stromzeitcharakteristiken für verschiedene Spannungen in der gewöhnlichen und der logarithmischen Skala dar. Weiter wurden die Stromzeitcharakteristiken für spätere Zeiten untersucht (s. Tab. 2 und Fig. 5).

Tabelle 2
Paraffinpräparat A; $t = 18^{\circ}\text{C}$; Strom in Amp. $\cdot 10^{13}$

I. $V = 491$ Volt

Min.	1,1	3,2	5,2	8,3	11,3	14,4	17,4	20,5	23,5	26,5
$I \cdot 10^{13}$	4,8	2,53	1,85	1,41	1,17	1,04	0,94	0,87	0,83	0,76

II. $V = 1454$ Volt

Min.	1,1	3,1	5,2	10,3	12,3	14,4	17,4	20,4	23,5	26,5	29,2
$I \cdot 10^{13}$	6,00	2,82	2,00	1,37	1,23	1,14	1,04	0,96	0,89	0,84	0,79

III. $V = 1928$ Volt

Min.	1,1	3,1	5,2	8,2	11,3	14,3	17,4	20,4	23,4	26,4	29,5
$I \cdot 10^{13}$	6,00	3,00	2,08	1,65	1,41	1,26	1,11	1,04	1,00	0,94	0,89

Die Kurven in Fig. 5b stellen die Stromspannungscharakteristiken für drei Zeitpunkte der Fig. 5a dar ($t=5, 15$ und 25 Min.). Nach der in der zitier-

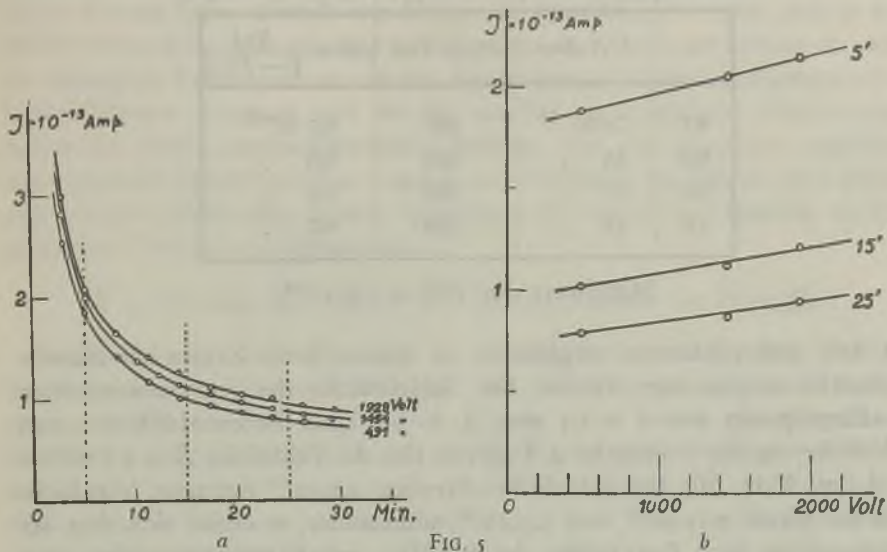


FIG. 5

ten Arbeit beschriebenen Methode wurden dann die Gegenspannungen P_0 bei der Potentialdifferenz $V = 310$ Volt für die Zeiten $\tau_1 = 0,1; 0,3; 0,6$ und $1,5$ Sek. nach Anlegung der Spannung bestimmt. Die gefundenen Zahlenwerte sind aus Spalte 3, Tab. 3 und aus Fig. 6 ersichtlich. In Spalte 2, Tab. 3 sind die Stromwerte $I(\tau_1)$ für dieselben Zeitpunkte bei der Potentialdifferenz $V = 310$ Volt angegeben. (Diese Werte sind der Kurve Fig. 4a entnommen.) In der vorangehenden Arbeit (6) wurde gezeigt, dass die Funktion $f(0) = \frac{I(\tau_1)}{V - P(\tau_1)}$ zahlenmässig der

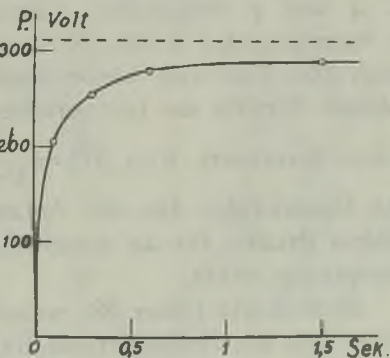


FIG. 6

Stromintensität entspricht, die durch das Dielektrikum im Zeitpunkt $t = 0$ bei der Potentialdifferenz 1 Volt fließt. (Diese Gesetzmässigkeit trifft nur zu, wenn der Strom proportional zur angelegten Spannungsdifferenz ist!) Spalte 4, Tab. 3 enthält die so berechneten $f(0)$ -Werte; neben der Tabelle befindet sich der Mittelwert $f(0) = 7,6 \cdot 10^{-13}$ Amp./Volt. (Die Abweichungen der $f(0)$ -Werte sind durch Messfehler entstanden.) In der früheren Arbeit wurde bei natürlichem Paraffin für $0,31$ mm Paraffinschichtdicke der Wert $f(0) = 1,21 \cdot 10^{-14}$ Amp./Volt erhalten — das entspricht einem elektrischen Feld von $32,26$ Volt/cm. Will man diesen Wert

Tabelle 3

Paraffinpräparat A; $V = 310$ Volt; $t = 19^{\circ}C$

τ_1	$I(\tau_1)$ Amp.	$P(\tau_1)$ Volt	$f(0) = \frac{I(\tau_1)}{V - P(\tau_1)}$
0,1	$70 \cdot 10^{-12}$	205	$6,7 \cdot 10^{-13}$
0,3	44 „	255	8,0 „
0,6	27 „	280	9,0 „
1,5	13 „	290	6,5 „

Mittelwert der $f(0) = 7,6 \cdot 10^{-13}$

mit dem jetzt erhaltenen vergleichen, so müssen beide Zahlen auf dieselbe Feldstärke umgerechnet werden. Die Schichtdicke des jetzt untersuchten Paraffinpräparats war $d = 2,5$ mm, d. h. bei einer Potentialdifferenz von 1 Volt betrug die Feldstärke 4 Volt/cm. Für die Feldstärke $E = 4$ Volt/cm wird der Wert $f(0)$ für natürliches Paraffin $1,5 \cdot 10^{-15}$ betragen. Vergleicht man die Werte $7,55 \cdot 10^{-13}$ und $1,5 \cdot 10^{-15}$ miteinander, so ergibt sich, dass der Anfangsstrom nach Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen etwa dem 500-fachen Wert des Anfangsstromes im natürlichen Paraffin entspricht. Trotz des bedeutenden Stromanstiegs ist der allgemeine Verlauf der Stromzeit- und Stromspannungscharakteristiken der gleiche, wie bei mit γ -Strahlen bestrahltem Paraffin. Diese Ähnlichkeit ist ersichtlich, wenn man die in Fig. 4 und 5 dargestellten Charakteristiken mit Fig. 12, 13 und 15 der vorangehenden Arbeit (6) vergleicht. Ähnlich wie vorher bei natürlichem [(6), Tab. 10], bleibt auch jetzt bei mit RÖNTGENstrahlen bestrahltem Paraffin der für verschiedene Zeiten τ_1 (aber für kleine Feldstärken) berechnete Wert $f(0) = \frac{I(\tau_1)}{V - P(\tau_1)}$ innerhalb der Fehlergrenzen kon-

stant. Daraus folgt, dass der Anfangsstrom im mit RÖNTGENstrahlen bestrahlten Paraffin für die untersuchten (kleinen) Spannungen das Superpositionsprinzip erfüllt.

Ähnlich wie früher (6), weisen auch jetzt, schon nach Verlauf einer kurzen Zeit, die Anfangsströme für grössere Feldstärken beträchtliche Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz zwischen Strom und Spannung auf. Dies geht daraus hervor, dass die Geschwindigkeit der Stromabnahme in der Zeit mit Erhöhung der angelegten Spannung zunimmt, so dass nach etwa einer Sekunde die Stromspannungscharakteristiken (s. Fig. 4a) für grössere Feldstärken beinahe parallel zur Abszissenachse verlaufen und für noch spätere Zeiten der Anfangstrom (Rückstandsstrom) praktisch unabhängig von der angelegten Potentialdifferenz ist. Nach noch längeren Zeiten, von der Gröszenordnung einiger Minuten, sind die Stromzeitcharakteristiken für verschie-

dene Spannungen wieder verschieden und die Stromspannungscharakteristiken für bestimmte Zeitpunkte haben das in Fig. 5b angegebene Aussehen. Aus ihrem Verlauf kann ähnlich wie früher (6) geschlossen werden, dass in mit RÖNTGENstrahlen bestrahltem Paraffin neben dem Rückstandsstrom ein relativ schwacher Leitungsstrom auftritt, dessen Intensität mit der angelegten Potentialdifferenz zunimmt und der das aus Fig. 5a ersichtliche Auseinanderlaufen der Stromzeitcharakteristiken bedingt. Um die gemachte Annahme experimentell durchzuprüfen, wurden im weiteren, parallel zu den bisher angewandten Methoden, direkte Messungen der durch das Paraffin durchgehenden Ladungen vorgenommen.

§ 3. Direkte Messungen des Leitungsstroms im Paraffin

Das Prinzip dieser Messung hat G. HOFFMANN angegeben (1). Die Methode wandte H. NEUMANN (3) zur Bestimmung der Leitfähigkeit einiger Dielektriken an und hat sie auch in seiner Arbeit genau beschrieben. In vorliegender Arbeit wurden einige Einzelheiten abgeändert, deshalb sei die Methode kurz beschrieben. Die Messanordnung zeigt schematisch Fig. 7; hier bedeutet *A* das Paraffinpräparat, *B* — einen verlustfreien Luftdrehkondensator der Firma Cambridge Inst. Co., mit Quarzisolierung, *E* — ein Saiten-Elektrometer, *D* — eine Akkumulatorenbatterie, *P* — ein Potentiometer, *K* und *L* — zwei miteinander mechanisch verbundene Schalter, die gleichzeitig in Bewegung gesetzt werden können. Nach den Gesetzen der Elektrostatik kann das Elektrometer bei gleichzeitiger Einschaltung der Spannungen *V* und *V'* für den Fall, dass die Gleichung $CV = -C'V'$ erfüllt ist, wo *C* und *C'* die Kapazitäten der Kondensatoren *A* und *B* bedeuten, keinen Ausschlag geben. Fließt jedoch im Dielektrikum des Kondensators *A* ein elektrischer Strom, so muss das Elektrometer einen mit der Zeit zunehmenden Ausschlag aufweisen. Schaltet man nach einiger Zeit die Kondensatorbelege *A* und *B* wieder gleichzeitig zur Erde um, so bewegt sich der Elektrometerfaden beim Umschalten nicht, jedoch gleich darauf wird er durch den Rückstrom in *A* solange in entgegengesetzter Richtung zurückbewegt, bis dieser auf Null herabsinkt.

Ist beim Anlegen der Spannung *V* ein Leitungsstrom vorhanden und

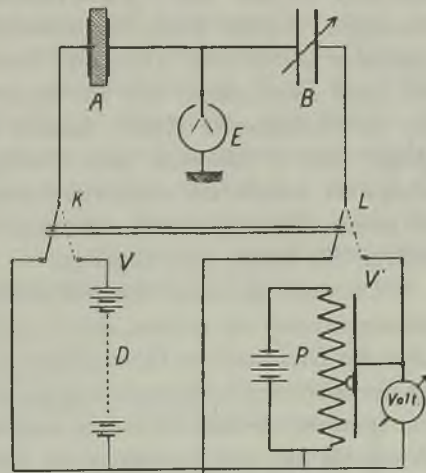


FIG. 7

die Elektrizitätsmenge Q durch das Dielektrikum hindurchgegangen, so kehrt der Elektrometerfaden nicht mehr zur Nulllage zurück, sondern weist einen der Ladung Q entsprechenden Endausschlag auf. Die vom Verfasser eingeführte Abänderung bestand darin, dass die Ein- und Ausschaltung der Spannungen V und V' bei der maximalen Kapazität des Drehkondensators B (etwa $850 \mu\mu F$) erfolgte. Dadurch konnte die Kompensationsspannung V' auf einige Volt herabgedrückt und so eine Reihe von störenden Nebenerscheinungen vermieden werden, die bei hohen Kompensationsspannungen auftreten. Ausserdem konnte infolge der grossen Kapazität der Apparatur der Ausschlag des Elektrometerfadens klein gehalten werden.

Zum Zwecke der Messung der durch das Dielektrikum hindurchgegangenen elektrischen Ladung Q wurde die Kapazität des Drehkondensators B auf den Minimalwert (etwa $40 \mu\mu F$) eingestellt und dadurch ein grösserer Elektrometerausschlag erzielt und die Ladung mit grösserer Genauigkeit bestimmt. Es sei betont, dass der Kondensator B bei Drehung keine Spur von Parasiladungen aufwies und dass diese Tätigkeit ohne Einfluss auf das Endergebnis beliebig oft wiederholt werden konnte. Die ganze Apparatur mit dem Drehkondensator befand sich in einem elektrostatischen Schutz mit P_2O_5 -Trocknung. Vielfach wiederholte Kontrollmessungen wiesen keinerlei Störungen auf. Die Ladungsverluste in der Apparatur waren sehr klein und liessen sich, wie weiter unten beschrieben, ganz ausschalten. Wie im weiteren gezeigt werden soll, handelte es sich in vorliegender Arbeit darum, den Leitungsstrom im Paraffin nach Ablauf von 4 Minuten nach Anlegung der Spannung zu messen. Der Stromwert wurde aus mindestens zwei Ladungsmessungen bestimmt — bei der einen Messung wurde die Spannung längere Zeit hindurch, bei der anderen für kurze Zeit angelegt.

Dies soll an einem Beispiel erläutert werden. Es sei die Intensität des Leitungsstromes zu messen, der in 4 Minuten nach Anlegung der Spannung durch das Dielektrikum fliesst. Dabei wird folgendermassen vorgegangen. Man legt die Spannung 5 Minuten lang an, wartet dann nach Umschalten eine Zeitlang (von der Grössenordnung einiger Stunden), bis der Rückstrom verschwunden ist, und bestimmt die Ladung $Q(5)$ Coul., die in dieser Zeit durch das Dielektrikum hindurchgegangen ist. Nach Ausruhung des Dielektrikums wird die Messung bei gleicher Spannung für 3 Minuten wiederholt. Der Mittelwert der Stromintensität für den Zeitpunkt $t = 4$ Minuten ist durch die Formel $I = \frac{Q(5) - Q(3)}{120}$ Amp. gegeben. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass erstens die von der Ladungszerstreuung in der Apparatur stammenden Fehler und zweitens der anfängliche Anteil des Leitungsstromes (in vorliegendem Fall bis einschliesslich zur 3. Minute) ausgeschaltet werden. Besondere Versuche ergaben am Anfang (in der ers-

ten Minute) einen grösseren Leitungsstrom als später. Die Messungen wurden für die Zeitbereiche 3 und 5 Minuten mehrmals wiederholt und daraus Mittelwerte genommen.

§ 4. Parallele Untersuchungen des Gesamtstromes und des Leitungsstromes

Bei diesen Untersuchungen fand das Präparat *B* von 1,54 mm Dicke der Paraffinschicht und 19,8 mm Elektrodendurchmesser Verwendung. Vor der Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen wurden orientierende Strommessungen in natürlichem Paraffin vorgenommen. Bei der Potentialdifferenz $V = 2140$ Volt betrug der Reststrom $4,8 \cdot 10^{-13}$ Amp., was dem spezifischen Widerstand von natürlichem Paraffin $\rho = 8 \cdot 10^{19} \Omega \text{cm}$ entspricht. Darauf wurden mit demselben Präparat drei Messserien ausgeführt und dasselbe vor der ersten Messreihe 3 Minuten, vor der zweiten 10 Minuten und vor der dritten 92 Minuten lang mit RÖNTGENstrahlen bestrahlt. Die Bestrahlung wurde bei $U = 39$ KV Spannung an der RÖNTGENröhre und der Stromintensität $i = 10$ mA im Röhrenkreis vorgenommen. Nach den Bestrahlungen wurde jeweilig abgewartet, bis sich der stationäre Zustand im Paraffin einstellte und dann eine Messreihe ausgeführt, die aus folgenden Messungen bestand: 1) Messungen der Anfangsströme nach der Dreischaltermethode für einige Spannungswerte; 2) Messungen der Gegenspannungen für drei Zeitpunkte τ_1 und einen bestimmten Wert der angelegten Potentialdifferenz (etwa 300 Volt); 3) Messungen der Ströme in späteren Zeitpunkten für einige Spannungen; alle diese Messungen wurden nach Methoden ausgeführt, die in früheren Arbeiten beschrieben sind (5, 6); 4) Messungen des Leitungsstromes für einige Spannungswerte und den Zeitpunkt $t = 4$ Min. nach der in § 3 der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methode. Die Ergebnisse dreier Messreihen sind in Tab. 4, 5, 6 und 7

Tabelle 4

Paraffinpräparat *B*I. Bestrahlungszeit 3 Min.; $t = 19^\circ\text{C}$

Sek.			104	310	620	1034	1552	2071	Volt
τ	Δt	$\tau + \frac{\Delta t}{2}$	0,67	2,01	4,03	6,71	10,07	13,45	KV/cm
0,01	0,05	0,035	7,6	23,3	44,5	62,2	75,8	85,4	Strom in $\text{Amp.} \cdot 10^{12}$
0,06	0,24	0,18	5,1	15,1	23,8	28,8	31,3	31,6	
0,30	0,30	0,45	3,2	9,0	11,9	13,3	14,2	14,2	
0,60	0,60	0,9	2,5	5,8	7,4	8,4	8,6	8,8	
1,58	1,13	2,15	1,3	2,8	3,7	4,2	4,4	4,5	

II. Bestrahlungszeit 10 Min.; $t = 20^{\circ}\text{C}$

Sek.			59	312	539	915	1301	1775	Volt
τ	Δt	$\tau + \frac{\Delta t}{2}$	0,38	2,08	3,50	5,94	8,45	11,53	KV/cm
0,01	0,05	0,035	13,4	52,0	80,1	114,0	137,3	155,4	Strom in Amp. $\cdot 10^{12}$
0,06	0,24	0,18	9,7	30,7	42,5	50,3	54,1	54,1	
0,30	0,30	0,45	6,2	17,3	21,7	23,2	23,8	23,9	
0,60	0,60	0,9	4,2	10,4	12,5	13,5	14,1	14,2	
1,58	0,13	2,15	2,2	4,8	5,9	6,4	6,8	6,9	

III. Bestrahlungszeit 92 Min.; $t = 20^{\circ}\text{C}$

Sek.			103	301	618	1029	1544	2046	Volt
τ	Δt	$\tau + \frac{\Delta t}{2}$	0,67	1,95	4,01	6,68	10,02	13,28	KV/cm
0,01	0,05	0,035	171,0	508,0	954,0	1440,0	1800,0	2052,0	Strom in Amp. $\cdot 10^{12}$
0,06	0,24	0,18	88,1	240,1	446,3	605,6	712,5	759,4	
0,30	0,30	0,45	54,8	142,0	246,0	310,5	345,0	360,0	
0,60	0,60	0,9	39,0	96,5	160,5	191,3	207,0	207,8	
1,56	1,15	2,14	24,2	55,2	85,2	95,0	98,9	98,9	

Tabelle 5

Paraffinpräparat B; $V_1 = 154$ VoltI. Bestrahlungszeit 3 Min.; $V = 310$ Volt; $t = 20^{\circ}\text{C}$

τ_1 Sek.	$I(\tau_1)$ Amp.	$P(\tau_1)$ Volt	$f(0) = \frac{I(\tau_1)}{V - P(\tau_1)}$	$Q(\tau_1)$ C ul.
0,2	$15,1 \cdot 10^{-12}$	205	$1,44 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$
0,5	8,4 "	260	1,68 "	6,8 "
0,81	6,0 "	275	1,71 "	8,6 "

Mittelwert der $f(0) = 1,61 \cdot 10^{-13}$; $V_1 f(0) = 2,48 \cdot 10^{-11}$ Amp.

II. Bestrahlungszeit 10 Min.; $V = 312$ Volt; $t = 21^{\circ}\text{C}$

τ_1 Sek.	$I(\tau_1)$ Amp.	$P(\tau_1)$ Volt	$f(0) = \frac{I(\tau_1)}{V - P(\tau_1)}$	$Q(\tau_1)$ Coul.
0,2	$28,4 \cdot 10^{-12}$	190	$2,33 \cdot 10^{-13}$	$8,7 \cdot 10^{-12}$
0,45	16,0 „	240	2,22 „	15,8 „
0,71	12,4 „	260	2,38 „	20,1 „

Mittelwert der $f(0) = 2,31 \cdot 10^{-13}$; $V_1 f(0) = 3,56 \cdot 10^{-11}$ Amp.III. Bestrahlungszeit 92 Min.; $V = 301$ Volt; $t = 19^{\circ}\text{C}$

τ_1 Sek.	$I(\tau_1)$ Amp.	$P(\tau_1)$ Volt	$f(0) = \frac{I(\tau_1)}{V - P(\tau_1)}$	$Q(\tau_1)$ Coul.
0,2	$226 \cdot 10^{-12}$	181	$18,83 \cdot 10^{-13}$	$71,6 \cdot 10^{-12}$
0,45	142 „	225	18,68 „	124,6 „
0,8	103 „	251	20,60 „	168,5 „

Mittelwert der $f(0) = 19,37 \cdot 10^{-13}$; $V_1 f(0) = 29,83 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Tabelle 6

Paraffinpräparat B

I. Bestrahlungszeit 3 Min.; $t = 21^{\circ}\text{C}$

794 Volt	Sek.	65	128	190	313	435	557	741
	$I_{10^{14}}$	9,52	6,05	5,13	3,85	3,37	2,86	2,38
1185 Volt	Sek.	65	127	189	311	434	—	—
	$I_{10^{14}}$	10,50	6,91	5,55	4,09	3,46	—	—
1570 Volt	Sek.	65	127	189	312	434	555	738
	$I_{10^{14}}$	10,5	7,14	5,88	4,35	3,58	3,26	2,78

II. Bestrahlungszeit 10 Min.; $t = 21^{\circ}\text{C}$

409 Volt	Min.	1	2	3	4	5	6	7	8	11
	$I_{10^{13}}$	4,40	3,12	2,31	1,97	1,78	1,61	1,51	1,41	1,30
820 Volt	Min.	1	2	3	4	5	6	7	8	11
	$I_{10^{13}}$	5,02	3,38	2,60	2,20	1,95	—	1,70	1,52	1,38
1231 Volt	Min.	1,5	2	3	4	5	6	7	8	11,5
	$I_{10^{13}}$	4,25	3,56	2,86	2,35	2,12	1,93	1,74	1,61	1,45
1813 Volt	Min.	1	2	3	4	5	6	7	8,5	11
	$I_{10^{13}}$	5,63	3,76	3,18	2,58	2,40	2,08	1,85	1,71	1,56

III. Bestrahlungszeit 92 Min.; $t = 19^{\circ}\text{C}$

Volt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Min.
488	23,2	15,5	11,6	9,9	8,7	8,2	—	7,0	—	6,3	Strom in $\text{Amp.} \cdot 10^{13}$
978	—	17,0	14,0	11,6	10,7	9,9	9,0	8,4	8,0	7,5	
1592	34,8	21,4	16,2	14,0	12,7	11,6	11,1	10,3	9,9	9,4	
2109	31,7	23,0	17,4	15,2	13,6	12,9	12,2	11,7	11,5	11,2	

zusammengestellt. Die Stromzeit- und Stromspannungscharakteristiken für die in der Tab. 4 angegebenen Werte der drei Bestrahlungszeiten unterscheiden sich in ihrem allgemeinen Verlauf fast gar nicht voneinander und sind den Kurven in Fig. 4 sehr ähnlich, deshalb wurden sie hier nicht angeführt. Tab. 5 zeigt die für die erwähnten drei Bestrahlungszeiten gemessenen Gegenspannungen. In Spalte 5, Tab. 5 sind die in den Zeitintervallen τ_1 absorbierten elektrischen Ladungen angegeben. Ähnlich, wie das im natürlichen Paraffin der Fall war, ist auch hier die Absorption von sehr kleinen elektrischen Ladungen mit dem Auftreten starker Gegenspannungen verbunden.

Aus den Anfangsstromwerten und Gegenspannungen für die angeführten Zeitpunkte wurden nach den früher (6) beschriebenen Methoden die Werte von $f(0)$ bestimmt. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Spalte 4, Tab. 5 angeführt. Ausserdem sind unten die Produkte $V_1 f(0)$ für die Potentialdifferenz $V_1 = 154$ Volt (d. h. für die Feldstärke 1 KV/cm) angegeben. Aus den Angaben der früheren Arbeit (6) (siehe auch § 2) kann berechnet werden, dass das Produkt $V_1 f(0)$ im natürlichen Paraffin bei einer Feldstärke von 1 KV/cm gleich $37,5 \cdot 10^{-14} \text{ Amp.}$ ist. Es ist demnach ersichtlich, dass der Anfangsstrom im Paraffin für $t = 0$ und die Feldstärke $E = 1 \text{ KV/cm}$ nach 3 Minuten dauernder Bestrahlung das 66-fache, nach weiteren 10 Minuten das 95-fache und endlich nach noch 92 Minuten Bestrahlung etwa das 800-fache des entsprechenden Anfangstromes im natürlichen Paraffin beträgt. Trotz dieser bedeutenden Zunahme des Anfangstromes, bleibt, wie schon bemerkt, der Verlauf der Stromzeit- und Stromspannungscharakteristiken beinahe unverändert. Beispielsweise zeigt Fig. 8 die Charakteristiken in gewöhnlicher (a) und logarithmischer Skala (b) für die in Fig. 4 angeführten Zahlenwerte ($V \sim 300$ Volt). Aus Fig. 8b ist ersichtlich, dass die Abnahme des Anfangstromes mit der Zeit nach der dritten Bestrahlung (92 Minuten) etwas langsamer als nach den zwei ers-

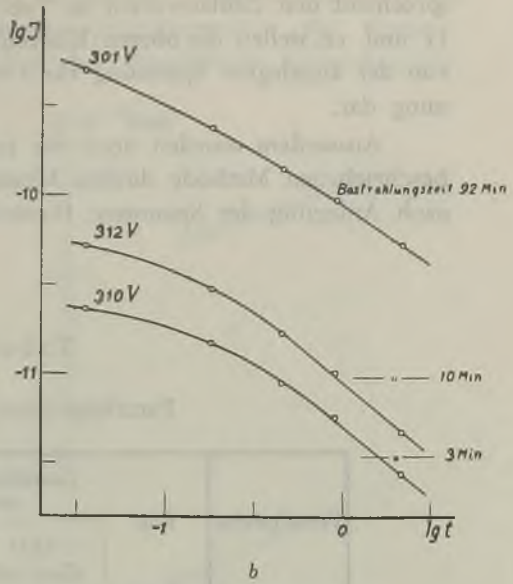
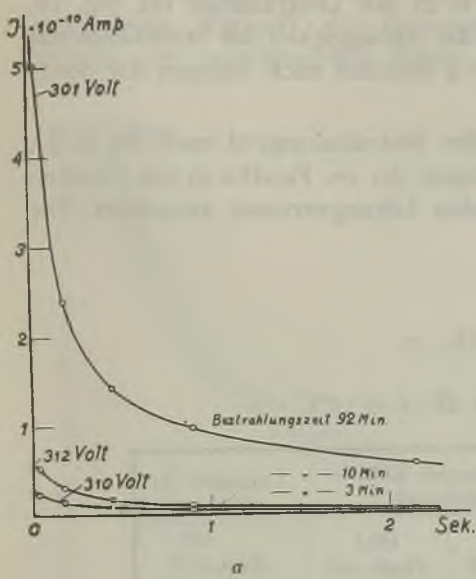


FIG. 8

ten (3 und 10 Minuten) verläuft, was wahrscheinlich im Zusammenhang mit der grossen Zunahme des Anfangsstromes nach der dritten Bestrahlung steht.

In Fig. 9 sind die gefundenen Abhängigkeiten der Gegenspannungen von der Zeit τ_1 für alle drei Bestrahlungsstufen dargestellt. Zum Vergleich wurden die Gegenspannungen auf die Potentialdifferenz $V=300$ Volt umgerechnet. Die obere Kurve in Fig. 9 stellt die auf ähnliche Weise aus Tab. 10 der vorangehenden Arbeit (6) umgerechnete Abhängigkeit der Gegenspannung von der Zeit für natürliches Paraffin dar. Aus Fig. 9 ist ersichtlich, dass nach Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen der Verlauf der Gegenspannung mit der Zeit, trotz grosser Zunahme der Anfangsströme, keinen merklichen Unterschied aufweist. Zwar nimmt die Gegenspannung im bestrahlten Paraffin etwas langsamer zu, aber die Unterschiede sind unbedeutend im Vergleich mit der Zunahme des Anfangsstromes nach der Bestrahlung.

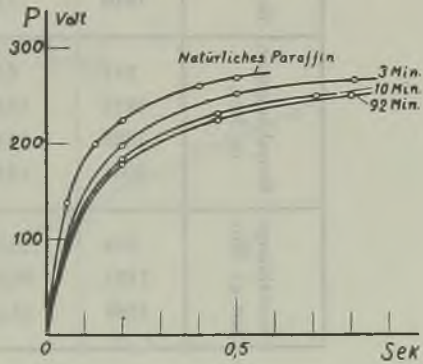


FIG. 9

Die Figuren 10a, 11a und 12a zeigen die Stromzeitcharakteristiken für spätere Zeiten ($\sim 1-12$ Minuten nach Anlegung der Spannung), ent-

sprechend den Zahlenwerten in Tab. 6. In den Diagrammen (b), Fig. 10, 11 und 12, stellen die oberen Kurven die Abhängigkeit der Stromintensität von der angelegten Spannung für $t = 4$ Minuten nach Anlegen der Spannung dar.

Ausserdem wurden noch für jeden Bestrahlungsgrad nach der in § 3 beschriebenen Methode direkte Messungen des im Paraffin in vier Minuten nach Anlegung der Spannung fließenden Leitungstromes ausgeführt. Die

Tabelle 7

Paraffinpräparat B; $t = 20^{\circ}C$

Versuchsreihe	Volt	Durchfließende Elektrizitätsmenge		Leitungsstrom $I = \frac{Q(5) - Q(3)}{120}$ Amp. $\cdot 10^{14}$
		$Q(3)$ Coul. $\cdot 10^{12}$	$Q(5)$ Coul. $\cdot 10^{12}$	
Bestrahlungszeit 3 Min.	580	4,47	5,20	0,61
	1161	6,67	8,09	1,18
	1233	6,82	8,59	1,47
	1810	7,98	9,80	1,52
Bestrahlungszeit 10 Min.	517	6,3	8,8	2,08
	1015	10,0	14,0	3,33
	1383	14,0	21,7	6,42
	2064	19,6	30,5	9,08
Bestrahlungszeit 92 Min.	519	25,7	43,9	15,2
	1151	36,8	64,3	22,9
	1896	44,1	93,7	41,3

Ergebnisse der Messungen zeigen Tab. 7 und Fig. 10b, 11b, 12b (untere Kurven). Aus den Diagrammen ersieht man, dass die Intensität des Leitungstromes im untersuchten Spannungsbereich regelmässig mit Zunahme der angelegten Potentialdifferenz wächst und dass der Leitungstrom viel kleiner ist, als der in derselben Zeit durch das Paraffin fließende Gesamtstrom. Die Stromspannungscharakteristiken des Gesamtstromes (obere Kurven, Fig. 10b, 11b, 12b) verlaufen angenähert parallel den entsprechenden Charakteristiken des Leitungstromes.

So erhält die in der früheren Arbeit (6) gegebene Deutung des eigenartigen Verlaufs der Stromspannungskarakteristiken des Gesamtstromes eine experimentelle Stütze. Aus den angeführten Versuchsergeb-

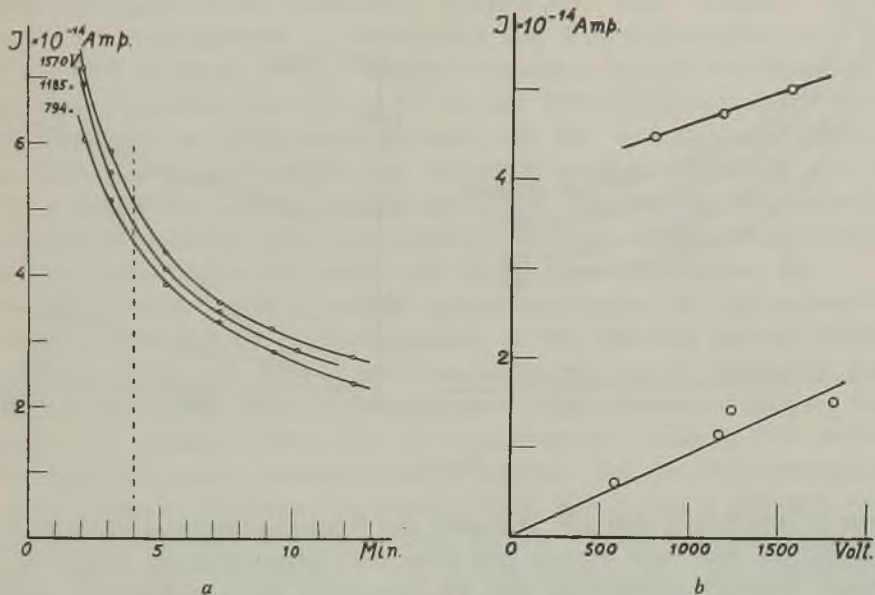


FIG. 10

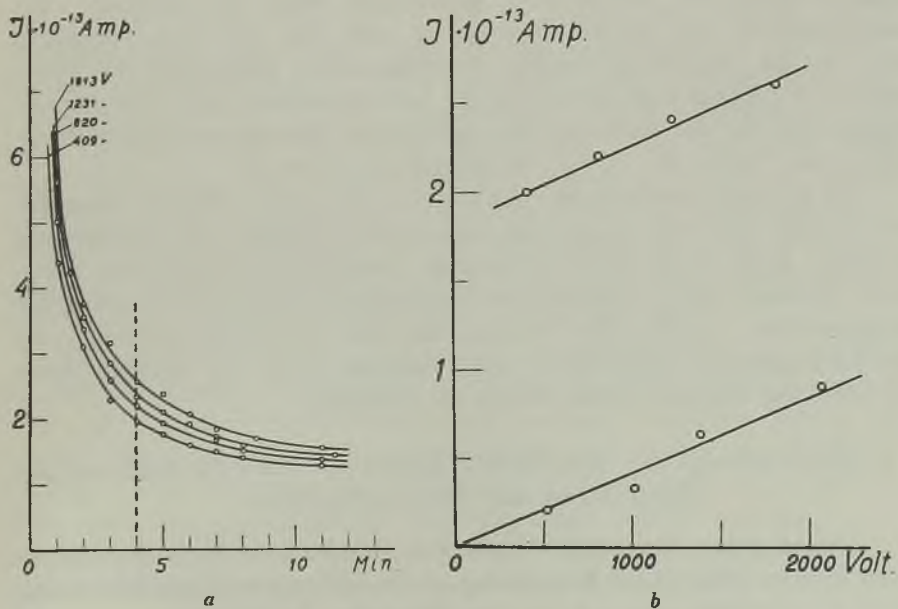


FIG. 11

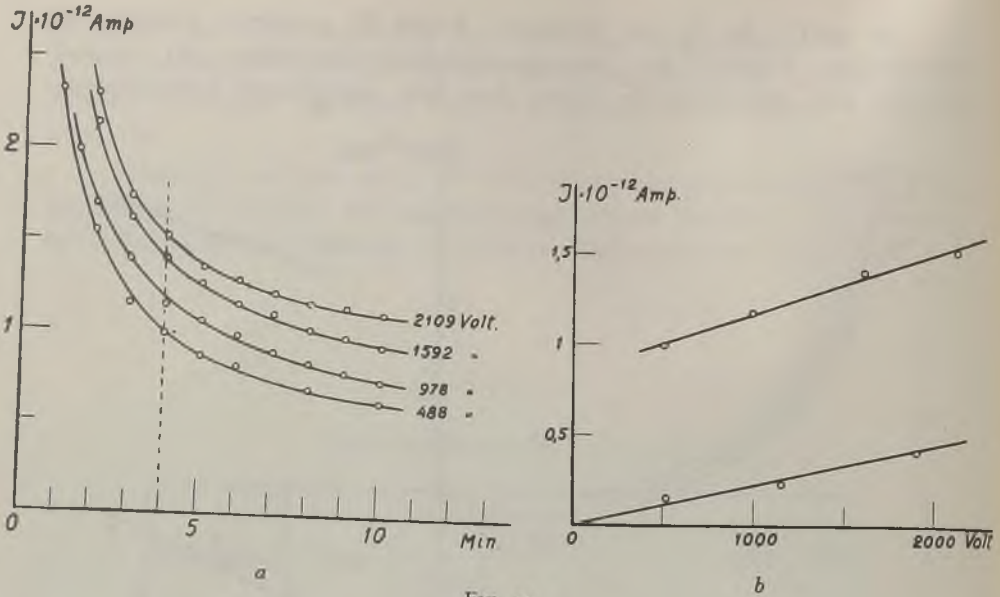


FIG. 12

nissen ist ersichtlich, dass die Intensität des Rückstandsstromes tatsächlich nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit (von der Grössenordnung einiger Sekunden) praktisch unabhängig von der angelegten Potentialdifferenz wird und dass das in Fig. 10a, 11a, 12a sichtbare Auseinandergehen der Stromzeitcharakteristiken für verschiedene Spannungen durch die Existenz eines Leitungsstromes im Paraffin bedingt ist. Aus Fig. 10a, 11a, 12a ergibt sich, dass im bestrahlten Paraffin im untersuchten Zeitbereich die Rückstandsströme bedeutend grösser als die Leitungsströme sind. Das ist der Hauptgrund für das Auftreten der eigenartigen Stromspannungscharakteristiken vom Typus der in Fig. 5b angegebenen Kurven.

Es sei noch bemerkt, dass ähnlich, wie es in mit γ -Strahlen bestrahltem Paraffin der Fall ist, ein langandauerndes Anlegen der elektrischen Spannung auch in mit RÖNTGENstrahlen bestrahltem Paraffin (im stationären Zustand) nach Ausruhen des Dielektrikums keine Verkleinerung der Anfangsströme bedingt. Dies beweist, dass die elektrischen Ladungen, die den Anfangsstrom hervorrufen, nicht imstande sind, das Paraffin unter der Wirkung des elektrischen Feldes zu verlassen.

§ 5. Untersuchung der elektrischen Ströme im Paraffin während der Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen

Das in Fig. 2 dargestellte Gerät liess eine Untersuchung des elektrischen Stromes während der Bestrahlung des Paraffinpräparats mit RÖNTGENstrahlen ohne Störungen zu. Die im Folgenden beschriebenen Versuche

wurden alle mit dem Präparat *B* (Paraffinschichtdicke $d = 1,54 \text{ mm}$) durchgeführt. Dieses Präparat war schon während der früheren Untersuchungen (§ 4) mit RÖNTGENstrahlen bestrahlt worden und wies vergrößerte Anfangsströme im stationären Zustand auf. Zum Vergleich wurde zuerst der Anfangsstrom in Abwesenheit von RÖNTGENstrahlen bei $V = 629 \text{ Volt}$ gemessen. Sodann wurden Messungen während der Bestrahlung mit einer Spannung von $U = 39 \text{ KV}$ an der RÖNTGENröhre und $i = 3 \text{ mA}$ Stromintensität im Röhrenkreis gemacht. Da der Anfangsstrom während der Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen allmählich, wie in Fig. 3 dargestellt, zunahm, musste die richtige Bestimmung der Anfangsstromcharakteristiken nach einer speziellen Methode vorgenommen werden, die erst später angewandt wurde und weiter unten beschrieben ist.

Einstweilen wurden weniger genaue Messungen der Anfangsströme vorgenommen und das Hauptaugenmerk auf die Messung späterer Ströme gerichtet. Gleich am Anfang der Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen eine relativ bedeutend grössere Zunahme der späteren Ströme als der Anfangsströme bedingt. Wir wollen die Ergebnisse zweier solcher Versuche angeben. Bei den Strommessungen wurde folgendes Verfahren angewandt. Nach Ablauf von 2 Minuten, vom Anfang der Bestrahlung an gerechnet, wurden für eine gegebene Spannung nach der Dreischaltermethode die Anfangsströme für vier Zeitpunkte ($t = 0,035; 0,18; 0,45; 0,9$ Sekunden) gemessen. Die Messung dauerte 3 bis 4 Minuten; dann wurde, ohne die Bestrahlung zu unterbrechen, die Spannung für längere Zeit angelegt und die Messung der späteren Ströme ausgeführt. $7\frac{1}{2}$ Minuten nach Anlegung der Spannung wurden die RÖNTGENstrahlen abgeschirmt und die Strommessungen noch 5 Minuten lang weitergeführt, wonach die Spannung ausgeschaltet und die Elektroden des Präparats kurzgeschlossen wurden. Das Dielektrikum ruhte auf diese Weise einige Stunden lang aus, wonach eine neue Messreihe für einen anderen Spannungswert in derselben Reihenfolge wie vorher vorgenommen wurde. Mehrmals wiederholte Vorversuche, die für dieselbe Spannung in der beschriebenen Reihenfolge ausgeführt wurden, ergaben übereinstimmende Resultate, was zu Gunsten der gewählten Methode sprach.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 8 angegeben. In Fig. 13 befinden sich die Stromzeitcharakteristiken für die späteren Ströme in gewöhnlicher (*a*) und logarithmischer (*b*) Skala; die unteren Kurven entsprechen den in Abwesenheit von RÖNTGENstrahlen vorgenommenen Messungen. Aus Fig. 13 ist ersichtlich, dass die Ströme nach Ausschaltung der RÖNTGENstrahlen sehr schnell mit der Zeit abnehmen, was auf eine starke Verminderung der Zahl der Stromträger hinweist. Fig. 14*a* zeigt die aus Fig. 13*a* erhaltenen Stromspannungscharakteristiken für die Zeitpunkte $t = 7, 8$ und 12 Minuten. Es ist ersichtlich, dass der durch das Paraffin während der Be-

Tabelle 8
Paraffinpräparat B
Untersuchungen ohne Bestrahlung

1) $V = 629$ Volt; $E = 4,08$ KV/cm; $t = 25^{\circ}\text{C}$

t	Sekunden			Minuten								
	0,035	0,18	0,45	0,9	0,5	1	2	3	4	5	6	7
$I \cdot 10^{12}$	526,7	245,4	129,4	78,9	5,13	3,30	2,18	1,65	1,44	1,31	—	1,10

2) $t = 25^{\circ}\text{C}$; $i = 3$ mA.

Volt	KV/cm	Untersuchungen während der Bestrahlung												Strom in $\text{Amp} \cdot 10^{12}$						
		Sekunden						Minuten							Ohne Bestrahlung					
		0,035	0,18	0,45	0,9	1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11	12		
519	3,37	743,8	389,8	223,3	150,2	16,5	12,8	10,5	9,8	8,7	8,4	7,9	5,8	4,6	3,9	3,5	3,0			
1087	6,73	1219,7	558,3	293,4	195,6	26,4	23,1	19,2	18,5	17,8	16,5	15,9	10,9	8,4	7,2	5,8	5,4			
1553	10,08	1386,0	597,7	340,3	216,0	33,0	30,1	26,1	25,2	24,3	23,1	22,4	13,3	10,2	8,7	7,3	6,6			
2072	13,45	1727,9	720,0	394,2	231,0	41,0	35,5	33,6	31,3	30,8	28,9	28,0	16,1	12,3	10,6	8,7	7,8			

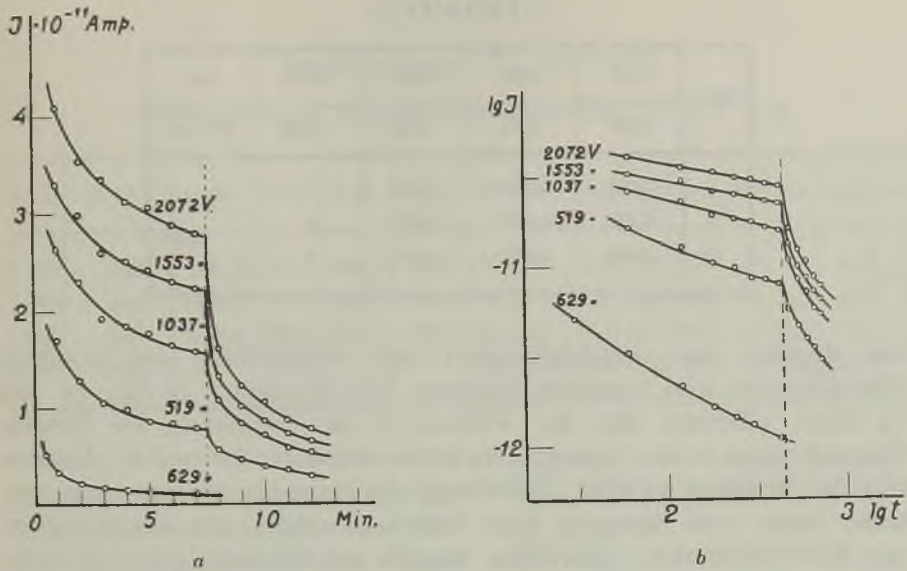


FIG. 13

strahlung mit RÖNTGENstrahlen fließende Strom (für $t=7 \text{ Min.}$) beinahe proportional der angelegten Spannung ist, dass er aber nach Ausschaltung der Bestrahlung ($t=8$ und 12 Minuten) ziemlich schnell abnimmt und gleichzeitig grössere Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz auftreten.

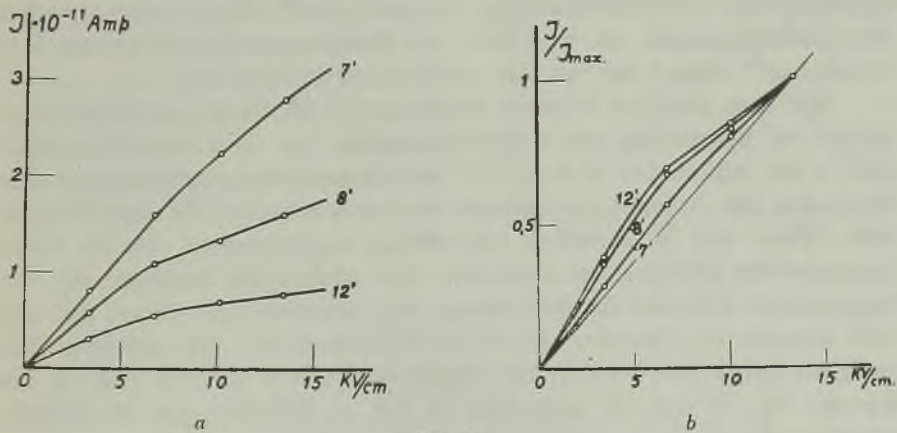


FIG. 14

Zur besseren Veranschaulichung der Abweichungen ist in Tab. 9 und in Fig. 14b die Abhängigkeit des Quotienten J/J_{max} von der angelegten Potentialdifferenz dargestellt, wo J_{max} die grössten gemessenen Stromwerte (die der Spannung $V=2072 \text{ Volt}$ entsprechen) bedeuten. Aus Fig. 14b sieht

Tabelle 9

Min.	519	1037	1553	2072	Volt
	3,37	6,73	10,08	13,45	KV/cm
7	0,284	0,567	0,800	1	I/I_{max}
8	0,358	0,673	0,826	1	
12	0,384	0,692	0,846	1	

man deutlich, dass tatsächlich sofort nach Ausschaltung der Strahlung Abweichungen zum Vorschein kommen. Die Diagramme in Fig. 13 und 14 lassen erkennen, dass der während der Bestrahlung im Paraffin fließende Strom andere Eigenschaften als im stationären Zustand in Abwesenheit der Strahlung aufweist. Auf Grund des Proportionalitätsgesetzes zwischen Strom und Spannung kann berechnet werden, dass der Strom im mit RÖNTGENstrahlen bestrahlten Paraffin im Zeitpunkt $t = 7$ Minuten, bei $V = 629 \text{ Volt}$, $I = 9,63 \cdot 10^{-12} \text{ Amp.}$ ausmacht. In Abwesenheit der Strahlung betrug der Strom bei gleicher Potentialdifferenz in demselben Zeitpunkt $1,10 \cdot 10^{-12} \text{ Amp.}$ (Tab. 8), so dass der weitere Strom durch die Bestrahlung um einen beinahe neunfachen Betrag zugenommen hat. Ein ähnlicher Vergleich der Ergebnisse für $t = 0,035 \text{ Sek.}$ und $V = 629 \text{ Volt}$ (Tab. 8) zeigt, dass sich der Anfangsstrom im Paraffin bei Anwesenheit der RÖNTGENstrahlung ($I = 901,4 \cdot 10^{-12} \text{ Amp.}$) unter gleichen Versuchsbedingungen im Vergleich mit demjenigen ohne Strahlung ($I = 526,7 \cdot 10^{-12} \text{ Amp.}$) nur um das 1,7-fache vergrößert hat.

Mit dem gleichen Präparat wurden noch Messungen der elektrischen Ströme bei Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen von $i = 1 \text{ mA}$ Stromintensität in der Röhre, bei $U = 39 \text{ KV}$ Betriebsspannung, vorgenommen. Die Messungen der Anfangs- und späteren Ströme wurden auf die oben beschriebene Weise und in derselben Reihenfolge vorgenommen. Da die Strahlungsintensität jetzt dreimal schwächer war, erfolgte die Zunahme des Anfangsstromes während der Bestrahlung viel langsamer als vorher, und deshalb konnten die Charakteristiken der Anfangsströme mit grösserer Genauigkeit ausgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 und in den Kurven Fig. 15 und 16 dargestellt. In Fig. 15 befinden sich die Charakteristiken der Anfangs- und späteren Ströme in einer gemeinsamen Kurve in logarithmischem Massstab. (Der genaue Verlauf der gestrichelten Kurventeile ist aus direkten Messungen nicht bestimmt worden.) Fig. 16a zeigt die Stromzeitcharakteristiken der späteren Ströme allein in gewöhnlicher Skala. Die unteren Kurven in Fig. 15 und 16a entsprechen dem in Abwesenheit der Strahlung bei $V = 629 \text{ Volt}$ ausgeführten Vorversuch

Tabelle 10

Paraffinpräparat B; $t = 25^{\circ}C$

Untersuchungen während der Bestrahlung ($i = 1 \text{ mA.}$)

Volt	KV/cm	0,035	0,18	0,45	0,9	30	60	120	180	240	300	360	420	Sek.
497	3,23	762,3	418,7	238,7	154,0	15,4	11,0	8,4	7,2	6,6	6,1	—	5,4	Strom in Amp. · 10 ¹²
992	6,44	1034,9	512,1	258,7	161,7	18,9	15,8	12,3	12,0	10,3	9,9	9,7	8,9	
1491	9,68	1709,4	728,0	391,2	228,7	23,1	19,7	16,2	14,9	14,0	13,4	13,2	12,8	
1992	12,93	—	—	—	—	24,6	20,5	18,5	16,8	16,4	15,8	15,4	15,2	

(Tab. 8). Die Kurven in Fig. 16b stellen die Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz zwischen Strom und Spannung dar, für $t=1, 4$ und 7 Minuten, entsprechend den in Tab. 11 enthaltenen Zahlenwerten.

Diese Kurven sind auf ähnliche Weise erhalten worden, wie die Kurven in Fig. 14b. Aus Fig. 16b erkennt man deutlich, dass die Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz zwischen Strom und Spannung während der Bestrahlung des Paraffins für die spätere Zeiten (d. h. mit Abnahme des Rückstandsstroms) immer kleiner werden.

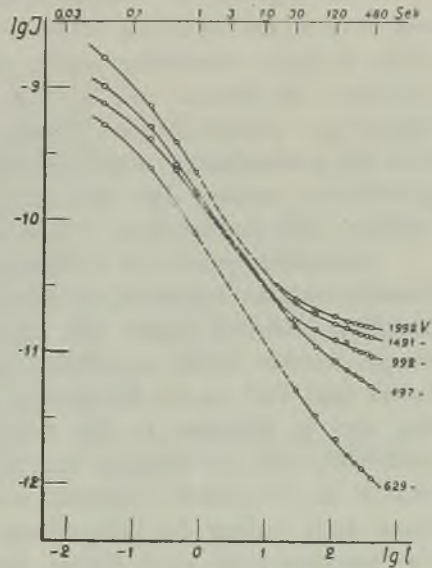


FIG. 15

Tabelle 11

Min.	497	992	1491	1992	Volt
	3,23	6,44	9,68	12,93	KV/cm
1	0,537	0,771	0,961	1	I/I_{max}
4	0,402	0,628	0,854	1	
7	0,355	0,586	0,841	1	

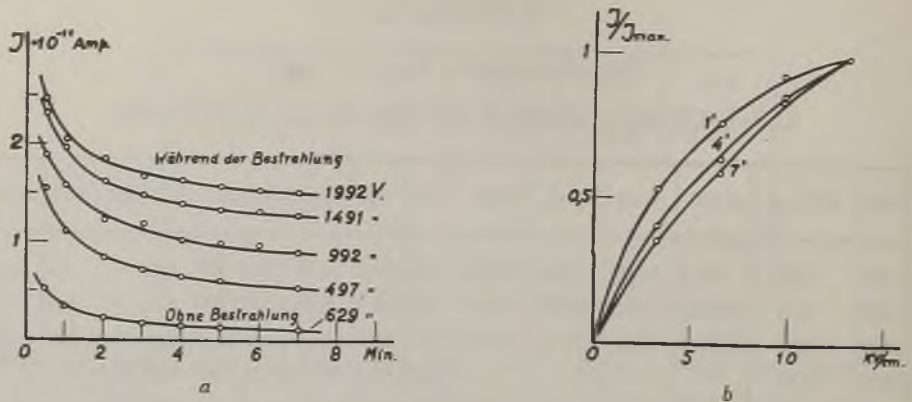


FIG. 16

Aus Fig. 15 ist ersichtlich, dass sich der Einfluss der Bestrahlung erst in den den späteren Strömen entsprechenden Teilen der Charakteristiken deutlich bemerkbar macht: nach ~ 30 Sekunden verringert sich die Abnahme des Stromes mit der Zeit bedeutend, und die den verschiedenen Spannungen entsprechenden Charakteristiken gehen deutlich auseinander. Aus den beobachteten Abhängigkeiten und Charakteristiken kann darauf geschlossen werden, dass die Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen eine beträchtliche Vergrößerung der Leitungsströme verursacht.

Gesondert wurde die Abhängigkeit der Stromintensität im bestrahlten Paraffin von der Intensität der RÖNTGENstrahlen untersucht. Als Mass der Strahlungsintensität diente der Strom i in der RÖNTGENröhre. Die Messungen wurden derart ausgeführt, dass zuerst die konstante Spannungsdifferenz 990 Volt an die Elektroden des Präparats angelegt und nach Verlauf von 10 Minuten, als der Rückstandsstrom im Paraffin schon genügend klein war, das Präparat mit RÖNTGENstrahlen von bekannter Intensität (z. B. $i = 1 \text{ mA}$) bestrahlt wurde. Die Strommessung begann 6 Minuten nach Anfang der Bestrahlung. Vorversuche haben gezeigt, dass sich die Stromintensität nach Ablauf dieser Zeit einem konstanten Wert näherte, der der Intensität der auffallenden RÖNTGENstrahlen entsprach. Nach Ausführung einer Reihe von Strommessungen bei gegebener Strahlungsintensität wurde diese ohne Ausschaltung der an das Präparat angelegten Spannung geändert und nach Abwartung von 6 Minuten eine neue Messserie vorgenommen. Die Resultate einer Messreihe zeigt Tab. 12. In der letzten Spalte der Tabelle befinden sich die Quadrate der mittleren Stromwerte. Fig. 17 enthält diese Werte (I^2) als Funktion der RÖNTGENstrahlenintensität; die Abhängigkeit ist genau linear, d. h. der Strom im Paraffin ist der Quadratwurzel der RÖNTGENstrahlenintensität proportional. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit beobachteten NASLEDOW und SCHARAWSKI (2) an Ceresin.

Tabelle 12

Paraffinpräparat B; $t = 24^{\circ}\text{C}$

Untersuchungen während der Bestrahlung

i (in mA)	Min.	6	7	8	9	10	11	Mittelwert von I (in Amp. $\cdot 10^{12}$)	I^2 (in Amp. $\cdot 10^{24}$)
1	Strom in Amp. $\cdot 10^{12}$	8,26	8,29	8,38	8,6	8,38	8,24	8,38	70,22
3		13,2	13,2	13,2	13,0	13,2	—	13,16	173,19
7		19,25	18,25	19,25	19,32	—	—	19,17	367,49
13		—	26,0	—	27,1	26,0	26,4	26,37	695,38

Während der Untersuchungen wurde ferner noch festgestellt, dass die Intensität des im Paraffin während der Bestrahlung fließenden Stromes vom Vorzeichen der an das Präparat angelegten Spannung abhängt. Der gemessene Stromwert ist größer, wenn die angelegte Spannung negativ ist. In Tab. 13 und Fig. 18 sind die Ergebnisse einer solchen Messserie für die Potentialdifferenz $V=480$ Volt angegeben. Aus der Annahme, dass der Effekt zum Teil von den an den Elektroden freier-

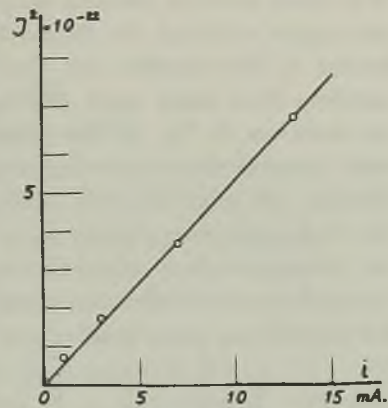


Fig. 17

Tabelle 13

Paraffinpräparat B; $t = 24^{\circ}\text{C}$ Untersuchungen während der Bestrahlung ($i = 10\text{ mA}$; $U = 39\text{ KV}$)

Volt	1	2	3	4	5	6	7	Min.
+480	2,21	1,68	1,36	1,21	1,07	1,01	0,92	Strom in Amp. $\cdot 10^{13}$
-480	2,60	2,20	1,85	1,68	1,59	1,46	1,34	

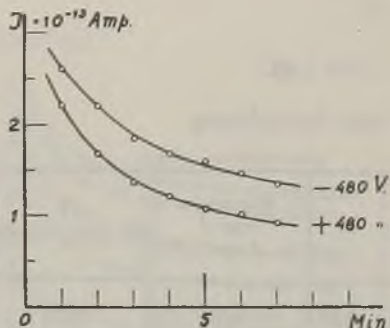


FIG. 18

denden Photoelektronen abhängt, kann die Folgerung gezogen werden, dass die Zahl der Photoelektronen an der Spannungselektrode grösser ist. Ein genaueres Eingehen auf die Natur dieser Erscheinung wurde durch den Umstand erschwert, dass in den Versuchen des Verfassers beide Elektroden aus verschiedenen Stoffen hergestellt waren (Messing und Aluminium) und dass zur Bestrahlung ein kontinuierliches RÖNTGENspektrum diente. Der Effekt wurde daher nicht näher untersucht.

Zum Schluss wurden die Anfangsströme in Paraffin während der Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen nach einer genaueren Methode untersucht. Wie schon erwähnt, bestand die grösste Schwierigkeit bei den Anfangstrommessungen während der Bestrahlung darin, dass die Intensität der Anfangsströme in Abwesenheit des elektrischen Feldes beständig und irreversibel zunahm, ohne sogar nach einstündiger Bestrahlung einen konstanten Wert zu erreichen (s. Fig. 3). Ein günstiger Umstand, der die Messungen erleichterte, bestand darin, dass das schon vorher längere Zeit hindurch bestrahlte Paraffin bei jeder nächsten Bestrahlung eine relativ schwächere Zunahme des Anfangstromes als bei der ersten aufwies. Um genaue Charakteristiken des Anfangstromes während der Bestrahlung zu erhalten, wurde folgende Interpolationsmethode angewandt. Die Anfangsströme wurden während der Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen von konstanter Intensität ($i = 5$ mA; $U = 39$ KV) für eine Reihe von Spannungen und verschiedene Zeitintervalle τ , Δt bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden auf dem HELMHOLTZpendel mehrere entsprechend geeichte Kontakte angebracht. Für jedes in Tab. 4 angegebene Zeitintervall (τ , Δt) wurde in Zeitabständen von je 1 Minute eine Messung für alle 5 Spannungswerte ausgeführt (während der Anfangstrommessung wurde die Spannung höchstens auf 1,5 Sekunden angelegt und die Elektroden sodann kurzgeschlossen). Nach durchgeführter Messung für alle Spannungen und Zeitintervalle wurde die ganze Messserie in derselben Reihenfolge zweimal wiederholt und die erhaltenen Resultate graphisch dargestellt. In Fig. 19 ist z. B. eine derartige Kurve, die dem Zeitintervall $\tau = 0,06$ Sek., $\Delta t = 0,3$ Sek. entspricht, dargestellt. Auf der Abszissenachse sind die Zeiten, vom Beginn der Bestrahlung an gerechnet, und auf der Ordinatenachse die Elektrometerausschläge (Δs) aufgetragen. Aus Fig. 19 ist ersichtlich, dass die Intensität der Anfangsströme während der Bestrahlung regelmässig zunimmt; durch Interpolation kann aus den Kurven der Elektrometerausschlag Δs

für einen beliebigen Zeitpunkt während der Bestrahlung bestimmt werden. Ähnliche Kurven ergaben sich für die drei übrigen, in Tab. 4 angegebenen Zeitintervalle. Daraus wurden die Elektrometerausschläge (Δs) für den Zeitpunkt $t=50$ Minuten vom Anfang der Bestrahlung an gefunden und die Anfangsströme berechnet. Die Ergebnisse sind im unteren Teil der Tab. 14 und in logarithmischer Skala in Fig. 20b dar-

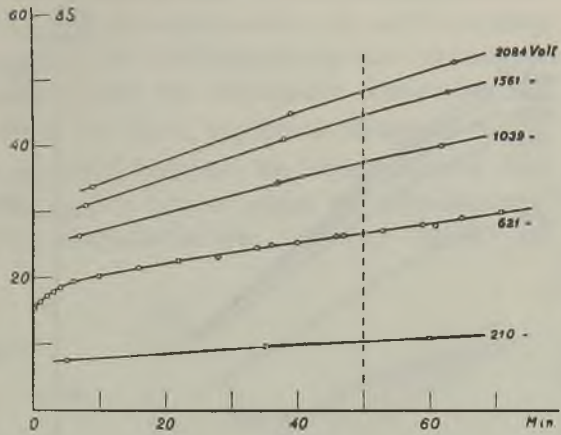


FIG. 19

Tabelle 14
Paraffinpräparat B; $t = 25^{\circ}C$

Versuchsreihe	$\tau + \frac{\Delta t}{2}$ Sek.	210	621	1039	1561	2084	Volt
		1,36	4,03	6,75	10,13	13,53	KV/cm
Ohne Bestrahlung	0,035	572,9	1626,2	2347,0	2882,9	3326,4	Strom in Amp. $\cdot 10^{12}$
	0,18	242,6	594,8	762,3	860,5	891,3	
	0,45	126,3	289,5	345,0	363,4	369,6	
	0,90	85,5	172,5	194,0	195,6	195,6	
Während der Bestrahlung	0,035	961,0	2716,6	4065,6	5174,4	5913,6	
	0,18	404,3	1031,8	1443,8	1717,1	1871,1	
	0,45	237,2	566,7	730,0	825,4	871,6	
	0,90	158,6	357,3	442,0	492,8	517,4	

Die Zeitintervalle τ und Δt sind dieselben wie in Tab. 4.

gestellt. Vor Ausführung der beschriebenen Messungen wurden die Anfangsströme vergleichsweise in demselben Paraffinpräparat ohne RÖNTGENstrahlen (in stationärem Zustand), für die gleichen Spannungen und Zeitbereiche gemessen. Die Ergebnisse sind im oberen Teil der Tab. 14 und in der logarithmischen Kurve Fig. 20a zusammengestellt. Ein Vergleich der Fig. 20a und 20b zeigt, dass der Anfangsstrom bei Bestrahlung (für $t = 50$ Minuten

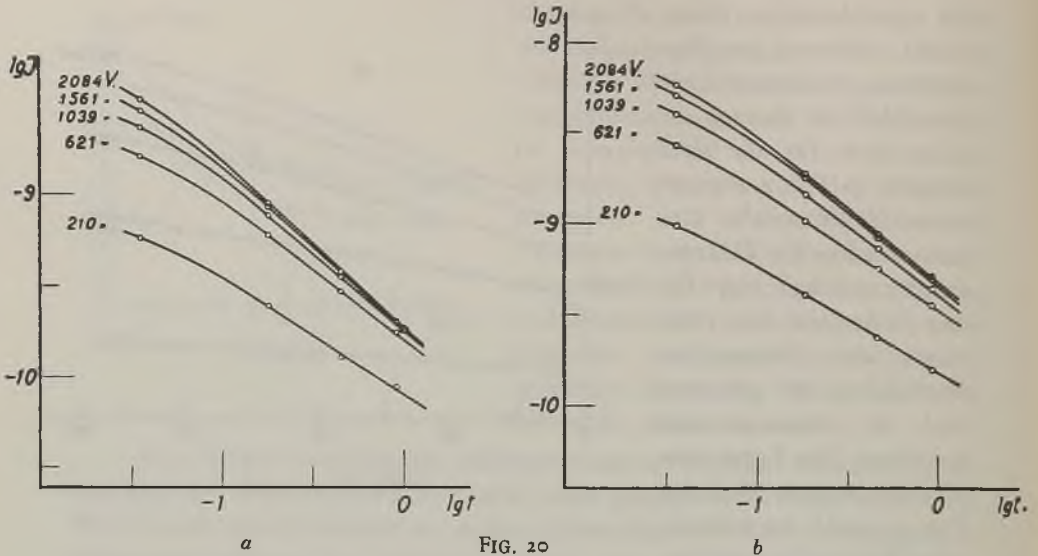


FIG. 20

In Abwesenheit der Strahlung

Während der Bestrahlung

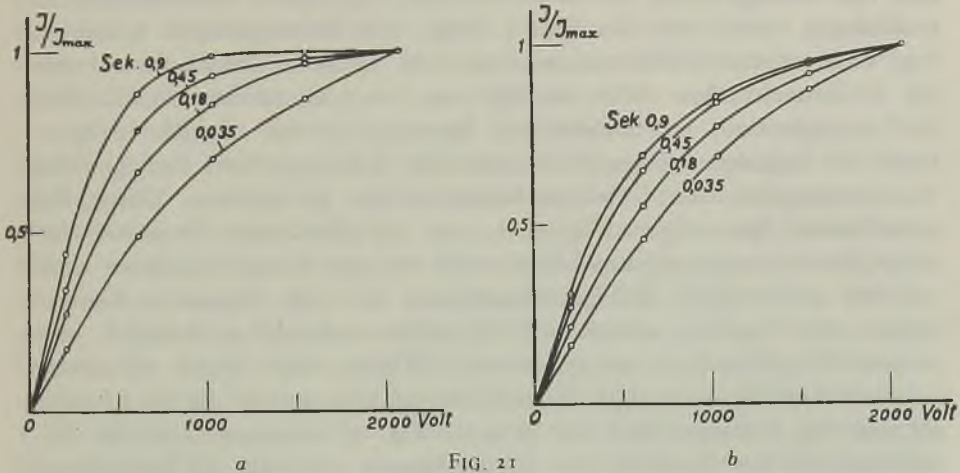
nach Beginn der Bestrahlung) ungefähr doppelt so gross ist als ohne Bestrahlung. Der Verlauf der Charakteristiken wird jedoch durch die Bestrahlung nicht wesentlich abgeändert, nur geht die Stromabnahme mit der Zeit etwas langsamer vor sich als ohne Bestrahlung. Der Einfluss der

Tabelle 15
Paraffinpräparat B; $t = 25^{\circ}C$

Versuchsreihe	$\tau + \frac{\Delta t}{2}$	210	621	1039	1561	2084	Volt
	Sek.	1,36	4,03	6,75	10,13	13,53	KV/cm
Ohne Bestrahlung	0,035	0,172	0,489	0,706	0,867	1	$I / I_{max.}$
	0,18	0,273	0,668	0,855	0,966	1	
	0,45	0,341	0,784	0,932	0,981	1	
	0,90	0,439	0,883	0,990	1,000	1	
Während der Bestrahlung	0,035	0,163	0,459	0,688	0,875	1	
	0,18	0,216	0,552	0,772	0,918	1	
	0,45	0,272	0,650	0,837	0,946	1	
	0,90	0,308	0,691	0,855	0,954	1	

Die Zeitintervalle τ und Δt sind dieselben wie in Tab. 4.

Bestrahlung äussert sich am deutlichsten in den Stromspannungscharakteristiken. In Fig. 21 sind die Kurven für unbestrahltes (*a*) und bestrahltes (*b*) Paraffin angegeben. Sie stellen die Abhängigkeiten des Quotienten I/I_{max} von der angelegten Spannung für vier anfängliche Zeitpunkte dar, wobei I_{max} den Maximalwert der für einen gegebenen Zeitpunkt gemessenen Stromwerte (für $V=2084$ Volt) bedeutet; die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich in Tab. 15. Die Kurven zeigen die Abweichungen der Anfangsströme vom Proportionalitätsgesetz zwischen Strom und Spannung.



In Abwesenheit der Strahlung

Während der Bestrahlung

Aus den Kurven Fig. 21*a* und 21*b* ist ersichtlich, dass die Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz zwischen Strom und Spannung während der Bestrahlung des Paraffins kleiner sind, als ohne Bestrahlung. Für die späteren Zeitpunkte werden die Abweichungen anfänglich grösser, um dann, noch später, für Zeiten von der Grössenordnung einiger Minuten wieder abzunehmen, wie aus Fig. 16*b* ersichtlich ist. Bei genügend grossen Zeitabständen ist die Stromintensität wahrscheinlich proportional zur angelegten Spannung, wie schon TUSCHKEVITSCH (7) beobachtet hat. In Abwesenheit der Strahlung (im stationären Zustand) treten Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz auch in späteren Zeiten auf, wie aus Fig. 5*b*, 10*b*, 11*b* und 12*b* ersichtlich ist.

§ 6. Zusammenfassung der Ergebnisse. Schlussbemerkungen

Vergleicht man die Resultate der vorliegenden Arbeit mit früheren Ergebnissen (*o*), so ergibt sich, dass das mit RÖNTGENstrahlen bestrahlte Paraffin im stationären Zustand dieselben Eigenschaften aufweist, wie nach

Bestrahlung mit γ -Strahlen, trotzdem die Zunahme der Anfangsströme nach Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen viel grösser ist. Es wurde experimentell festgestellt, dass der elektrische Strom im Paraffin als Summe zweier Ströme auftritt—eines Rückstands- und eines Leitungsstromes. Die Abnahme der Rückstandsströme mit der Zeit ist mit einer schnellen Zunahme der Gegenspannung verbunden, wie aus Fig. 6 und 9 hervorgeht. Die Geschwindigkeit der Rückstandsstromabnahme mit der Zeit nimmt mit der angelegten Potentialdifferenz zu, so dass schon einige Sekunden nach Anlegung der Spannung für entsprechend starke Felder die Intensität der Anfangsströme praktisch von der angelegten Potentialdifferenz unabhängig wird, wie dies Fig. 4 zeigt. Die Leitungsströme weisen in den untersuchten Zeitbereichen eine viel kleinere Intensität auf als die Rückstandsströme. Wie aus Fig. 10, 11 und 12 hervorgeht, sind die Leitungsströme im untersuchten Spannungsbereich ungefähr proportional der angelegten Potentialdifferenz. Die Leitungsströme bedingen das Auseinandergehen der Stromzeitcharakteristiken in späteren Zeiten für verschiedene Spannungen (Fig. 5, 10, 11, 12). Das äussere Aussehen der Anfangsstromcharakteristiken hängt weder von der Bestrahlungsdauer noch von der Schichtdicke des Paraffinpräparats ab — alle folgenden Bestrahlungen des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen verursachen lediglich eine weitere Vergrösserung der gemessenen Effekte, ohne ihren Charakter zu verändern. Nach erfolgter Bestrahlung nehmen sowohl die Rückstands- als auch die Leitungsströme zu. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist die Geschwindigkeit der Zunahme des Anfangsstromes während der Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen am Anfang der Bestrahlung am grössten und nimmt mit der Zeit ab. Die stationären Werte der Anfangsströme, die nach Ausschaltung der RÖNTGENstrahlen nach längerer Zeit im Paraffin erreicht werden, sind um ein Vielfaches grösser als die entsprechenden Werte im natürlichen Paraffin. Die während der Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen ausgeführten Versuche haben gezeigt, dass der Einfluss der Bestrahlung auf die Anfangsströme von dem Einflusse auf spätere Ströme verschieden ist. Wie aus Fig. 19 ersichtlich ist, erfolgt im bereits bestrahlten Paraffin bei weiterer Bestrahlung nur mehr eine relativ schwache Zunahme der Anfangsströme. Auch hat die Bestrahlung nur einen unmerklichen Einfluss auf die Gestalt der Anfangsstromscharakteristiken (s. Fig. 15 und 20). Dagegen übt sie einen entscheidenden Einfluss auf die späteren Ströme aus (s. Fig. 13 und 16), indem sich sowohl ihre Intensität vergrössert, als auch der Verlauf der Charakteristiken merklich verändert, wie deutlich aus Fig. 15 hervorgeht. Ausserdem wurde beobachtet, dass die Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz zwischen Strom und Spannung während der Bestrahlung sowohl für die Anfangs- als auch für die späteren Ströme kleiner werden (Fig. 21*b* und 16*b*). Nach Ausschaltung

der Strahlung treten die Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz für die späteren Ströme sofort deutlicher auf (s. Fig. 14) und die Stromspannungscharakteristiken nähern sich der Gestalt der Kurven Fig. 5, die für die Ströme im Paraffin ohne Bestrahlung charakteristisch ist.

Aus der angeführten Zusammenstellung geht hervor, dass der dem OHMSchen Gesetz folgende Leitungsstrom im Paraffin während der Bestrahlung mit RÖNTGENstrahlen eine bedeutend grössere Intensität aufweist als ohne Bestrahlung (im stationären Zustand). Dagegen weist der Rückstandsstrom während der weiteren Bestrahlung keine grösseren Veränderungen im Vergleich zum stationären Zustand auf. Diese Tatsachen können als Bestätigung der in der früheren Arbeit (6) geäusserten Ansicht angesehen werden, dass die dielektrische Nachwirkung und die elektrische Leitung im Paraffin Erscheinungen ganz verschiedener Natur sind.

Nach Ansicht des Verfassers ist die dielektrische Nachwirkung im Paraffin durch die Anwesenheit „gebundener“ Ladungen im Dielektrikum bedingt, die im Einklang mit den theoretischen Betrachtungen von v. SCHWEIDLER (4) nach Anlegung eines elektrischen Feldes lediglich relativ kleine Verschiebungen mit aperiodisch gedämpften Bewegungen ausführen können und eine mit der Zeit wachsende zusätzliche dielektrische Polarisierung hervorrufen. Das Anwachsen der Polarisierung mit der Zeit ist die Ursache für das Auftreten der Rückstandsströme im Paraffin. Selbstverständlich ist die Stromspannungsabhängigkeit jetzt eine andere als die von v. SCHWEIDLER in seinen Betrachtungen annimmt. Die von ihm gebrauchte Formel $I = Ef(t)$ kann nur angenähert für relativ schwache Felder gültig sein. Die elektrische Leitung im Paraffin ist durch die Anwesenheit einer gewissen Anzahl „freier“ elektrischer Ladungen bedingt, die sich nach Anlegung des elektrischen Feldes mehr oder weniger frei bewegen können und die die elektrische Ladung durch das Dielektrikum transportieren. Beide Ladungsarten verbleiben miteinander in einem gewissen Gleichgewichtszustand, wobei die Zahl der gebundenen Ladungen bedeutend grösser ist, als die der freien. Die Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen verursacht eine Zunahme sowohl von „gebundenen“ als auch von „freien“ Ladungen, wobei die Zahl der „freien“ Ladungen während der Bestrahlung bedeutend grösser ist, als nach Ausschaltung der Strahlen. Die „gebundenen“ Ladungen können im Paraffin (im stationären Zustand) längere Zeit in praktisch unveränderlicher Zahl vorhanden sein.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen ist es schwer, etwas über die Natur der Leitungsstromträger im Paraffin auszusagen. Sicherlich beruht bei Bestrahlung des Paraffins der primäre Akt, der die Absorption der RÖNTGENstrahlen begleitet, auf der Emission eines Photoelektrons, der dann infolge seiner grossen Energie eine grössere Anzahl von Stromträgern im Paraffin erzeugen kann. Die beobachtete Erscheinung der Strompo-

larität bei Bestrahlung des Paraffins mit RÖNTGENstrahlen (Fig. 18) weist darauf hin, dass hier wenigstens teilweise die an den Elektroden entstehenden Photoelektronen an der Bildung von Stromträgern mitwirken können. Jedoch sprechen die das Ein- und Ausschalten der RÖNTGENstrahlen begleitenden zeitlichen Verzögerungen der gemessenen Effekte (s. z. B. Fig. 13) dafür, dass sich den reinen Elektronenerscheinungen kompliziertere sekundäre Prozesse überlagern können.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Cz. BIAŁOBRZESKI, bin ich für sein Interesse an der Ausführung dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge zum aufrichtigsten Dank verpflichtet.

Streszczenie

Metodami elektrometrycznymi, opisanymi w pracach poprzednich (5, 6), zostały przeprowadzone badania prądów elektrycznych i napięć wstecznych w parafinie naświetlonej uprzędnio promieniami RÖNTGENA. Stwierdzono, że po naświetleniu promieniami RÖNTGENA parafina posiadała te same własności, (ten sam charakter zależności prądowo-czasowych i prądowo-napięciowych), co i po naświetleniu promieniami γ , mimo że naświetlanie promieniami RÖNTGENA powodowało znacznie większy wzrost prądów elektrycznych. W tejże parafinie zostały wykonane metodą specjalną bezpośrednie pomiary prądów przewodzonych. Na tej drodze stwierdzono, że obserwowany w naświetlonej parafinie zawiły kształt charakterystyk prądowo-czasowych i prądowo-napięciowych jest spowodowany istnieniem obok siebie prądu absorpcyjnego i prądu przewodzonego o zasadniczo odmiennych własnościach. Zbadane zostały prądy elektryczne w parafinie podczas naświetlania jej promieniami RÖNTGENA. Stwierdzono, że naświetlanie to wywiera na prądy absorpcyjne wpływ inny, niż na prądy przewodzone. Z zaobserwowanych zależności wyciągnięto szereg ogólnych wniosków co do natury zjawiska.

Literaturverzeichnis

1. HOFFMANN, G.: *Phys. ZS.* **26**, 913 (1925).
2. NASLEDOW, D. und SCHARAWSKY, P.: *Ann. d. Phys.* **3**, 63 (1929).
3. NEUMANN, H.: *ZS. f. Phys.* **45**, 717 (1927).
4. v. SCHWEIDLER, E.: *Ann. d. Phys.* **24**, 711 (1907).
5. ŚCISŁOWSKI, W.: *Acta Phys. Pol.* **4**, 123 (1935).
6. ŚCISŁOWSKI, W.: *Acta Phys. Pol.* **6**, 403 (1937).
7. TUTSCHKEWITSCH, W. M.: *Ann. d. Phys.* **6**, 622 (1930).

Zur Theorie des COMPTONEffekts

W sprawie teorii zjawiska COMPTONA

Von E. GÓRA, Lemberg, Institut für theoretische Physik der Johann Casimir Universität

(Eingegangen am 20. Juli 1938)

Die Einführung eines von HEISENBERG vorgeschlagenen Einschaltvorgangs ermöglicht es, an Stelle der bisher ausschliesslich verwendeten ersten Näherung eine exaktere Lösung der Wellengleichung für indirekte Prozesse anzugeben. Die erhaltenen Resultate lassen sich im Rahmen der üblichen Theorie auswerten, wenn vorausgesetzt wird, dass die Dauer des Einschaltvorganges viel kleiner als die Dauer des ganzen Prozesses ist. Der Gesamtverlauf des Prozesses dürfte dann von dem Einschaltvorgang nahezu unabhängig sein.

Für den COMPTONEffekt ergeben sich auf Grund der gewonnenen Formeln Wirkungsquerschnitte, die für Wellenlängen der beteiligten Quanten von der Grössenordnung des klassischen Elektronenradius beträchtlich kleiner werden als die durch die in erster Näherung erhaltene KLEIN-NISHINA Formel gegebenen. Für die härtesten, derzeit zu Versuchszwecken verfügbaren, γ -Strahlen dürften die berechneten Abweichungen bereits beobachtbar sein.

Einleitung

Die bekannten Formeln für Wirkungsquerschnitte in der Theorie des COMPTONEffekts und verwandter Prozesse stellen eine erste Näherung dar und setzen also rasche Konvergenz des verwendeten Näherungsverfahrens voraus. Ob dies der Fall sei, liess sich jedoch nicht nachprüfen, da Versuche höhere Näherungen zu erhalten zu physikalisch sinnlosen Resultaten führten. In der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, dass diese Schwierigkeiten möglicherweise auf die üblichen Anfangsbedingungen zurückzuführen sind, durch welche man ein plötzliches Einsetzen der Störung mit ihrer vollen Stärke voraussetzt. Nimmt man hingegen, einem Vorschlag HEISENBERGS folgend, ein allmähliches Einsetzen der Störung an, dessen Dauer viele Perioden der den Energiedifferenzen zwischen Anfangs- und Zwischenzustand entsprechenden Schwingungen

umfasst, so lässt sich eine sinnvolle genauere Lösung der Ausgangsgleichungen des Problems angeben. Für den Grenzfall eines adiabatischen Einschaltvorgangs stellt diese eine exakte Lösung dar.

Die so erhaltenen Formeln lassen sich im Rahmen der üblichen Theorie auswerten, wenn vorausgesetzt wird, dass die Dauer des Einschaltvorgangs viel kleiner als die des ganzen Prozesses ist. Nur dann wird nämlich der Gesamtverlauf des Prozesses von dem Einschaltvorgang nahezu unabhängig. Für COMPTONstreuung erhält man so für den differentiellen Wirkungsquerschnitt eine Formel, die für nicht zu kleine Wellenlängen der beteiligten Quanten in die bekannte KLEIN-NISHINA Formel übergeht, während sie für Wellenlängen von der Grössenordnung des klassischen Elektronenradius viel kleinere Werte als die letztere ergibt. Dieses Resultat entspricht im wesentlichen einer wiederholt auf Grund korrespondenzmässiger Überlegungen ausgesprochenen Vermutung, dass für diese Wellenlängen die in erster Näherung vernachlässigte Rückwirkung des Elektrons auf die einfallende Strahlung die Wahrscheinlichkeit des Prozesses erheblich beeinflussen dürfte. Tatsächlich kann man die bei Anwendung des üblichen Näherungsverfahrens vernachlässigten und in der vorliegenden Arbeit berücksichtigten Glieder in den Differentialgleichungen des Problems als Ausdruck einer derartigen Rückwirkung deuten.

I. Die Ausgangsgleichungen

Den Ausgangspunkt der üblichen Behandlungsweise der in der Quantentheorie der Strahlung untersuchten Probleme bildet das Gleichungssystem ((3), S. 174)

$$i\hbar \dot{b}_n = \sum_{n'} (b_n | V | b_{n'}) b_{n'} e^{i(H'_0 - H''_0)t/\hbar},$$

b_n und $(b_n | V | b_{n'})$ bezeichnen hierbei die Darsteller der Zustände bzw. der Störenergie und H'_0 die Eigenwerte der Energie der ungestörten Zustände. Mit den Bezeichnungen $A'_{nn'} = (b_n | V | b_{n'})/\hbar$, $\nu' = H'_0/\hbar$ und $\nu'' = \nu' - \nu''$ lässt sich dieses einfacher

$$i\dot{b}' = \sum_{n'} A'_{nn'} b_{n'} e^{i\nu'' t} \quad (1)$$

schreiben.

In den zu behandelnden Problemen gehören die möglichen Endzustände, die wir im folgenden durch Indizes λ bezeichnen wollen, einem kontinuierlichen Energiespektrum an. Für direkte Übergänge aus einem bestimmten Anfangszustand in einen dieser Endzustände lautet (1)

$$i\dot{b}_0 = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^0 b_{\lambda} e^{i\nu_{\lambda}^0 t}, \quad (2a)$$

$$i\dot{b}_\lambda = A_0^\lambda b_0 e^{i\nu_0^\lambda t} \quad (2b)$$

(s. etwa (5), S. 111). Diese Gleichung brauchen wir nur zur übersichtlicheren Darstellung der zu verwendenden Methode. COMPTONSTreuung, wie überhaupt alle Prozesse, an welchen nur ein freies Elektron und Quanten beteiligt sind, kann nicht als direkter Übergang behandelt werden, da bei Absorption oder Emission eines Quants durch ein freies Elektron Energie und Impuls nicht gleichzeitig erhalten sein und also Übergänge erst über nichtstationäre Zustände unbestimmter Energie erfolgen können. Auch in den nichtstationären Zuständen muss jedoch der Impuls erhalten bleiben ((5), 96), was zur Folge hat, dass, wenn ausser dem bestimmten Anfangszustand noch ein bestimmter Endzustand ins Auge gefasst wird, jeweils nur acht diskrete Zwischenzustände möglich sind ((5), 147f., 205f.). Nur Übergänge in und aus diesen Zwischenzuständen, die wir durch Indizes λ bezeichnen wollen, sind erlaubt. Für derartige indirekte Prozesse lautet (1):

$$i\dot{b}_0 = \sum_r A_0^r b_r e^{i\nu_0^r t}; \quad (3a)$$

$$i\dot{b}_\lambda = A_0^\lambda b_0 e^{i\nu_0^\lambda t} + \sum_k A_\lambda^k b_k e^{i\nu_\lambda^k t}; \quad (3b)$$

$$i\dot{b}_\lambda = \sum_r A_\lambda^r b_r e^{i\nu_\lambda^r t}. \quad (3c)$$

Bei Anwendung der üblichen, sogenannten DIRACschen, Näherungsmethode zur Lösung von (2) oder (3) setzt man voraus, dass die Störung klein und zeitlich konstant ist und führt die Anfangsbedingungen

$$b_0(0) = 1, \quad b_\lambda(0) = 0, \quad (4)$$

$$b_0(0) = 1, \quad b_\lambda(0) = 0, \quad b_\lambda(0) = 0 \quad (4')$$

für direkte bzw. indirekte Prozesse ein. Man kann dann in erster Näherung $b_0(t) = 1$ setzen und erhält nach Fortlassung aller bei diesen Voraussetzungen kleinen Glieder die Gleichungen

$$i\dot{b}_\lambda = A_0^\lambda e^{i\nu_0^\lambda t} \quad (2')$$

für direkte und

$$i\dot{b}_\lambda = A_0^\lambda e^{i\nu_0^\lambda t}, \quad (3'b)$$

$$i\dot{b}_\lambda = \sum_r A_\lambda^r b_r e^{i\nu_\lambda^r t} \quad (3'c)$$

für indirekte Prozesse ((5), 89). Aus diesen ergeben sich die Dämpfungskonstanten γ bzw. die Übergangswahrscheinlichkeiten $w = 2\gamma$ ((5), 90)

$$w = 2\gamma = 2\pi(\rho|A_0^\lambda|^2)_{\nu,\lambda=\nu^0} \quad (5)$$

für direkte und

$$w = 2\gamma = 2\pi(\rho|\sum_{\lambda} A_{\lambda}^{\lambda} A_0^{\lambda}/\nu_{\lambda}^0|^2)_{\nu,\lambda=\nu^0} \quad (6)$$

für indirekte Prozesse, wobei ρ die Zustandsdichte bedeutet.

WEISSKOPF und WIGNER (9) haben gezeigt, dass bei denselben Voraussetzungen

$$b_0 = e^{-\gamma t} \quad (7)$$

mit (5) für γ eine exakte Lösung von (2) ist. Sie setzen (7) in (2b) ein, integrieren und erhalten bei Berücksichtigung von (4)

$$b_{\nu} = A_0^{\lambda} \frac{e^{(i\nu_0^{\lambda}-\gamma)t} - 1}{\nu_{\lambda}^0 - i/\gamma} \quad (8)$$

und mit diesem Ausdruck aus (2a), wobei die Summe über λ in üblicher Weise durch ein Integral ersetzt wird:

$$i\dot{b}_0 = b_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho d\nu^{\lambda} |A_0^{\lambda}|^2 \frac{1 - e^{i(\nu_{\lambda}^0 - i/\gamma)t}}{\nu^0 - i/\gamma}. \quad (9)$$

Nach Ausführung der Integration erhalten sie

$$i\dot{b}_0 = b_0 - i\pi(\rho|A_0^{\lambda}|^2)_{\nu,0}, \quad (10)$$

woraus folgt, dass in (7) für γ der aus (5) erhaltene Wert

$$\gamma = \pi(\rho|A_0^{\lambda}|^2)_{\nu,0} \quad (11)$$

zu setzen ist. Daraus geht hervor, dass in diesem Fall die DIRACsche Methode bereits das richtige Resultat liefert, was hingegen, wie wir sehen werden, für indirekte Übergänge im allgemeinen nicht mehr der Fall ist.

Zur Lösung von (3) lässt sich der Ansatz (7) nicht verwenden, falls verlangt wird, dass die Anfangsbedingung $b_{\nu}(0) = 0$ erfüllt ist. Man erhält dann nämlich in erster Näherung für b_{ν} denselben Ausdruck (8) wie für b_{λ} aus (2') mit ν statt λ . Setzt man diesen Ausdruck auf der rechten Seite von (3a) ein, so sieht man, dass die Glieder mit $e^{i\nu^0 t}$, die den Eigenschwingungen der Zwischenzustände zuzuschreiben sind, durch

keine Glieder auf linken Seite kompensiert werden können, da für indirekte Übergänge voraussetzungsgemäss $\nu_0 \neq 0$ ist. Die entsprechenden

Glieder mit $e^{i\nu_0^0 t}$ in (9) können hingegen (vgl. (10)) mit den die erzwungene Schwingung darstellenden zusammengefasst werden, da $e^{i\nu_0^0 t}$ bei der Integration über die Resonanzstelle $\nu_0^0 = 0$ durch den Wert 1 ersetzt wird.

Diese Schwierigkeit lässt sich umgehen, wenn man die Anfangsbedingung $b_r(0) = 0$ aufgibt und b_r proportional b_0 ansetzt,* also nur die erzwungene Schwingung in Betracht zieht. Dann wird $e^{-\gamma t}$, allerdings mit komplexem γ , eine exakte Lösung von (3) und man erhält nach einiger Rechnung bereits die weiter unter auf anderem Wege abgeleiteten Formeln (34) — (36). Mit einem derartigen Ansatz würde man aber voraussetzen, dass die Darsteller der Zwischenzustände dauernd mit b_0 koexistieren, was natürlich sinnlos ist. Dieses Vorgehen wäre also ganz willkürlich und gäbe auch keinerlei Aufschluss über eine etwa in Frage kommende näherungsweise Gültigkeit der so erhaltenen Resultate.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass dieser Ansatz tatsächlich, wenn auch nur näherungsweise, berechtigt ist, falls die Störung als allmählich einsetzend aufgefasst werden darf. KOCKEL (6) erwähnt einen diesbezüglichen Vorschlag HEISENBERGS, die Matricelemente A mit einer Funktion vom Typus

$$\int_{-\infty}^t \delta(t) dt, \quad \text{z. B. mit } \delta(t) = \frac{1}{T\sqrt{\pi}} e^{-t^2/T^2} \quad (12)$$

zu multiplizieren, wobei T als ungefähre Dauer des Einschaltvorgangs aufgefasst werden kann. Diese Funktion werden wir im Folgenden im allgemeinen nicht explizit anschreiben, sondern die Möglichkeit offen lassen, dass sich die A selbst in entsprechender Weise mit der Zeit ändern.

II. Direkte Übergänge

Um eine allgemeine, bei der Behandlung des Problems indirekter Übergänge benötigte, Formel abzuleiten, lösen wir zunächst die Gleichungen für direkte Übergänge (2) für den Fall beliebig zeitabhängiger A . Integration von (2b) liefert

* Bereits DIRAC (2) setzte bei der direkten, näherungsweisen Behandlung des Problems der Paarvernichtung ψ , proportional b_0 an, ohne jedoch auf die damit verbundenen begrifflichen Schwierigkeiten einzugehen. In späteren Arbeiten wurde hingegen gewöhnlich an der Anfangsbedingung $b_r(0) = 0$ festgehalten.

$$b_\lambda = -i \int_{t_0}^t dt A_0^\lambda b_0 e^{i\nu_0^\lambda t}, \quad (8')$$

was, in (2a) eingesetzt,

$$i\dot{b}_0 = -i \int_{-\infty}^{+\infty} \rho d\nu_\lambda e^{i\nu_\lambda^\lambda t} A_\lambda^0 \int_{t_0}^t dt' A_0^\lambda b_0 e^{i\nu_0^\lambda t'} \quad (9)$$

ergibt. Wir haben nun dieses Integral entsprechend umzuformen und wollen es gleich in der etwas allgemeineren Form

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho d\nu e^{-i\nu t} f(\nu, t) \int_{t_0}^t dt' g(\nu, t') b(t') e^{i\nu t'} \quad (13)$$

behandeln. Sukzessive partielle Integration nach t' ergibt zunächst

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho d\nu f \frac{1}{i\nu} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{i}{\nu} \frac{\partial}{\partial t} \right)^n g b - e^{-i\nu(t-t_0)} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{i}{\nu} \frac{\partial}{\partial t} \right)^n g b \right]_{t_0} \right]. \quad (14)$$

Die Integrationen über ν lassen sich im allgemeinen mit Hilfe der Formel

$$\oint F(\nu) \frac{d\nu}{\nu^{n+1}} = -\frac{2\pi i}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \nu^n} F(0)$$

ausführen, wobei vorauszusetzen ist, dass der Integrationsweg über dem Nullpunkt, also im negativen Sinne, verläuft. Damit diese Formel anwendbar ist, muss der Beitrag der über die im Unendlichen gelegene Begrenzung der unteren Halbebene erstreckten Integration, wie in den Gliedern mit $e^{-i\nu(t-t_0)}$ für $t > t_0$, verschwinden. Bei der üblichen Behandlungsweise des Falles zeitlich konstanter und nur frequenzabhängiger A wird nun angenommen, das dies für das erste, $e^{-i\nu(t-t_0)}$ nicht enthaltende, Glied nicht der Fall ist. Da aber dennoch das Integral konvergent bleiben muss, ist vorauszusetzen, dass $\lim_{|\nu|=\infty} \rho A^2$ bzw. in unserem allgemeineren Fall $\lim_{|\nu|=\infty} \rho f g$ endlich sind. Mit dieser Voraussetzung wird

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho d\nu f g}{i\nu} = \lim_{\gamma=0} (\rho f g)_\nu = i\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{i(\nu + i\gamma)} = -\pi (\rho f g)_{\nu=0},$$

während alle weiteren Glieder komplex integriert werden können und wir erhalten aus (14)

$$J = -\pi \left[\rho f g b + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{i\partial}{\partial v} \right)^n \left[\frac{\rho f}{n!} \frac{\partial^n}{\partial t^n} g b \right] - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{i\partial}{\partial v} \right)^n \left[\frac{\rho f}{n!} e^{-iv(t-t_0)} \left(\frac{\partial^n}{\partial t^n} g b \right)_{t_0} \right] \right]_{v=0}$$

Ausführung der n -fachen Differentiation des Produkts von $e^{-iv(t-t_0)}$ und $\rho f \left(\frac{\partial^n}{\partial t^n} g b \right)_{t_0}$ nach v und ferner Umkehrung der Reihenfolge der Summierungen liefert für die zweite Summe in (14)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(t-t_0)^j}{(n-j)! j!} \left(\frac{i\partial}{\partial v} \right)^{n-j} \left[\rho f \left(\frac{\partial^n}{\partial t^n} g b \right)_{t_0} \right] = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{i\partial}{\partial v} \right)^j \left[\frac{\rho f}{j!} \sum_{n=j}^{\infty} \frac{(t-t_0)^{n-j}}{(n-j)!} \left(\frac{\partial^n}{\partial t^n} g b \right)_{t_0} \right]$$

Die Summe über n ist nichts anderes als die Potenzreihenentwicklung von $\frac{\partial^j}{\partial t^j} g b$. Man sieht also, dass sich die von den Integrationsgrenzen t und t_0 herrührenden Glieder in (15) von $n=1$ an gegenseitig aufheben, so dass

$$J = \pi(\rho f g b)_{v=0} \tag{16}$$

wird. Auf (9) angewandt liefert diese Formel

$$b_0 = -\pi(\rho |A_0^\lambda|^2)_{v,0}. \tag{10'}$$

Die Lösung dieser Gleichung mit $b_0(t_0) = 1$ für $t = t_0$ ist

$$b_0 = e^{-\int_{t_0}^t \gamma dt}, \tag{7}$$

mit

$$\gamma(t) = \pi(\rho |A_0^\lambda|^2)_{v,0}. \tag{11'}$$

Spezielle Annahmen betreffs des Verhaltens der Zeitabhängigkeit der A für t_0 hatten wir bei Ableitung dieses Resultats nicht zu machen. Falls das Verfahren überhaupt konvergiert, sind also die erhaltenen Formeln ganz allgemeinen gültig und lassen auch die Einführung einer Einschaltfunktion vom Typus (12) mit $t_0 = -\infty$ zu. Die bereits bei Verwendung des DIRACschen Näherungsverfahrens erhaltene Formel (5) bzw. (11) bleibt also auch noch richtig, wenn eine Einschaltfunktion in Betracht gezogen wird.

Abschliessend sei noch bemerkt, dass $A=0$ für $t < 0$ und $A=Const$ für $t > 0$ in (7)–(11') eigengesetzt (7)–(11) ergibt, woraus zu ersehen ist, dass das vorgeschlagene Lösungsverfahren als Verallgemeinerung der WEISS-KOPF-WIGNERSchen Methode auf den Fall beliebig zeitabhängiger A aufgefasst werden kann.

III. Indirekte Übergänge

Nach diesen vorbereitenden Überlegungen wollen wir nun die Lösung von (3) mit nach (12) zeitabhängigen A in Angriff nehmen. Wir setzen

$$b_t = X' \frac{e^{iv_0't}}{v_0'} B_0' b_0 \quad (17)$$

an als Produkt einer später zu bestimmenden Funktion X' und der Näherungslösung für b' bei gegebenem b_0 , die man durch Integration von (3b) bei Vernachlässigung der Summe auf der rechten Seite dieser Gleichung erhält. Abkürzungshalber haben wir den Operator

$$B_0' b_0 = -iv_0' e^{iv_0't} \int_{t_0}^t dt' e^{iv_0't'} A_0' b_0 \quad (18)$$

eingeführt. Den Ausdruck (17) setzen wir in (3c) ein und erhalten durch Integration

$$ib_\lambda = \int_{t_0}^t dt' e^{iv_0'\lambda t'} H_{0X}^\lambda b_0, \quad (19)$$

wobei H_{0X}^λ den aus den B_0' gebildeten Operator

$$H_{0X}^\lambda = \sum \frac{A_\lambda' X' B_0'}{v_0'} \quad (20)$$

bedeutet. Den Ausdruck (19) führen wir in die Summe auf der rechten Seite von (3b) ein, die sich in üblicher Weise durch das Integral

$$\sum_\lambda A_\lambda' b_\lambda e^{iv_\lambda't} = -i \int_{-\infty}^{\infty} \rho d\nu^\lambda A_\lambda' e^{iv_\lambda't} \int_{t_0}^t dt' e^{iv_0'\lambda t'} H_{0X}^\lambda b_0 \quad (21)$$

ersetzen lässt. Die Formeln (13) – (16) ergeben dann *

$$\sum_\lambda A_\lambda' b_\lambda e^{iv_\lambda't} = -i\pi\rho A_\lambda' H_{0X}^\lambda e^{iv_0't} b_0, \quad (21')$$

* Da kein Missverständnis mehr möglich ist, wollen wir fortan nicht mehr besonders darauf hinweisen, dass überall $v^\lambda = v^0$ zu setzen ist.

wobei vorauszusetzen ist, dass die dort benötigten Annahmen bezüglich der Frequenzabhängigkeit der zu integrierenden Funktionen im Unendlichen auch nun erfüllt sind. Mit (17) und (21') erhalten wir schliesslich aus (3a,b) das Gleichungssystem

$$i\dot{b}_0 = H_{0X}^0 b_0, \quad (22a)$$

$$i \frac{d}{dt} \left(\frac{e^{i\nu'_0 t}}{\nu'_0} X' B'_0 b_0 \right) = e^{i\nu'_0 t} \left(A'_0 - i\pi\rho A'_k H_{0X}^\lambda \right) b_0 \quad (22b)$$

zur Bestimmung der Funktionen b_0 und X' .

Im Folgenden werden wir diese Gleichungen nur für den Fall behandeln, dass näherungsweise

$$B'_0 b_0 \cong A'_0 b_0 \quad (23)$$

gesetzt werden darf. Dann werden die Operatoren B'_0 und mit diesen auch die H_{0X}^λ gewöhnliche Funktionen.

Um zu sehen, was für Bedingungen erfüllt sein müssen, damit dies der Fall ist, schreiben wir, statt auf umständlichere allgemeinere Überlegungen einzugehen, die Einschaltfunktion (12) explizit in (18) an:

$$B'_0 b_0 = i\nu'_0 e^{i\nu'_0 t} \int_{-\infty}^t dt' e^{i\nu'_0 t'} b_0(t') A'_0 \int_{-\infty}^{t'} \delta(\tau) d\tau \quad (24)$$

und vertauschen die Reihenfolge der Integrationen nach t' und τ :

$$B'_0 b_0 = i\nu'_0 e^{i\nu'_0 t} A'_0 \int_{-\infty}^t d\tau \delta(\tau) \int_{\tau}^t dt' e^{i\nu'_0 t'} b_0(t'). \quad (24')$$

Das Integral über t' kann man, vorausgesetzt, dass (vgl. auch unten (37))

$$|\dot{b}_0| \ll |\nu'_0 b_0| \quad (25)$$

ist, partiell nach t' integrieren und nur das erste Glied beibehalten. Bei Verwendung des üblichen Normalisierungsverfahrens, wonach wegen des beliebig gross zu wählenden Normalisierungsvolumens die A beliebig klein gemacht werden können, ist die Bedingung (25) natürlich immer zu erfüllen. Man erhält also aus (24')

$$B'_0 b_0 = A'_0 \left[b_0(t) \int_{-\infty}^t \delta(\tau) d\tau - e^{i\nu'_0 t} \int_{-\infty}^t e^{i\nu'_0 \tau} \delta(\tau) d\tau \right]. \quad (26)$$

Der zweite Teil dieses Ausdruckes bleibt im Vergleich mit dem ersten klein, wenn sich $\delta(\tau)$, das ungefähr wie $1/T\sqrt{\pi} \cdot e^{-\tau^2/T^2}$ verlaufen dürfte, viel langsamer ändert als $e^{iv_0'\tau}$. Die Grösse T , die die Grössenordnung der Dauer des Einschaltvorgangs angibt, muss also die Bedingung

$$T \gg \frac{1}{|v_0'|} \quad (27)$$

erfüllen, damit zu allen Zeiten in hinreichender Näherung

$$B_0' b_0 = b_0 A_0' \int \delta(\tau) d\tau \quad (26')$$

ist. Nach Einbeziehung der Einschaltfunktion in A_0' wird daraus (23).

Für ein derartiges allmähliches Einschalten der Störung erhalten wir nun leicht die gesuchte Näherungslösung von (22). Zunächst integrieren wir noch ganz allgemein (22b):

$$\frac{e^{iv_0't}}{iv_0'} X' B_0' b_0 = \int_{-\infty}^t dt' e^{iv_0't'} (A_0' - i\pi\rho A_\lambda' H_{0X}^\lambda) b_0$$

und behandeln das Integral auf der rechten Seite ebenso wie (24), wobei vorauszusetzen ist, dass auch die Zeitabhängigkeit der X' von derselben Art wie die der A ist. Die Zulässigkeit dieser Annahme wird nachträglich durch das erhaltene Resultat bestätigt. Nach Kürzung beider Seiten durch $b_0 e^{iv_0't}/iv_0'$ erhält man so die algebraischen Gleichungen

$$X' A_0' = A_0' - i\pi\rho A_\lambda' H_{0X}^\lambda \quad (28)$$

zur Bestimmung der X' . Multiplikation der einzelnen Gleichungen mit A_0^λ/v_0' und Addition ergibt

$$H_{0X}^\lambda = H_0^\lambda - i\pi\rho H_\lambda^\lambda H_{0X}^\lambda,$$

woraus

$$H_{0X}^\lambda = \frac{H_0^\lambda}{1 + i\pi\rho H_\lambda^\lambda} \quad (29)$$

folgt. H_0^λ und H_λ^λ bezeichnen hier Summen vom Typus

$$H_n^m = \sum_r \frac{A_r^m A_n^r}{v_0^r} \quad (30)$$

Einsetzen von (29) in (28) liefert für X' die Formel

$$X' A'_0 = A'_0 - i \frac{\pi \rho A'_\lambda H_0^\lambda}{1 + i \pi \rho H_\lambda^\lambda}, \quad (31)$$

mit Hilfe welcher aus (22a) die Gleichung

$$\frac{\dot{b}_0}{b_0} = -i H_0^0 - \frac{\pi \rho |H_0^\lambda|^2}{1 + i \pi \rho H_\lambda^\lambda} = -i(H_0^0 - \kappa \gamma) - \gamma \quad (32)$$

folgt, deren Lösung

$$b = e^{-\int_{t_0}^t dt [i(H_0^0 - \kappa \gamma) + \gamma]} \quad (33)$$

ist. Hierbei haben wir mit γ den, wie in (11'), zeitabhängigen Dämpfungskoeffizienten

$$\gamma = \frac{\pi \rho |H_0^\lambda|^2}{1 + \kappa^2} \quad (34)$$

bezeichnet und abkürzungshalber den dimensionslosen Ausdruck

$$\kappa = \pi \rho H_\lambda^\lambda \quad (35)$$

eingeführt.

Beachtenswert ist in (33) das Auftreten eines Imaginärteiles im Exponenten. Man dürfte diese „Frequenzverschiebung“ als Ausdruck einer zusätzlichen Wechselwirkungsenergie

$$W = \hbar(H_0^0 - \kappa \gamma) \quad (36)$$

zu deuten haben. Auf die Diskussion dieses Resultats, das bei der Behandlung des Problems der transversalen Selbstenergie des Elektrons von Bedeutung sein dürfte, müssen wir jedoch in der vorliegenden Arbeit verzichten und werden uns im folgenden auf die Diskussion der Formel (34) beschränken.

Zwecks Vergleichs der erhaltenen Formeln mit den DIRACschen Näherungsformeln nehmen wir an, dass die A mit Ablauf des Einschaltvorgangs die nach der üblichen Theorie berechneten Werte annehmen und ferner, dass die grössenordnungsmässig durch die reziproke Dämpfungskonstante γ gegebene Dauer des ganzen Prozesses viel grösser als die des eigentlichen Einschaltvorgangs T ist. Diese Voraussetzung können wir mit (27) zusammenfassend

$$\gamma \ll \frac{1}{T} \ll |\nu^0| \quad (37)$$

schreiben, worin auch (25) enthalten ist. Ist also diese Bedingung erfüllt, so wäre zu erwarten, dass die beobachtete Übergangswahrscheinlichkeit nahezu unabhängig vom Einschaltvorgang ist und dass Einsetzen der im Rahmen der üblichen Theorie berechneten A und ρ in (34) ungefähr richtige Resultate ergibt.

Die so erhaltenen Formeln sind im allgemeinen nicht mit den auf Grund der DIRACschen Näherungsmethode abgeleiteten identisch. Sie dürften aber den letzteren, die eine erste Näherung darstellen, vorzuziehen sein, da sie zum mindesten für den Grenzfall eines adiabatische Einschaltvorganges als exakte Lösung der Gleichung (3) angesehen werden können. Zu ihren Gunsten dürfte auch der Umstand sprechen, dass sie, wie im folgenden für COMPTONstreuung gezeigt werden soll, im Bereich sehr hoher Energien physikalisch sinnvollere Resultate liefern als die DIRACschen Näherungsformeln, mit welchen sie nur im Bereich nicht zu hoher Energien identisch werden.

IV. COMPTONstreuung

Bei der Berechnung von Wirkungsquerschnitten für COMPTONstreuung und verwandte Probleme benutzte man bisher ausschliesslich die DIRACsche Näherungsformel (6) $\gamma = \pi\rho |H_{\lambda}^0|^2$, bzw. $\gamma = \pi\rho_E |H_{\lambda,E}^0|^2/\hbar$, wenn ρ und H in Energie- statt in Frequenzeinheiten ausgedrückt werden ($\rho_E = \rho/\hbar$, $H_E = \hbar H$). Aus dieser ergibt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt (vgl. etwa (5), 122)

$$\frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\gamma}{2\pi c} = \frac{1}{2\hbar c} \rho_E |H_{\lambda,E}^0|^2.$$

Für den COMPTONEffekt erhält man so die bekannte KLEIN-NISHINA Formel. Ist hingegen γ durch (34) gegeben, so wird

$$\frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{1}{2\hbar c} \frac{\rho_E |H_{\lambda,E}^0|^2}{1 + \kappa^2} \quad (38)$$

Die K.-N. Formel und entsprechende Formeln für andere Prozesse dürften also nur verlässlich sein, solange die Bedingung

$$\kappa^2 \ll 1 \quad (39)$$

erfüllt ist.

Bei der Berechnung des Ausdruckes $\kappa = \pi\rho_E H_{\lambda,E}^{\lambda}$ entnehmen wir im Sinn der getroffenen Annahmen die benötigten Grössen der üblichen Theorie des COMPTONEffektes. Da ρ_E , wie aus der Ableitung von (31) hervorgeht, dasselbe ist, wie das in der DIRACschen Formel (6), haben wir nur die Summe $H_{\lambda,E}^{\lambda} = \hbar \sum_{\lambda} |A_{\lambda}|^2 / \nu^0$ zu berechnen. Da in der bei der Ableitung

der K.-N. Formel allein benötigten Summe $H_\lambda^0 = \sum A_i^0 A_\lambda^0 / v_i^0$ dieselben A_i^0 und v_i^0 auftreten, wie in H_λ^λ , können wir diese (vgl. (5), 95, 148f., 182), einfach übernehmen und erhalten

$$H_{\lambda,E}^\lambda = 2\pi e^2 \hbar^2 c^2 \sum_{l=1}^4 \left\{ \frac{1}{k_r} \frac{|u_\lambda^*(\vec{k}_s - \vec{k}_r) \rho_{1\sigma} \vec{s} \cdot \vec{r} u_l(\vec{k}_s)|^2}{\mu - E(\vec{k}_s) + k_s} + \frac{1}{k_s} \frac{|u_\lambda^*(\vec{k}_s - \vec{k}_r) \rho_{1\sigma} \vec{s} u_l(-\vec{k}_r)|^2}{\mu - E(-\vec{k}_r) - k_r} \right\} \quad (40)$$

Hierbei bezeichnen die $u(\vec{k})$ und $E(\vec{k})$ die Amplituden der DIRACschen charakteristischen Funktionen und die Energie eines Elektrons mit Impulsvektor \vec{k}/c , μ — dessen Selbstenergie (mc^2), k_s und k_r — die Energien des einfallenden und gestreuten Quants. $\rho_{1\sigma} \vec{s}$ und $\rho_{1\sigma} \vec{r}$ sind die Komponenten des DIRACschen Matrixvektors $\rho_{1\sigma}$ in den Polarisationsrichtungen \vec{s} und \vec{r} dieser Quants. Die Indizes l schliesslich beziehen sich auf die Zwischenzustände.

Zur Auswertung dieser Summe dürfte die von WALLER (8) zur Berechnung von H_λ^0 verwendete direkte Methode am zweckmässigsten sein. In enger Anlehnung an diese setzen wir zunächst zwecks Ausführung der Summierungen über l :

$$a_l = \frac{u_l^*(k_s) \rho_{1\sigma} \vec{r} u_\lambda(\vec{k}_s - \vec{k}_r)}{\mu - E(\vec{k}_s) + k_s}; \quad b_l = \frac{u_l^*(-\vec{k}_r) \rho_{1\sigma} \vec{s} u_\lambda(\vec{k}_s - \vec{k}_r)}{\mu - E(-\vec{k}_r) - k_r}$$

Aus der Orthogonalität der u_l ergibt sich

$$\sum_{l=1}^4 a_l [\mu - E(\vec{k}_s) + k_s] u_l(\vec{k}_s) = \rho_{1\sigma} \vec{r} u_\lambda(\vec{k}_s - \vec{k}_r)$$

und daraus, da $u_l(\vec{k}_s)$ eine Lösung der DIRACschen Gleichung ist,

$$[\mu + k_s + \rho_{1\sigma} \vec{k}_s + \rho_3 \mu] \sum_{l=1}^4 a_l u_l(\vec{k}_s) = \rho_{1\sigma} \vec{r} u_\lambda(\vec{k}_s - \vec{k}_r).$$

Multiplizieren wir diese Gleichung von links mit $-\mu - k_s + \rho_{1\sigma} \vec{k}_s + \rho_3 \mu$, so erhalten wir

$$\sum_{l=1}^4 a_l u_l(\vec{k}_s) = 1/2 \mu k_s (k_r \rho_1 \vec{\sigma} \cdot \vec{r} + i \vec{\sigma} \cdot \vec{r} \times \vec{k}_r - 2 \vec{k}_s \cdot \vec{r}) u_\lambda(\vec{k}_s - \vec{k}_r),$$

wobei von der DIRACschen Formel $(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$ und ferner von der Tatsache, dass die u_λ Lösungen der DIRACschen Gleichung sind, Gebrauch gemacht wurde. Ebenso folgt:

$$\sum_{l=1}^4 b_l u_l(-\vec{k}_r) = 1/2 \mu k_r (k_s \rho_1 \vec{\sigma} \cdot \vec{s} + i \vec{\sigma} \cdot \vec{s} \times \vec{k}_s - 2 \vec{k}_r \cdot \vec{s}) u_\lambda(\vec{k}_s - \vec{k}_r).$$

Damit sind die Summen über l ausgeführt. Unter Benutzung bekannter Vektorformeln erhält man nun leicht

$$H_{\lambda E}^\lambda = -\frac{\pi e^2 \hbar^2 c^2}{\mu k_s k_r} u_\lambda^*(\vec{k}_s - \vec{k}_r) \omega u_\lambda(\vec{k}_s - \vec{k}_r), \quad (41)$$

wobei ω die vierreihige Matrix

$$\omega = k_s + k_r + \rho_1 \vec{\sigma} \cdot (\vec{k}_s + \vec{k}_r - 2 \vec{r} \cdot \vec{k}_s \vec{r} - 2 \vec{s} \cdot \vec{k}_r \vec{s}) \quad (41')$$

darstellt. Da $u_\lambda^* u_\lambda = 1$ und $u_\lambda^*(\vec{p}) \rho_1 \vec{\sigma} u_\lambda(\vec{p}) = \vec{p}/E$ ist, wobei E die Energie des Elektrons im betrachteten Zustand, in unserem Falle $E = \mu + k_s - k_r$, bezeichnet, erhalten wir also

$$H_{\lambda E}^\lambda = \frac{\pi e^2 \hbar^2 c^2}{\mu k_s k_r} \left\{ k_s + k_r + \frac{1}{E} \left[k_s^2 - k_r^2 - 2 (\vec{k}_s \cdot \vec{r})^2 + 2 (\vec{k}_r \cdot \vec{s})^2 \right] \right\}. \quad (42)$$

Hierbei hatten wir zu berücksichtigen, dass $\vec{k}_s \cdot \vec{s}$ und $\vec{k}_r \cdot \vec{r}$ verschwinden. (42) und den der üblichen Theorie des COMPTONEffektes entnommenen Ausdruck für die Zustandsdichte ((5), 149):

$$\rho_E = \frac{4\pi k_r^2}{(2\pi \hbar c)^3} \frac{E k_r}{\mu k_s} \quad (43)$$

setzen wir in (35) ein und erhalten

$$x = \frac{\alpha k_r^2}{\mu^2 k_s^2} \left\{ \frac{\mu(k_s + k_r)}{2} + k_s^2 - k_r^2 - (\vec{k}_s \cdot \vec{r})^2 + (\vec{k}_r \cdot \vec{s})^2 \right\}, \quad (44)$$

wobei α die Feinstrukturkonstante $e^2/\hbar c$ bezeichnet.

Bei Anwendung dieser allgemeinen Formel haben wir noch die möglichen Polarisationsrichtungen \vec{r} des Streuquants in Betracht zu ziehen. Bezeichnen wir diejenigen Winkel, die \vec{k}_s mit \vec{k}_r und \vec{s} mit dem Vektorprodukt $\vec{k}_s \times \vec{k}_r$ bildet, mit φ und θ , so erhalten wir für $\vec{r} \parallel \vec{k}_s \times \vec{k}_r$

$$\kappa_{\parallel} = \frac{\alpha k_r^2}{\mu^2 k_s^2} \left[\frac{\mu(k_s + k_r)}{2} + k_s^2 - k_r^2 + k_r^2 \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta \right] \quad (44')$$

und für $\vec{r} \perp \vec{k}_s \times \vec{k}_r$,

$$\kappa_{\perp} = \frac{\alpha k_r^2}{\mu^2 k_s^2} \left[\frac{\mu(k_s + k_r)}{2} + k_s^2 - k_r^2 - \sin^2 \varphi (k_s^2 - k_r^2 \sin^2 \vartheta) \right]. \quad (44'')$$

Zur Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnittes setzen wir (44) in (38) ein, wobei wir die entsprechenden $|H_{\lambda}^h|^2$ WALLERS Arbeit (8) entnehmen. Durch Mittelung die beiden so erhaltenen Ausdrücke ergibt sich, genau so wie bei Ableitung der K.-N. Formel, der differentielle Wirkungsquerschnitt für unpolarisiertes Licht.

$$\frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{4} x \left[\frac{(1-x)^2 + 4x \cos^2 \vartheta}{1+x^2_{\parallel}} + \frac{(1-x)^2 + 4x \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{1+x^2_{\perp}} \right], \quad (45)$$

wobei abkürzungshalber $x = k_r/k_s$ und $r_0 = e^2/mc^2$ gesetzt wurde. Für verschwindende x wird diese Formel mit der K.-N. Formel:

$$\frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} x(1+x^2 - 2x \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi) \quad (45')$$

identisch.

V. Diskussion

Ehe wir auf die allgemeine Diskussion von (44) und (45) näher eingehen, betrachten wir noch den Spezialfall von Streuung in der Richtung des einfallenden Quants. Da dann $\sin \varphi = 0$, $k_s = k_r$ ist, vereinfacht sich (44) zu

$$\kappa_0 = \frac{\alpha k_s}{\mu} = \frac{r_0}{\chi}, \quad (46)$$

mit $\chi = \lambda/2\pi = \hbar c/k_s$, und daher (45) zu

$$\left(\frac{d\Phi}{d\Omega} \right)_0 = \frac{r_0^2 \chi^2}{r_0^2 + \chi^2}. \quad (47)$$

Für sehr hohe Energien, $k \gg 137 \mu$, $\chi \ll r_0$, ist demnach

$$\lim_{x=0} \left(\frac{d\Phi}{d\Omega} \right)_0 \approx \chi^2, \quad (47')$$

während nach der K.-N. Formel, wie auch nach der klassischen Streuformel, für alle Energien $(d\Phi/d\Omega)_{\varphi=0} = r_0^2$ zu erwarten wäre. Die Formel

(47) dürfte wohl als die physikalisch plausiblere anzusehen sein, da man bei exakter klassischer oder quantenmechanischer Berechnung von Wirkungsquerschnitten gewöhnlich Maximalwerte von der Grössenordnung λ^2 erhält.

Die Vermutung, dass die K.-N. Formel, wie in dem eben betrachteten Spezialfall, für k_s und $k_r \sim 137\mu$ versagt, wurde bereits auf Grund von korrespondenzmässigen Betrachtungen ausgesprochen (vgl. etwa (1) und (7)). Überraschend ist erst, dass nach (44) χ zunächst mit wachsendem Streuwinkel beträchtlich zunimmt, was eine weitere erhebliche Einschränkung des Gültigkeitsbereiches der K.-N. Formel für die entsprechenden Streurichtungen zur Folge hat. Für $k_r \sim \mu$ ist die K.-N. Formel hingegen unbeschränkt gültig, da dann nach (44) $\chi \sim 1/137$ und also neben 1 vernachlässigbar ist. Wir können uns daher bei der Diskussion des uns interessierenden Verhaltens auf den extrem relativistischen Fall beschränken. Da dann in hinreichender Näherung alle Glieder mit μ und

$$k_r^2 \sin^2 \varphi = 2(k_s - k_r) k_r \mu / k_s - (k_s - k_r)^2 \mu^2 / k_s^2$$

vernachlässigt werden können, wird einfach

$$\chi \cong \frac{\alpha k_r^2}{\mu^2 k_s^2} (k_s^2 - k_r^2). \quad (48)$$

Für $k_r \cong k_s / \sqrt{2}$ erreicht dieser Ausdruck den Maximalwert

$$\chi_{max} \cong \frac{\sigma k_s^2}{4\mu^2} \quad (49)$$

und nimmt für kleinere k_r , also grössere Streuwinkel, wieder ab. Schon für $k_s \cong 2\mu\sqrt{137} \cong 23\mu$ wird $\chi_{max} \cong 1$ und also die Streuwahrscheinlichkeit für die entsprechende Streurichtung nach unseren genaueren Formel (45) nur etwa halb so gross wie nach der K.-N. Formel (45'). Für alle Streurichtungen kann also letztere nur für $k_s \ll 23\mu$ gültig sein.

In der eben verwendeten Näherung lässt sich auch leicht der integrale Wirkungsquerschnitt berechnen, auf welchen es bei der Gegenüberstellung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse vor allem ankommt. Die K.-N. Formel liefert in dieser Näherung den integralen Wirkungsquerschnitt (vgl. (7), S. 46):

$$\Phi \cong \pi r_0^2 \frac{\mu}{k_s} \int_{\frac{\mu}{2k_s}}^1 \frac{1+x^2}{x} dx \cong \pi r_0^2 \frac{\mu}{k_s} \left(\log \frac{2k_s}{\mu} + \frac{1}{2} \right). \quad (50)$$

wobei mit x als Integrationsvariable $d\Omega = 2\pi \sin \varphi d\varphi = 2\pi \mu dx/k_s x^2$ gesetzt wurde. Nach (45) und (48) haben wir in analoger Weise das Integral

$$\Phi_1 \cong \pi r_0^2 \frac{\mu}{k_s} \int_0^1 \frac{(1+x^2)dx}{x \left[1 + a^{-2} x^4 (1-x^2)^2 \right]}$$

mit $a = 137 \mu^2/k_s^2$ zu berechnen und erhalten

$$\Phi_1 = \pi r_0^2 \frac{\mu}{k_s} \left\{ \log \frac{2k_s}{\mu} + \frac{1}{4R} \left[(\cos \psi - 2a \sin \psi) \log \frac{R^2 + 1 - 2R \cos \psi}{R^2 + 1 + 2R \cos \psi} + (\sin \psi + 2a \cos \psi) 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2R \sin \psi}{R^2 - 1} \right] \right\}, \quad (51)$$

wobei $R = \sqrt[4]{1 + 16a^2}$ und $\operatorname{tg} 2\psi = 4a$ gesetzt wurde. Für $4a \gg 1$, also $k_s \ll 23\mu$, ergibt sich daraus (50). Diese Formel kann aber wegen der bereits verwendeten Bedingung $k_s \gg \mu$ höchstens für etwa $k_s \sim 10\mu - 15\mu$ die ungefähr richtige Grössenordnung liefern. Für $k_s \gg 23\mu$ ist $4a \ll 1$ und man erhält aus (51) nach Weglassung kleinerer Glieder in a :

$$\Phi_1 = \pi r_0^2 \frac{\mu}{k_s} \left(\log \frac{2k_s}{\mu} + \frac{1}{4} \log a^2 \right) = \cong \pi r_0^2 \frac{\mu}{k_s} \log 2 \sqrt{137}. \quad (52)$$

In dieser Formel tritt die Konstante $\log 2 \sqrt{137} \cong 3,10$ an Stelle des Ausdrucks $\log 2k_s/\mu + 1/2$ in (50), dessen Wert für $k_s \cong 137\mu$ schon 6,1 beträgt. Die Gesamtstreuwahrscheinlichkeit wäre also für diese Energie nach der K.-N. Formel bereits etwa doppelt so gross wie nach unserer genaueren Formel.

Auch für die energiereichsten, derzeit zu Versuchszwecken zur Verfügung stehenden γ -Strahlen, deren Energie $k_s \sim 34\mu$ (17 MeV) ist, wird der Unterschied bereits beträchtlich und zwar liefert der Klammerausdruck in (51) mit diesem k_s den Wert 3,7 gegenüber dem Wert 4,7 nach (50) und für die oben erwähnte kritische Energie $k_s \cong 23\mu$ die analogen Werte 3,8 gegenüber 4,35. Bei Benutzung der K.-N. Formel erhält man also für diese Energien des einfallenden Quants um etwa 25% bzw. 15% zu grosse Werte für die Gesamtstreuwahrscheinlichkeit. Ein derartiger Unterschied könnte bereits experimentell feststellbar sein. Tatsächlich scheint eine Andeutung eines derartigen Verhaltens bereits vorzuliegen. GAERTNER und CRANE (4) verglichen die Anzahl und Energieverteilung der durch γ -Strahlung bis zu 34μ (durch Beschichtung von Lithium mit Protonen erzeugt) ausgelösten COMPTON-Rückstosselektronen und der gleichzeitig ausgelösten Paarelektronen und glaubten folgern zu dürfen, dass die K.-N. Formel

für diese Energien zu grosse Streuwahrscheinlichkeiten liefert. Qualitativ entspricht dieses Verhalten dem nach unseren Überlegungen zu erwartenden.

Es wäre vielleicht noch darauf hinzuweisen, dass erst die künstliche Radioaktivität die Möglichkeit bietet, auf experimentellem Wege zwischen den Formeln erster und höherer Näherung zu entscheiden. Zur Zeit der Ableitung der K.-N. Formel waren nur γ -Strahlen bis etwa $k_s \sim 5\mu$ verfügbar. Für diese ist aber nach (49) $\kappa_{max}^2 \sim 1/500$ und daher die in höherer Näherung erhaltene Korrektur völlig belanglos. Der Unterschied wird erst für $k_s \sim 20\mu$ merklich.

Ich fühle mich verpflichtet, dem „Zarząd Funduszu Kultury Narodowej“ für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, bestens zu danken.

Streszczenie

Autor, posługując się proponowaną przez HEISENBERGA funkcją włączenia, otrzymuje dokładniejsze rozwiązanie równań wyjściowych teorii procesów pośrednich, niż to dawała dotychczas stosowana metoda DIRACA. Zastosowanie otrzymanych wzorów do poszczególnych zagadnień w ramach obecnej teorii jest możliwe przy założeniu, że czas, podczas którego następuje włączenie zaburzenia, jest znacznie krótszy, niż czas trwania całego procesu, którego przebieg jest wtedy w przybliżeniu niezależny od sposobu włączenia.

Z otrzymanych wzorów można wyliczyć prawdopodobieństwo rozpraszania COMPTONOWSKIEGO w ten sam sposób jak dotychczas. Okazuje się przy tym, że wzór KLEINA-NISHINY, otrzymany metodą DIRACA, może być stosowany jedynie w zakresie nie zbyt krótkich fal, podczas gdy dla fal rzędu długości klasycznego promienia elektronu daje za duże prawdopodobieństwo rozpraszania. Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń, można by sprawdzić otrzymany poprawiony wzór KLEINA-NISHINY drogą doświadczalną przy użyciu najtwardszych obecnie znanych promieni γ .

Literaturverzeichnis

1. BOHR, N.: Conf. VOLTA sur la physique nucléaire. Rome (1932).
2. DIRAC, P. A. M.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 361 (1930).
3. " " " " Quantum Mechanics. Cambridge (1936).
4. GAERTNER, E. R. and CRANE, H. R.: *Phys. Rev.* **52**, 582 (1937).
5. HEITLER, W.: Quantum Theory of Radiation. Cambridge (1936).
6. KOCKEL, B.: *ZS. f. Phys.* **107**, 153 (1937).
7. NORDHEIM, L.: *Ann. de l'Institut Poincaré* **6**, 1 (1936).
8. WALLER, I.: *ZS. f. Phys.* **61**, 837 (1930).
9. WEISSKOPF, V. und WIGNER, E.: *ZS. für Phys.* **63**, 54 (1930).

Über den Einfluss von Fremdgaszusatz auf die Absorption der Hg -Linie 4078 \AA durch Selendampf

*Wpływ gazu obcego na pochłanianie prążka 4078 \AA rtęci przez parę
selenu (Se_2)*

Von T. SKALINSKI, Warschau, Institut für Experimentalphysik der Josef
Piłsudski Universität

(Eingegangen am 13. September 1938)

Im Zusammenhang mit der von HEIL und anderen beobachteten Fluoreszenzauslöschung des Selendampfes, die durch Fremdgaszusatz zum fluoreszierenden Dampf bedingt ist, wurden Untersuchungen über den Einfluss des Stickstoffzusatzes auf die Absorption des Selendampfes durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde mit Hilfe einer Apparatur von grossem Auflösungsvermögen (eine mit einem Monochromator gekreuzte LUMMER-GEHRCKE-Platte) die Absorptionsveränderung einiger von der verbreiterten Hg -Linie 4078 \AA überdeckten Rotationslinien untersucht.

Es konnte festgestellt werden, dass der Stickstoffzusatz ($p = 33,5 \text{ mm Hg}$) eine Zunahme der Absorption hervorruft, wodurch eine indirekte Bestätigung der von oben genanntem Verfasser vorgeschlagenen Annahme vom prädissoziationsartigen Charakter der Fluoreszenzauslöschung erlangt wird.

Einleitung

Bei der Untersuchung des Einflusses von Zusatzgasen auf die Fluoreszenz des Selendampfes fand HEIL (5), dass sowohl die durch die Linien der Hg -Lampe, als auch die durch Kohlebogenlicht erregten Serien sehr stark durch Stickstoff- oder Argonzusatz ausgelöscht werden.

Diese Auslöschung ist nach HEIL folgendermassen zu erklären. In Abwesenheit eines Fremdgases kann ein im angeregten stabilen Zustand befindliches Selenmolekül (die FRANK-CONDONSche Potentialkurve weist ein Minimum auf) nicht in einen instabilen Zustand spontan übergehen (Abstossungskurve ohne Minimum). Ein solcher Übergang ist nach der KRONIGSchen Auswahlregel $\Delta J = 0$, die die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses des

Moleküls zum Ausdruck bringt, verboten. In Anwesenheit eines Fremdgases kann aber die Auswahlregel durchbrochen werden, da im Augenblick des Zusammenstosses eines erregten Moleküls mit einem Fremdgas-Atom (oder -Molekül) das Prinzip von der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses sich nicht auf das erregte Molekül allein, sondern auf das System: erregtes Molekül samt Fremdgas-Atom (oder -Molekül) bezieht.

Die Möglichkeit einer Durchbrechung der Auswahlregel bedingt ausser der vorher vorhandenen Übergangswahrscheinlichkeit mit Strahlungsemission eine endliche Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Überganges, und in der Folge den Zerfall des Moleküls in zwei unerregte Atome und dadurch eine Schwächung oder sogar vollständige Auslöschung der Fluoreszenz.

Für diese Deutung sprechen auch die im Selenmolekül herrschenden energetischen Verhältnisse. Die Dissoziationsarbeit für den normalen Elektronenzustand beträgt nämlich $2,6 eV$, während der kleinste Energiewert für den erregten Zustand (nulltes Oszillationsniveau) $3,34 eV$ ausmacht, d. h. mehr als die oben angeführte Dissoziationsenergie.

Die Arbeiten von ROSEN und Mitarbeitern (11, 12) haben zwar erwiesen, dass der Verlauf der Potentialkurven für verschiedene Zustände des Selenmoleküls ein anderer ist, als dies HEIL in seiner Arbeit hypothetisch angenommen hat, dennoch kann der von den genannten Verfassern hergeleitete Kurvenverlauf weiterhin als Grundlage für die Deutung der Fluoreszenzauslöschung dienen.

Die erwähnte Deutung erfordert als notwendige Ergänzung die Untersuchung der Absorption des Selendampfes in Anwesenheit eines Fremdgases. Der ganze Verlauf des Fluoreszenzprozesses kann nämlich in zwei Teile, in die Absorption samt Erregung und in die Emission samt Rückkehr des Moleküls zum Normalzustand gegliedert werden. Die Deutung von HEIL stützt sich auf der Annahme, dass die Auslöschung infolge Störung des zweiten der erwähnten Prozesse durch Anwesenheit von Fremdgas erfolgt. Es fehlt aber der experimentelle Beweis dafür, dass die Abnahme der Emission durch die eigentliche Auslöschung, d. h. durch den strahlungslosen Zerfall der erregten Moleküle, und nicht durch eine Störung unbekannter Art im Absorptionsakt selbst hervorgerufen wird, was in der Folge ebenfalls als Auslöschung zum Vorschein kommen müsste.

Andererseits jedoch würde, wenn der Fremdgaszusatz eine Vergrößerung der Absorption und damit eine Zunahme der erregten Molekülzahl zur Folge hätte, dieses Ergebnis zwar für die Deutung der Auslöschung durch den strahlungslosen Zerfall sprechen, doch müsste dabei die Veränderung in der Absorption bei der allgemeinen Abschätzung der Fluoreszenzauslöschung auch mit in Betracht gezogen werden.

Aus diesen Gründen war es zweckmässig den Einfluss des Fremdgas-

zusatzes auf die Absorptionslinien des Selendampfes zu untersuchen. Wenn nämlich die Deutung HEILs richtig ist, so muss die durch Prädissoziation bedingte Auslöschung von einer Verbreiterung der entsprechenden Absorptionslinien begleitet sein. Wählt man dabei zum Absorptionshintergrund die verbreiterten *Hg*-Linien 4047 Å und 4078 Å, so bezieht sich das Resultat auf die von HEIL untersuchten Serien.

Experimentelles

Das Ziel der Messung war die Untersuchung des Einflusses von Fremdgaszusatz auf die einzelnen Absorptionslinien des Selendampfes. Dazu mussten die Absorptionslinien des reinen Selendampfes mit Absorptionslinien der Mischung von Selendampf und Zusatzgas (Stickstoff) verglichen werden. Da zum Vergleichen der Linienform eine Apparatur von möglichst grossem Auflösungsvermögen und hoher Dispersion erwünscht ist, wurden die Untersuchungen auf diejenigen Absorptionslinien beschränkt, die durch die oben erwähnten violetten *Hg*-Linien überdeckt werden und als Spektralapparat eine mit einem Monochromator gekreuzte LUMMER-GEHRCKE-Platte benutzt. Diese Anordnung war auch mit Rücksicht auf die grosse Anhäufung der Selen-Absorptionslinien erwünscht.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Ein paralleles Strahlenbündel aus der im Brennpunkt der Linse S_1 befindlichen *Hg*-Lampe lief durch eine der beiden in einem gemeinsamen Ofen untergebrachten Absorptionsröhren. In einer Röhre befand sich reines Selen, die andere enthielt Selen mit Stickstoffzusatz.

Nach Durchquerung des Absorptionsgefässes wurde das Licht mit Hilfe der Linse S_2 auf dem Spalt T_1 des Spektrographen abgebildet, der als Monochromator diente. Das aus dem Spalt T_2 austretende monochromatische Licht fiel auf das Eintrittsprisma der LUMMER-GEHRCKE-Platte *L-G*. Das Interferenzspektrum wurde mit einer photographischen Kamera ZEISS ($f=84$ cm) vergrössert aufgenommen.

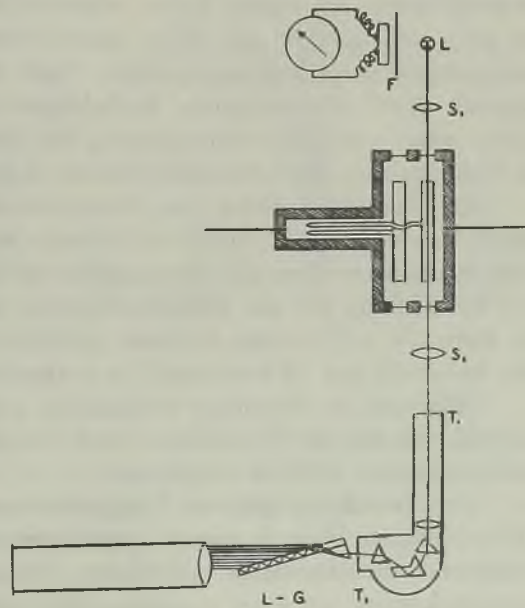


FIG. 1

Als Lichtquelle fand eine Quecksilberlampe von SOLTAN (14) Verwendung, in der einige Modifikationen zwecks Vergrößerung der Lampenhelligkeit und Beseitigung von Hyperfeinstrukturspuren in den als Hintergrund zur Absorption dienenden Linien eingeführt wurden. Beides wurde dadurch erreicht, dass das Ausmass der Lampe um mehr als das Doppelte vergrößert und sie selbst zugeschmolzen wurde, so dass der Bogen bei überatmosphärischem Druck brannte. Schon bei der normalen Belastung von 1 *Amp.* wies die Lampe eine genügende Verwaschenheit der als Hintergrund dienenden Linien auf. Die konstante Strahlungsintensität der an eine besondere Akkumulatorenbatterie von 240 *Volt* und grosser Kapazität angeschlossene Lampe wurde mittels einer mit einem empfindlichen Milliampereometer verbundenen Sperrschichtphotozelle geprüft. Die Intensitätsschwankungen der als Hintergrund zu den Absorptionsuntersuchungen dienenden Linien überschritten während der 8-stündigen Betriebsdauer der Lampe nicht 2%.

Die aus Quarzglas hergestellten Absorptionsröhren waren 25 *cm* lang und hatten einen Durchmesser von 2,5 *cm*. Beide waren mit einem Ansatzrohr versehen, so dass die Temperatur- und Druckverhältnisse im Selen dampf unabhängig voneinander verändert werden konnten. Vor der Hineindestillierung des reinen Selens wurden die Röhren mehrere Tage lang bis auf 900°C geheizt und dabei mittels eines Quecksilberdiffusionspumpenaggregats sorgfältig ausgepumpt. Nach Durchführung der Entgasung (geprüft durch elektrodenlose Entladungen) und Hineindestillierung des Selens, unter eventueller Hinzufügung des Fremdgases, wurden die Röhren im Vakuum mit einer Sauerstoffflamme abgeschmolzen.

Als Fremdgas diente aus Natriumazid erhaltener Stickstoff. Der Druck des Zusatzgases wurde mit einem Quecksilbermanometer mit Fernrohrkathetometer gemessen (Genauigkeit der Druckbestimmung $\frac{1}{2}$ *mm Hg*). Vor Erwärmung auf die Zerfallstemperatur wurde das Azid eine zeitlang bei mehr als 100°C unter Vakuum gehalten um eventuelle Verunreinigungen des Azids mit Wasserdampf zu entfernen.

Während das Fremdgas hinzugefügt und die Röhren abgeschmolzen wurden, wurden die Quecksilber- und Hahnfettdämpfe in einem in flüssige Luft getauchten *U*-Rohr ausgefroren.

Zur Erreichung gleicher Temperatur- und Druckverhältnisse in beiden Röhren wurden diese in einem gemeinsamen elektrischen Ofen untergebracht, der mit den darin befindlichen Absorptionsgefässen senkrecht zur Strahlenrichtung auf einer optischen Bank verschiebbar angebracht war, so dass die Röhren nacheinander in den Strahlengang eingeschaltet werden konnten.

Die Temperatur wurde in fünf Punkten der Öfen mit Thermoelementen gemessen, die vorher mit einem Quarzthermometer bis 650°C

geeicht wurden. Höhere Temperaturen wurden durch Extrapolation der Eichungskurve gemessen. Zu den Absorptionsuntersuchungen eignete sich am besten die Temperatur des Selendampfes 780°C und der dem bei 360°C gesättigten Selendampf entsprechende Druck.*

Infolge der grossen Wärmekapazität der Ofen und ihrer guten Isolierung liess die Temperaturkonstanz nichts zu wünschen übrig.

Als Monochromator fand der Dreiprismenspektrograph von ZEISS nach Entfernung der photographischen Kamera und Anbringung eines zusätzlichen Spaltes Verwendung. Er liess eine sehr gute Trennung der Linien 4047 \AA und 4078 \AA bei sehr grosser Spaltbreite (die notwendig war, da das Interferenzbild längs des Spaltes photometriert wurde) zu.

Die angewandte, von HILGER ausgeführte, LUMMER-GEHRCKE Platte war 15 cm lang und $3,82 \text{ mm}$ dick. Der Dispersionsbereich für die Linien 4047 \AA und 4078 \AA betrug $0,12 \text{ \AA}$. Wie aus der Arbeit von SCHÜLER und KEYSTON (13) bekannt ist, weisen die Hg-Linien 4047 \AA und 4078 \AA eine ziemlich komplizierte Hyperfeinstruktur auf.

Die Linie 4047 \AA (Fig. 2a) setzt sich aus sechs Komponenten zusammen, die den Spektralbereich $0,23 \text{ \AA}$ umfassen. Fünf Komponenten von grösserer Intensität nehmen den Bereich $0,17 \text{ \AA}$ ein, die sechste sehr schwache Komponente ist um $0,11 \text{ \AA}$ von der Nullkomponente entfernt.

Die Linie 4078 \AA (Fig. 2b) besteht aus sechs Komponenten, die einen Spektralbereich von $0,14 \text{ \AA}$ umfassen. Fünf Komponenten dieser Linie umfassen den Bereich $0,12 \text{ \AA}$, die sechste, sehr schwache, Komponente ist von der zentralen Komponente um $0,07 \text{ \AA}$ entfernt.

Wie daraus ersichtlich ist, überlagern sich die benachbarten Interferenzordnungen sowohl für die eine wie auch für die andere Linie. Diese Überlagerung war besonders stark für die Linie 4047 \AA , für die jede Interferenzordnung durch zwei benachbarte Ordnungen in ihrem ganzen Bereich gestört war. Die Linie 4078 \AA war in ihrem ganzen Bereich beinahe frei von Störungen der Nachbarordnungen.

Die Dispersion der LUMMER-GEHRCKE-Platte betrug in ihren tiefsten

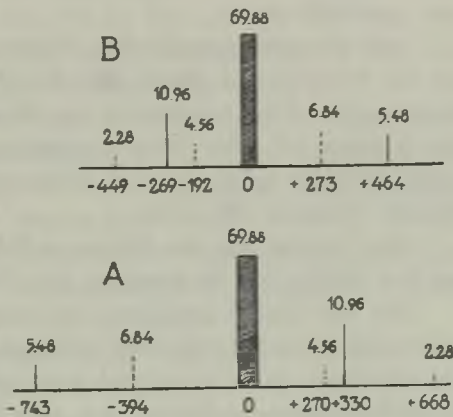


FIG. 2

* In den Konstantentabellen sind die Druckwerte des gesättigten Selendampfes erst von 390°C an aufwärts angegeben.

Interferenzordnungen (nur diese wurden mit Rücksicht auf die photometrischen Schwierigkeiten gemessen) bei Anwendung der oben erwähnten photographischen Kamera etwa $0,4 \text{ \AA/cm}$.

Die Belichtungszeiten betragen 1—3 Minuten. Bei Arbeiten mit der LUMMER-GEHRCKE-Platte ist eine kurze Expositionszeit besonders wichtig, mit Rücksicht auf die Notwendigkeit der Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur während der Belichtung. Da festgestellt wurde, dass in der Nähe der LUMMER-GEHRCKE-Platte die Temperaturschwankungen während der Messungen $0,1^{\circ}\text{C}$ nicht überschreiten, konnte angenommen werden, dass bei der sorgfältigen Umhüllung der LUMMER-GEHRCKE-Platte und dem sehr schlechten Wärmeleitungsvermögen des Quarzes, aus dem die Platte angefertigt war, die Temperaturschwankungen im Platteinnern noch viel kleiner waren.

Als Negativmaterial dienten, bei Verwendung eines besonderen Entwicklers, die Platten Agfa-Spektral-Blau-Rapid, die eine genügende Empfindlichkeit im untersuchten Spektralbereich bei relativ feinem Korn gewährleisteten.

Auf den photographischen Platten wurde bei konstanter Belichtungszeit der Hintergrund durch jede der Röhren, die Absorption im reinen Selendampf und im Selendampf mit Stickstoffzusatz aufgenommen. Ausserdem wurden auf jeder Platte Intensitätsmarken mit einem ZEISSschen Stufenabschwächer aufgenommen (selbstverständlich unter Verwendung der gleichen violetten Hg-Linie).

Die Auswertung der Platten erfolgte mit Hilfe eines Mikrophotometers von MOLL, bei Anwendung des Übersetzungsverhältnisses 1:40.

Für alle fünf Aufnahmen auf jeder Platte (s. o.) wurden Mikrophotometerkurven angefertigt. Die Mikrophotometerkurven der Intensitätsmarken erlaubten das Einzeichnen von Schwärzungskurven, mit deren Hilfe alle Mikrophotometerkurven auf ihre Intensitätswerte umgerechnet und so die Kurven der Intensitätsverteilung* für den Hintergrund und das Absorptionsspektrum erhalten werden konnten.

Als Massstab für die absorbierte Energiemenge diente der durch die Kurven der Intensitätsverteilung des Absorptionsspektrums und des kontinuierlichen Hintergrundes begrenzte Flächeninhalt.

Diese Fläche wurde mit einem Planimeter für jede Platte zuweilen aus mehreren Interferenzordnungen ausgemessen. Sie war von der Grössenordnung von 150 cm^2 .

* Es sei hier bemerkt, dass bei sehr schmalen Linien die LUMMER-GEHRCKE-Platte die Intensitätsverteilung so deformiert, dass der durch die deformierte Linie begrenzte Flächeninhalt proportional zu dem durch die wahre Intensitätsverteilung begrenzten ist (δ).

Ergebnisse

Wie aus Untersuchungen verschiedener Verfasser (2, 3, 4, 6, 7, 9, 10) über das Absorptionsspektrum des Selendampfes hervorgeht, ist das Spektrum sehr kompliziert, umso mehr als von den bekannten sechs Selenisotopen fünf in relativ bedeutender Menge auftreten.*

Die in den Banden vorhandenen kleinen Isotopenverschiebungen verursachen in gewissen Spektralbereichen eine Übereinanderlagerung der Linien, was eine Verwischung der z. B. in Jod so deutlichen Rotationsstruktur zur Folge hat.

Die verbreiterte Hg-Linie 4078 \AA überdeckt sechs Absorptionslinien des Selendampfes. Diese Linien überlagern sich jedoch derart, dass es unmöglich ist sie aufzuteilen. Die Zahl der durch die Hg-Linie 4047 \AA überdeckten Absorptionslinien konnte infolge der Überlagerung der Interferenzordnungen nicht festgestellt werden.

Erschwerend wirkt sich hier das Auftreten einer ziemlich starken quasi-kontinuierlichen Absorption aus, die wahrscheinlich von sechs oder mehratomigen Molekülen herrührt, die sich im Selendampf, ähnlich wie im Schwefel, leicht bilden. Um die Zahl der mehratomigen Moleküle möglichst herabzusetzen, wurde der Dampf stark überhitzt (bis 780°C).

Die oben erwähnten Umstände liessen die Messung der Absorptionsveränderung in den einzelnen Rotationslinien nicht zu; es konnte lediglich die gesamte Absorptionsveränderung der sechs Absorptionslinien bestimmt werden, die die erwähnte Hg-Linie überdecken.

Alle Messergebnisse zeigen bei Anwesenheit von Fremdgas sehr deutlich eine Absorptionszunahme. Für die endgültigen Berechnungen wurden von den gemachten Aufnahmen nur vier verwendet.

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigt Tabelle 1. P_1 bedeutet die zwischen der Intensitätsverteilungskurve des Hintergrundes und der Absorptionslinie eingeschlossene Fläche einer Interferenzordnung für reinen Selendampf, P_2 — die entsprechende Fläche für Selendampf mit Zusatzgas (der Druck des Stickstoffs betrug $33,5 \text{ mm Hg}$).

Da sich alle Platten auf gleiche Temperatur- und Druckverhältnisse im Selendampf beziehen, war eine zusätzliche Absorptionsreduktion nicht notwendig.

Den grössten Einfluss auf die Messfehler haben die üblichen Ungenauigkeiten der photographisch-photometrischen Methode. Hier müssen in erster Linie die winzige Linienbreite, die Lichtstreuungen im Monochromator und in der LUMMER-GEHRCKE-Platte, das Emulsionskorn und die relativ schwache Schwärzung der photographischen Platte erwähnt werden.

* Nach ASTON (7) weist das Selen folgende Isotopen auf:

$Se_{74} - 0,9\%$; $Se_{76} - 2,5\%$; $Se_{77} - 8,3\%$; $Se_{78} - 24\%$; $Se_{86} - 48\%$; $Se_{82} - 9,3\%$.

Tabelle 1

Laufende Nr. der Plate	P_1 cm^2	P_2 cm^2	P_2/P_1	Absorp- tions- zunahme in $\%$	Mittel- wert
1	133	152	1,14	14	12,5 $\%$
2	116	132	1,14	14	
3	131	146	1,12	12	
	149	167	1,12	12	
4	128	142	1,11	11	
	121	136	1,12	12	

Alle diese Faktoren haben dazu beigetragen, dass der Fehler der Absorptionszunahmebestimmung auf etwa 20 $\%$ der Zunahme abzuschätzen ist.

Die erzielten Resultate ergeben zwar keine direkte Bestätigung der Hypothese von HEIL durch Feststellung einer Veränderung in der Linienform (was mit Rücksicht auf die früher erwähnten Umstände unmöglich erscheint), jedoch zwingt die beobachtete Absorptionszunahme des Selenampfes in Anwesenheit eines Fremdgases zur Ausschaltung aller Annahmen über Absorptionsstörungen, die eine Verminderung der Absorption zur Folge haben und bestätigt eher die Ansicht, dass die Ursache für die Auslöschung ein strahlungsloser Zerfall ist. Selbstverständlich ist die Absorptionszunahme allein noch kein Beweis dafür, dass eine Prädissoziationsverbreiterung auftritt. Der Fremdgaszusatz verursacht nämlich vor allem eine Stossverbreiterung, die natürlich zu keinem strahlungslosen Zerfall führt. Erst die Absorptionszunahme und Fluoreszenzauslöschung zusammen betrachtet bestätigen unsere Ansicht über die Natur der Auslöschung.

Das erhaltene Ergebnis erlaubt die allgemeinere Folgerung auszusprechen, dass die von vielen Verfassern angegebenen Zahlen, die das Auslöschen der Dampf-Fluoreszenz bei Fremdgaszusatz darstellen, in Wirklichkeit nur Verhältniszahlen der durch den untersuchten Dampf mit Fremdgaszusatz emittierten Fluoreszenzintensität zur derjenigen des reinen Dampfes unter gleichen Versuchsbedingungen sind. Bei Berechnung der wirklichen Auslöschung müssten die durch den Fremdgaszusatz bedingten Veränderungen in der Absorption berücksichtigt werden.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr S. PIENKOWSKI für die Anregung zu dieser Arbeit und die wertvollen Ratschläge während ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Streszczenie

W związku ze zjawiskiem wygaszania fluorescencji pary selenu przez gazy obce (azot, argon) przeprowadzono badanie wpływu domieszki azotu na pochłanianie pary selenu. W celu wykonania pomiarów przy pomocy urządzenia o bardzo wielkiej zdolności rozdzielczej (płytką LUMMERA-GEHRCKEGO skrzyżowana z monochromatorem), dla poszczególnych prążków absorpcyjnych, ograniczono się do pomiaru zmian pochłaniania w obecności gazu obcego sześciu prążków absorpcyjnych, pokrytych przez rozszerzony prążek 4078 Å lampy rtęciowej. Stwierdzony w wyniku pomiarów przyrost pochłaniania w obecności gazu obcego dowodzi, że wygaszanie fluorescencji nie jest spowodowane przez zmiany w pochłanianiu i pośrednio wskazuje na to, że przyczyną wygaszania jest rozpad bezpromienisty pobudzonej cząsteczki selenu, wzbroniony w nieobecności gazu obcego.

Literaturverzeichnis

1. ASTON, F. W.: *Proc. Roy. Soc. (A)* **132**, 487 (1931).
2. DIESTELMEIER, F.: *ZS. f. wiss. Photogr.* **15**, 18 (1916).
3. EVANS, E. J. and ANTONOFF, G. N.: *Astrophys. Journ.* **34**, 277 (1911).
4. FOX, J. J. and DOBBIE, J. J.: *Proc. Roy. Soc. (A)* **98**, 147 (1920).
5. HEIL, O.: *ZS. für Phys.* **74**, 18 (1932).
6. NEVIN, T. E.: *Phil. Mag.* **20**, 347 (1935).
7. OLSSON, E.: *ZS. für Phys.* **90**, 138 (1934).
8. ORNSTEIN, L. S. und VAN WYK, W. R.: *ZS. für Phys.* **78**, 734 (1932).
9. PRZEBORSKI, A.: *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* **5**, 251 (1930).
10. ROSEN, B.: *ZS. für Phys.* **43**, 69 (1927).
11. „ „ et DÉsirANT, M.: *Bull. Ac. Roy. Belge* **21**, 703 (1935).
12. „ „ et MONFORT, F.: *Physica* **3**, 257 (1936).
13. SCHÜLER, H. und KEYSTON, J. E.: *ZS. für Phys.* **72**, 428 (1931).
14. SOLTAN, A.: *C. R. de la Soc. Pol. de Phys.* **4**, 301 (1929).

Über die Intensitätsverteilung in den Flügeln der RAYLEIGHlinie in dem an CS_2 , $CHCl_3$ und CCl_4 gestreuten Lichte

O rozkładzie natężenia w skrzydłach prążka RAYLEIGHA w widmie światła rozproszonego przez CS_2 , $CHCl_3$ oraz CCl_4

Von J. PNIEWSKI, Warszawa, Institut für Experimentalphysik der Josef Piłsudski Universität

(Eingegangen am 13. September 1938)

Um eine genauere Analyse der die RAYLEIGHlinie begleitenden Flügel durchzuführen, wurde ein Spektrograph von grosser Dispersion gebraucht und ein Lichtbündel von beträchtlicher Intensität gestreut. Die Streuspektren der drei untersuchten Flüssigkeiten wurden an Hand der Rotationstheorie analysiert. Es konnte festgestellt werden, dass die Intensitätsverteilung in den der RAYLEIGHlinie sehr nahe liegenden Teilen der Flügel dieser Theorie widerspricht. Demnach ist es zumindest zweifelhaft der Rotation der Moleküle die Hauptrolle im Entstehen nicht nur der äusseren sondern auch der inneren Flügelteile zuzuschreiben.

Die erstmalig von RAMAN und KRISHNAN (10, 11, 12) beobachtete beiderseitige starke Verwaschenheit der RAYLEIGHlinie, die sogenannten Flügel, wurde anfänglich als eine durch Energieaustausch zwischen verschiedenen Rotationszuständen des Moleküls bedingte Streuung gedeutet. Den kontinuierlichen Charakter der diffusen Banden schrieb man der nicht nur in Flüssigkeiten, sondern auch schon in verdichteten Gasen auftretenden Unschärfe der einzelnen Zustände zu. Diese scheinbar sehr überzeugende und für viele Gasen experimentell gestützte Anschauung reicht zur Deutung der Versuchsergebnisse in Flüssigkeiten nicht aus. Auffallende Widersprüche ergeben sich vor allem bei den Polarisationsuntersuchungen des gestreuten Flügellichts. Einerseits weisen zahlreiche Experimente auf eine hinreichende Übereinstimmung der RAMANSchen Theorie mit dem erhaltenem Depolarisationsgrad ρ_n hin, andererseits ergeben sich aber auf Grund der Untersuchungen von HANLE ganz unerwartete Werte für den Umkehrkoeffizienten P bei zirkularer Einstrahlung. (Theoretisch müsste für

Rotationsspektren $\rho_n = \frac{1}{7}$, $P = 6$ sein, während man experimentell nach HANLE (5) $P = 1,35$ für Toluol und $P = 1,65$ für Benzol erhält.) Da sich der Messung des Koeffizienten P sehr viele experimentelle Schwierigkeiten entgegenstellen, wurde er bisher total für beinahe die ganzen Flügel bestimmt, so dass die erhaltenen Abweichungen kein Bild vom wirklichen Sachverhalt in den einzelnen Flügelteilen liefern.

Auch die Ergebnisse von GROSS und VUKS (1, 2, 3, 4) über den Temperatureinfluss auf die Intensitätsverteilung in den Flügeln scheinen in deutlichem Widerspruch mit der Theorie von RAMAN-KRISHNAN zu stehen. Aus diesen Untersuchungen hat sich ergeben, dass die Flügel in zwei Teile zerlegt werden können und zwar in einen die RAYLEIGHlinie direkt bis zu $20-40 \text{ cm}^{-1}$ umgebenden und einen bis 120 cm^{-1} reichenden äusseren Teil. Entgegen den Folgerungen aus der RAMAN-Hypothese nimmt die Intensität im äusseren Teil mit der Temperaturzunahme ab. Der innere Teil bleibt ungeklärt, während der äussere Teil nach den oben genannten Verfassern langsamen Schwingungen des nach ihnen in den Flüssigkeiten bestehenden sog. Quasikristallnetzes zuzuschreiben ist.

Die Anhänger der RAMAN-Theorie versuchen jedoch ihre Hypothese aufrechtzuerhalten, indem sie die Deutung der Schwingungen im Quasikristallnetz verwerfen. Nach SIRKAR und MOOKERJEE (14) muss die Quasikristallstruktur und mit ihr die Flügel bei Verdünnung der untersuchten Flüssigkeiten mit einem entsprechenden Lösungsmittel verschwinden. Die mit einem Lösungsmittel, das praktisch keine Flügel gibt, ausgeführten Versuche verlaufen ungünstig für die Hypothese von GROSS und VUKS.

Bei Besprechung des heutigen Standes dieser Fragen sind noch die Arbeiten von KAPPLER und WEILER (6, 7, 16, 17) zu erwähnen, in denen das Thema von einer ganz anderen Seite behandelt wird. Die Verfasser untersuchen nämlich das kontinuierliche Spektrum an der RAYLEIGHlinie in Flüssigkeiten und in komprimierten Gasen und kommen zum Schluss, dass sich die Intensitätsverteilung in gewissen Teilen des Spektrums nicht vollständig durch die LORENTZsche Verbreiterung der einzelnen Rotationslinien deuten lässt. Damit kann höchstens das Verschwinden, ev. die Verschiebung des für die ganze Rotationsbande charakteristischen Maximums nach der Mitte der RAYLEIGHlinie hin erklärt werden. Die Verschiebung des Maximums, das etwa 20 cm^{-1} von der Mitte der RAYLEIGHlinie entfernt sein soll, versuchte man durch die Einschränkung der Freiheitsgrade der Rotationsachsen der einzelnen Moleküle zu deuten. STUART (15) nimmt an, dass in den Flüssigkeiten zeitweilige sogenannte cybotaktische Molekülgruppen vorhanden sind, die aus einer beliebigen Zahl von Molekülen bestehen und die Freiheit der Rotation einschränken. Wie ROUSSET (13) gezeigt hat, ändert sich in diesem Falle die Gestalt der Intensitätskurve und ähnelt der der empirischen Kurve.

Die bisher angeführten Tatsachen geben kein einheitliches Bild der Erscheinung und führen zur Erkenntnis, dass der Effekt komplex und durch Überlagerung oder Mitwirkung mehrerer gleichzeitiger Umstände bedingt ist. Für die Rotationstheorie sprechen nur der übermässig grosse Depolarisationsgrad des Flügellichtes und die Proportionalität der Intensität zur optischen Anisotropie des Moleküls, dagegen — die sich aus den Messungen des Umkehrkoeffizienten P ergebenden Schlüsse und die Anwesenheit des Aussenteils der Flügel mit anderem Verhalten als das der übrigen Flügelteile.

Verfasser hat sich die Untersuchung dieser Fragen unter Anwendung von Spektralapparaten von grosser Dispersion und von starken Lichtquellen zum Ziel gesetzt. Dadurch wurde eine grössere Genauigkeit der Ergebnisse und somit eine Überprüfung der Anwendbarkeit verschiedener Theorien ermöglicht. Es ist gelungen eine vielfach grössere Flügelausdehnung als bisher zu erhalten.

Bei den Untersuchungen fanden Flüssigkeiten Verwendung, die sich voneinander deutlich durch ihre Molekülstruktur unterschieden, nämlich Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die beiden ersten Substanzen sind unpolare Verbindungen — die erste ist kugelsymmetrisch, die zweite stellt einen typischen Rotator dar. Das Chloroform schliesslich ist ein Vertreter der polaren Moleküle. Die Einfachheit der Struktur der gewählten Substanzen erlaubt es die auf experimentellem Wege erhaltenen Ergebnisse mit den Berechnungen von TELLER und PLACZEK (8) für isolierte frei rotierende Moleküle zu vergleichen.

*Der Verlauf der Untersuchungen **

Trotz der grossen Dispersion des angewandten Spektralapparates ist es gelungen, unter Verwendung von zwei grossen horizontalen Quecksilberlampen aus Quarz jede 2,3 *cm* breit und 20 *cm* lang, eine genügende Intensität des Spektrums zu erhalten. Die Lampen waren auf gleicher Höhe zu beiden Seiten des Untersuchungsgefässes angebracht. Jede Lampe besass eine eiserne Anode und eine Barometer-Kathode aus Quecksilber. Beide Elektroden, und auch teilweise der Entladungsraum, wurden sehr stark mit Leitungswasser gekühlt, so dass selbst bei stärksten Strömen im Lampenkreis der Dampfdruck 2 *mm Hg* nicht überschritt. Die Lampen waren mit einem dauernd betriebenen Hg-Diffusionspumpenaggregat verbunden. Die maximale Leuchtdichte der Lampen wurde bei etwa 33 *Amp.* erreicht. Zum Zwecke der Herabsetzung des Energieverbrauches wurden die Lampen hintereinander geschaltet und alle zusätzlichen Widerstände im Stromkreis

* Ein genaues Schema der Versuchsanordnung ist an anderer Stelle (9) beschrieben.

vermieden. Um ein gleichmässiges Brennen der Lampen herbeizuführen, wurden sie beim Anzünden mit schwächerem Strom vorgewärmt. Das Licht der Lampen wurde durch Linsen so auf das Untersuchungsgefäss geworfen, dass sich die Bilder beider Lampen deckten. Es wurden teilweise korrigierte Linsensysteme von 3-4 Linsen von 11,5 cm Durchmesser verwendet. Das Streulicht wurde durch ein Cassarobjektiv 1:3,5 auf dem Spektrographenspalt gesammelt. In vorliegender Arbeit wurde lediglich das Streulicht der blauen Hg Linie 4358 Å untersucht, während das ultraviolette Licht zur Vermeidung von Zersetzungserscheinungen in den untersuchten Substanzen durch eine Filterkombination aus dem SCHOTTschen Filter GG2 und 0,3% Chinosollösung in Wasser von 4 cm Schichtdicke ausgeschaltet wurde.

Das Untersuchungsgefäss aus Glas bestand aus einem zylinderförmigen Teil von 6 cm Durchmesser und 55 cm Länge. Das eine Ende dieses Gefässes war hornförmig nach unten ausgezogen (WOODSches Gefäss) und das andere durch ein ebenes Fenster abgeschlossen. In die Seitenwände waren senkrecht zum ersten Fenster noch zwei andere Fenster eingelassen, durch die das Streulicht in das Gefäss eindrang. Der Rauminhalt des Gefässes betrug etwa 2 Liter, da ein Gefäss von dieser Grösse die Unsichtbarkeit der Gefässwände als Hintergrund für den Streukegel garantierte. Nach Schwärzung des Gefässes und Einstellung der Linsen wurden mehrere Blenden so angebracht, dass vom Spektrographenspalt aus die Eintrittsfenster und die umgebenden Gefässwände unsichtbar waren. Die Substanz im Gefäss wurde nie länger als 100 Stunden belichtet und vor jeder weiteren Verwendung wenigstens zweimal destilliert.

Der zur Aufnahme des Streuspektrums dienende Spektrograph von JOBIN wies in der Umgebung der Linie 4358 Å eine Dispersion von 1,8 Å/mm auf. Die Spaltbreite betrug bei den Untersuchungen mit Schwefelkohlenstoff höchstens 100 μ, mit Chloroform—170 μ und mit Tetrachlorkohlenstoff—230 μ. Mit Rücksicht auf den fast 5 m langen optischen Weg der Streustrahlung mussten die einzelnen Bestandteile des Spektrographen besonders sorgfältig eingestellt werden. Trotz grösster Sorgfalt gelang es nicht das spektrographische Komma im kurzwelligen Teil der Flügel ganz auszuschalten, so dass das Spektrum bis zu einer Entfernung von 5 cm⁻¹ von der Grundfrequenz, bei sehr starker Belichtung bis zu solcher von 10 cm⁻¹, kleine Störungen aufwies.

Spektralapparate von so grosser Dispersion wie der Spektrograph von JOBIN sind für kleine, selbst nur Bruchteile von Graden betragende, Temperaturschwankungen äusserst empfindlich. Die sich daraus ergebende Verwaschenheit ist besonders gefährlich bei langen Belichtungszeiten. Da eine gewöhnliche Abschirmung der Wärmestrahlung vom Spektrographen nicht ausreichte, wurde die Apparatur in zwei nebeneinanderliegenden Räumen untergebracht. In einem Zimmer wurden die Lampen, das Versuchsgefäss

und das Linsensystem und im anderen, als Thermostat dienenden Raum, der Spektrograph aufgestellt. Die Temperaturkonstanz in diesem Raume wurde bis auf $0,3^{\circ}\text{C}$ durch einen automatisch wirkenden Thermoregulator, der Temperaturschwankungen in einem Bereich von 10°C ausglich, sichergestellt. Die selbsttätige Regulierung fand im Mittel je 80 Sekunden statt, d. h. in einer Zeitspanne, in der mit Rücksicht auf die grosse thermische Kapazität des Spektrographen noch kein Wärmeausgleich mit der Umgebung erfolgen konnte.

Als Aufnahmematerial fanden die hochempfindlichen, jetzt nicht mehr fabrizierten Super-Opta-Ortho-Antihalo-Platten von LUMIÈRE Verwendung. Die Emulsion dieser Platten wies im Wellenlängenbereich bei 4358 \AA eine sehr günstige Charakteristik auf. Der winzige Schwellenwert und der schwache Schwärzungskontrast liessen eine genaue Untersuchung der äussersten Flügelenden zu. Alle Platten wurden bei 20°C in einem nach einer besonderen Vorschrift der Firma Agfa hergestellten feinkörnigen Entwickler behandelt. Um die Intensitäten auf den Platten vergleichen zu können, wurden noch Intensitätsmarken mit einem anderen Spektrographen aufgenommen. Dicht vor der photographischen Platte war der Stufenabschwächer von ZEISS angebracht. Da angenommen werden konnte, dass die Platten im Spektralbereich der Flügel von konstanter Empfindlichkeit sind, wurde zur Belichtung der Photometermarken monochromatisches Licht ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$) von einer kleinen Hg-Lampe her geworfen. Der Spektrographenspalt war auf die grösstmögliche Breite eingestellt. Die Belichtungszeiten der Marken waren ungefähr den des untersuchten Spektrums gleich und betragen 7, 15, 25, 30 Stunden für CS_2 , 50 Stunden für CHCl_3 und 70 Stunden für CCl_4 .

Die Platten wurden mit einem MOLLschen Mikrophotometer ausphotometriert. In manchen Fällen verursachte die grosse Plattenempfindlichkeit eine ungleichmässige Schwärzung des Hintergrundes. Die Ablesungen an den Stellen, die sich nur wenig vom Untergrund abhoben, wurden entweder ganz vernachlässigt, oder mit Vorbehalt aufgenommen. Die erhaltenen Schwärzungskurven verliefen alle identisch infolge genauer Einhaltung der Entwicklungsbedingungen und fast gleichen Belichtungszeiten, so dass entsprechende Korrekturen bei Inter- und Extrapolationen der genannten Kurven ausgeführt werden konnten. Die kurzwelligen Hg-Satelliten *f* und *g* der *e*-Linie 4358 \AA dienten zur Bestimmung der Dispersionskurve im untersuchten Spektralbereich.

Wie schon erwähnt, war das Ziel vorliegender Arbeit die Bestimmung der Intensitätsverteilung in den Flügeln des in den Substanzen CS_2 , CHCl_3 und CCl_4 erhaltenen Streuspektrums der blauen Hg-Linie 4358 \AA .

In Tabelle I und in den oberen Kurven der Fig. 1 sind die besten erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. In der ersten Spalte befinden sich

Tabelle 1.

cm ⁻¹	CHCl ₃		CCl ₄		CS ₂	
	St.	Antist.	St.	Antist.	St.	Antist.
0	> 4,00		> 4,1		4,00	
5	2,88	(2,95)	2,62	2,62	2,92	2,95
10	2,55	2,57	2,40	2,37	2,53	2,57
15	2,35	2,275	2,28	2,20	2,33	2,32
20	2,15	2,10	2,15	2,06	2,14	2,12
25	1,96	1,90	2,04	1,87	1,99	1,95
30	1,84	1,77	1,90	1,74	1,85	1,80
35	1,59	1,53	1,77	1,53	1,75	1,65
40	1,39		1,67	1,40	1,63	1,52
45			1,51		1,51	
50			1,38		1,40	
55			1,27		1,29	
60			1,14		1,18	
65			—		1,03	
70			0,98		0,91	
80					0,7	
90					0,5	
100					0,4	
120					d. Grenz.	

die in Wellenzahlen angegebenen Entfernungen von der Mitte der RAYLEIGHlinie, die weiteren Spalten zeigen die erhaltenen Intensitätswerte in logarithmischer Skala. Im antiSTOKESschen Teil wurden entsprechende Korrekturen für die Flügel der Linien *f* und *g* dadurch vorgenommen, dass die Intensität der Flügel des Streulichts der erwähnten Linien von der der Linie 4358 Å abgezogen wurde. Dies geschah in der Annahme, dass die Intensität der Flügel bei den um mehrere Zehner Wellenzahlen entfernten Spektrellinien proportional zur Intensität der Linien selbst ist. Die Genauigkeit der Messungen überschreitet 0,1 in logarithmischer Skala und nur in nächster Nähe der RAYLEIGHlinie (5 cm⁻¹) nimmt sie etwas ab.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In Anlehnung an die theoretische Arbeit von PLACZEK und TELLER (8) wäre es möglich die in den Flügeln auftretende Intensitätsverteilung zu berechnen, wenn die beobachtete Streuung als nicht aufgelöste, durch

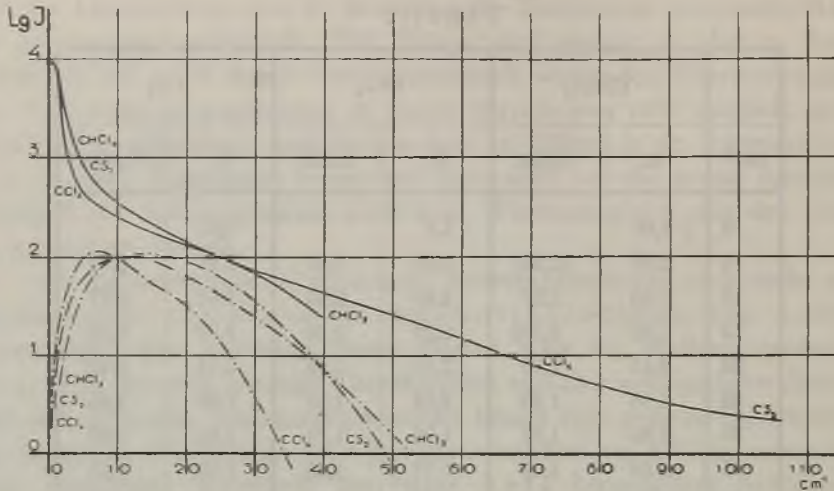


FIG. 1

frei rotierende Moleküle bedingte Rotationsbande aufgefasst werden könnte. Selbst bei nicht zu stark komplizierten Molekülen ist die Auflösung aller Rotationsbanden entweder sehr schwierig oder sogar ganz unmöglich. Für den Fall jedoch, dass das Polarisationsellipsoid durch ein Rotationsellipsoid mit Achsen, die mit den bevorzugten Richtungen des Moleküls zusammenfallen, dargestellt wird, ergeben sich im allgemeinsten Falle die fünf Rotationsbanden Q, R, P, S und O , denen in derselben Ordnung die Änderungen der Rotationshauptquantenzahl j um $0, +1, -1, +2$ und -2 zugeordnet werden. Die Bande Q entspricht der Grundfrequenz, die Banden R, S sind nach Violett und die Banden O, P nach Rot hin verschoben. Bei Molekülen mit höherer Symmetrie werden die Auftretungsmöglichkeiten der einzelnen Banden durch die sich aus den Untersuchungen des Polarisierbarkeitstensors ergebenden Auswahlregeln eingeschränkt. Eigentlich dürften im gestreuten Licht des hochsymmetrischen Moleküls CCl_4 keinerlei Rotationsbanden beobachtet werden können, doch ist eine gewisse Störung der Symmetrie infolge des Auftretens von Tetrachlorkohlenstoff-Molekülen mit verschiedenen Chlorisotopen möglich. Ein Symmetrieverlust dieser Art kann die Rotationsbanden von den durch die Auswahlregeln bedingten Beschränkungen vollends befreien, so dass in diesem Fall das Auftreten aller fünf Banden $O \dots S$ zu erwarten ist. Das CS_2 -Molekül, ein typischer Rotator, führt zu keinen Schwierigkeiten bei Bestimmung der Auswahlregeln. Hier sind nur die Banden O, Q und S ($\Delta j = 0, \pm 2$) möglich. Die dem Molekültypus XYZ_3 entsprechenden fünf Banden dürften sich auch im Rotationspektrum des Chloroforms wiederfinden. In Tabelle II sind die summarischen Intensitätswerte, die sich aus Überlagerung der nach obigen

Ausführungen zu erwartenden Rotationsbanden ergeben, zusammengefasst. In der zitierten Arbeit (8) wird die Q-Bande als eine Linie aufgefasst, was natürlich nur in der ersten Annäherung zulässig ist. Aus diesem Grunde wurden in Tabelle II die mit den Intensitätswerten der übrigen Banden unvergleichbaren Intensitätswerte für die Q-Bande absichtlich weggelassen.

Tabelle II.

cm^{-1}	$CHCl_3$		CCl_4		CS_2	
	St.	Antist.	St.	Antist.	St.	Antist.
0	—	—	—	—	—	—
5	1,63	1,62	1,98	1,97	1,79	1,78
7,5	—	—	2,07	2,06	—	—
10	2,00	1,98	2,00	1,98	2,00	1,98
15	1,98	1,95	1,73	1,69	2,03	2,00
20	1,80	1,76	1,47	1,43	1,96	1,92
25	1,60	1,55	1,12	1,07	1,79	1,74
30	1,39	1,33	0,58	0,53	1,55	1,49
35	1,15	1,07	—	—	1,23	1,17
40	0,87	0,79	−0,88	−0,96	0,85	0,77
50	0,50	0,4	−3,5	−3,6	−0,13	−0,22
60	0	0	—	—	−1,3	−1,4

Aus Tabelle II ist ersichtlich, dass die Rotationsbanden des Chloroforms die grösste Reichweite bei fast gleichen Intensitäten der Maxima aufweisen müssten. Die Rotationsbanden des Tetrachlorkohlenstoffs müssten ein deutliches Maximum bei $7,5\text{ cm}^{-1}$ haben und bei etwa 30 cm^{-1} , von der Mitte der RAYLEIGHlinie an gerechnet, verschwinden, selbst für den Fall, dass alle Bande vorhanden sind. Wie schon erwähnt, konnte beobachtet werden, dass die Beachtung der durch Stösse verursachten Störungen in der Streuung und der Einschränkungen der Freiheit der Rotationsachsen der Moleküle eine Vergrösserung der Intensität für kleinere Frequenzen, d. h. ein Verschwinden des erwarteten Maximums, nach sich zieht.

Vergleicht man die Berechnungen mit den experimentell erhaltenen Resultaten, so ergibt sich, dass die Ausdehnung der Flügel in allen untersuchten Substanzen bedeutend grösser ist, als nach der Rotationstheorie zu erwarten wäre. Es ist unmöglich die ganzen Flügel der Molekülrotation zuzuschreiben; keine Theorie kann eine so enorme Verwaschung der

Rotationsbanden nach grösseren Wellenzahlen hin rechtfertigen. Es wäre möglich anzunehmen, dass die Rotationsbewegung der Moleküle auch in den Flüssigkeiten vorhanden ist und dass wenigstens ein Teil der Flügel in der Nähe der RAYLEIGHlinie ihr seine Entstehung verdankt. Dabei ergibt sich aber eine neue Schwierigkeit; aus den in Fig. 1 angeführten oberen Kurven ist nämlich ersichtlich, dass, entgegen der Rotationstheorie, die Intensitäten in der Nähe der RAYLEIGHlinie im Vergleich mit denjenigen der weiterentfernten Teile am schwächsten im CCl_4 und am stärksten im CS_2 sind. Es ist möglich, dass dies von den grösseren Einschränkungen abhängt, denen die Einstellung der Rotationsachse im Falle anisotropen Molekülen unterliegt. Dabei könnte angenommen werden, dass die Moleküle mit bevorzugten Richtungen leichter cybotaktische Gruppen bilden.

Es ist aber noch eine andere Schwierigkeit vorhanden: die theoretischen Ergebnisse geben keine Erklärung für den auffallend grossen Unterschied zwischen den Intensitäten der links- und rechtsseitigen Flügelteile im Tetrachlorkohlenstoff also im Fall in dem die Deformation der Flügel am Flügel am kleinsten sein sollte.

Alle Schwierigkeiten wären überwunden, wenn angenommen werden könnte, dass im Tetrachlorkohlenstoff die durch Rotation und den RAMANeffekt bedingte Streuung gar nicht auftritt, oder eine nebensächliche Rolle im Vergleich mit einer andersartigen Streuung spielt. Diese vielleicht richtigste Folgerung setzt die Einführung eines anderen, mit der Rotation nicht verbundenen, Streuungstypus voraus, der wahrscheinlich für den Charakter der ganzen Flügel verantwortlich ist.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr S. PIENKOWSKI für die Überlassung des Themas und die entgegenkommende Leitung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Streszczenie

Jak wiadomo, w widmie światła rozproszonego przez cieczę wykryto w sąsiedztwie prążka RAYLEIGHA istnienie widma ciągłego, zwanego skrzydłami, którego pochodzenie nie jest dotychczas dostatecznie wyjaśnione. W pracy niniejszej celem umożliwienia poprawniejszej analizy tych skrzydeł zastosowano spektrograf o dużej dyspersji oraz rozpraszano wiązki światła o znacznym natężeniu. Na podstawie dyskusji wyników można twierdzić, iż wątpliwe jest przypisywanie obrotom cząsteczki głównego udziału w tworzeniu nawet tej tylko części skrzydeł, która jest bliska prążkowi RAYLEIGHA.

Literaturverzeichnis

1. GROSS, E, and VUKS, M.: *Nature* **135**, 100 (1935).
2. " " " " " " **135**, 431 (1935).
3. " " " " " " **135**, 998 (1935).
4. GROSS, E. et VUKS, M.: *Journ. de Phys.* **8**, 457 (1935).
5. HANLE, W. und HEIDENREICH, F.: *Phys. ZS.* **35**, 1008 (1934).
6. KAPPLER, E.: *Ann. der Phys.* **25**, 272 (1936).
7. " " und WEILER, J.: *Ann. der Phys.* **25**, 279 (1934).
8. PLACZEK, G. und TELLER, E.: *ZS. für Phys.* **81**, 209 (1936).
9. PNIEWSKI, J.: *Bull. de l'Acad. Pol. de Sc. et des Lettr.* (A) 136 (1938).
10. RAMAN, C. V. and KRISHNAN, K. S.: *Nature* **122**, 278 (1928).
11. " " " " " " " " **122**, 882 (1928).
12. " " " " " " " " *Proc. Roy. Soc.* (A) **122**, 23 (1929).
13. ROUSSET, A.: *Thèses.* Paris (1935).
14. SIRKAR, S. C. and MOOKERJEE, B. K.: *Ind. Journ. of Phys.* **10**, 375 (1936).
15. STUART, H. A.: *Molekülstruktur.* Berlin (1934).
16. WEILER, J.: *ZS. für Phys.* **68**, 782 (1931).
17. " " *Ann. der Phys.* **23**, 493 (1935).

Über die wellenmechanische Behandlung der Linienverbreiterung. II

O zastosowaniu mechaniki falowej do teorii rozszerzenia linii widmowych. II

Von A. JABLONSKI, Wilno, II Physikalisches Institut der Stefan Batory
Universität

(Eingegangen am 16. September 1938)

Nach den bisherigen Theorien gelten die Dispersions- und die Häufigkeitsverteilung als Grenzformen der druckverbreiterten Spektrallinien. Es wird gezeigt, dass sich die gleichen Grenzformen auch aus der wellenmechanischen Theorie der Linienverbreiterung (2) ergeben. Die Dispersionsform (jedoch ohne „Dämpfungskonstante“) ergibt sich bei genügend kleinen Unterschieden zwischen den beiden kombinierenden Potentialkurven und bei nicht zu kleinen Geschwindigkeiten der Stosspartner. Die Linienbreite ist dem Druck proportional, hängt aber nicht unmittelbar mit der Stosszahl zusammen. Es wurde eine die Brauchbarkeit der Häufigkeitsverteilung als Linienform beschränkende Bedingung abgeleitet, die bis auf einen unwesentlichen Faktor mit der KUHN-LONDONSchen (5) Bedingung identisch ist.

In einer früheren Mitteilung (2) (im Folgenden als I zitiert) hat Verfasser eine auf die CONDONSchen Fassung des sog. FRANCK-CONDON-Prinzips (F.-C.-P.) (2) gestützte Theorie der Druckverbreiterung durch Fremdgase vorgeschlagen. Es wurden da allerdings keine Spezialfällen und Anwendungen diskutiert.

Bekanntlich gelten die Dispersions- und die Häufigkeitsverteilung als zwei Grenzformen der druckverbreiterten Spektrallinien. Es ist nun interessant zu untersuchen, ob sich die gleichen Grenzformen auch aus der oben erwähnten Theorie ergeben. Um Wiederholungen zu vermeiden, wird im Folgenden vorausgesetzt, dass die Arbeit I bekannt ist.

Dispersionsverteilung

Wir wollen hier zeigen, dass die Dispersionsform für die verbreiterte Linie tatsächlich herauskommt, vorausgesetzt, dass sich die Wechselwirkungsenergien der Stosspartner für beide kombinierenden Zustände des

strahlenden (bzw. absorbierenden) Atoms (S.-Atoms) hinreichend wenig unterscheiden und dass deren Relativgeschwindigkeit nicht zu klein ist.

Wie in I erwähnt, sind für die Berechnung der Linienform auf Grund der CONDONSchen Näherung nur die radialen Kernbewegungseigenfunktionen wesentlich. $L_n = \frac{G_n}{r}$ und $L'_{n'} = \frac{G'_{n'}}{r}$ seien die Eigenfunktionen für ein bestimmtes Atompaar für den Ausgangs- und Endelektronenzustand (gestrichelte Grössen) des S.-Atoms, die gemäss

$$\int_0^R |G_n|^2 dr = 1 \tag{1}$$

normiert sind (I, (29), S. 381), wobei n die Zahl der Knoten der radialen Eigenfunktion (die radiale Quantenzahl) bezeichnet; unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen ist n nicht niedriger Ordnung als etwa 10^8 . Die zur Impulsmomentquantenzahl l gehörigen Indizes sind als belanglos fortgelassen. Die relative Wahrscheinlichkeit $P_{nn'}$ des Quantensprunges $n \rightleftharpoons n'$ (ohne Impulsmomentänderung!) ist

$$P_{nn'} = \left| \int_0^R G_n G'_{n'} dr \right|^2 \tag{2}$$

(vgl. I, (28), S. 381).

Es seien durch $V(r)$ und $V'(r)$ die gegenseitigen potentiellen Energien der Stosspartner für die beiden kombinierenden Anregungszustände des S-Atoms gegeben. Ist $|U(r)| = |V'(r) - V(r)|$ genügend klein, so darf eine der beiden Funktionen, z. B. $G'_{n'}(r)$, als gestörte, und die andere ($G_n(r)$) als ungestörte Funktion betrachtet werden:

$$G'_{n'}(r) = G_n(r) + \sum_m' \frac{d_{n'm}}{E_{n'} - E_m} G_m(r), \tag{3}$$

wo

$$d_{n'm} = \int_0^R G'_{n'}(r) U(r) G_m(r) dr \tag{4}$$

ist. * Der Akzent am Summenzeichen in (3) verlangt die Fortlassung des Gliedes mit $n' = m$.

* Da die CONDONSche Näherung nur Übergänge ohne Änderung der Impulsmomentquantenzahl der Kernbewegung zulässt (vgl. I, S. 379), so ist danach das »Zentrifugalpotential« $\frac{l(l+1)}{r^2} \hbar^2$ für beide Zustände gleich. Es spielt daher, wie leicht ersichtlich, in (4) keine Rolle. Übrigens wäre das Zentrifugalpotential auch bei der Auswahlregel $l \rightarrow l \pm 1$ bei grossen l für (4) belanglos.

Für die hier hauptsächlich in Betracht kommenden enorm grossen n' und wenig unterschiedlichen m ($|n' - m| \ll n'$) ist $d_{n'm}$ eine sehr schwach von m abhängige Grösse und kann deshalb angenähert als Konstante d' betrachtet werden.

Soll auch die gestörte Funktion $G_{n'}$ (3) die Normierungsbedingung (1) erfüllen, so muss die rechte Seite von (3) durch $\sqrt{1 + \varepsilon}$ dividiert werden, wo

$$\varepsilon = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{d_{n'm}^2}{(E_{n'} - E_m)^2} \quad (5)$$

bedeutet. Statt (3) entsteht dann

$$G_{n'} = \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon}} \left[G_{n'} + \sum_m \frac{d_{n'm}}{E_{n'} - E_m} \right] \approx \frac{G_{n'}}{\sqrt{1 + \varepsilon}} + \sum_m \frac{d'}{E_{n'} - E_m} G_m, \quad (3a)$$

wo $\frac{d_{n'm}}{\sqrt{1 + \varepsilon}} \approx \frac{d'}{\sqrt{1 + \varepsilon}} = d$ gesetzt wurde.

Nach Einsetzung von (3a) in (2) ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit einer Kernbewegungsenergieänderung $E_{n'} - E_n$ (bzw. $E_n - E_{n'}$)

$$P_{nn'} = \frac{\delta_{nn'}}{1 + \varepsilon} + \frac{d^2}{(E_{n'} - E_n)^2} \approx \delta_{nn'}(1 - \varepsilon) + \frac{d^2}{(E_{n'} - E_n)^2}. \quad (6)$$

Damit die Störungsrechnung anwendbar ist, muss jedenfalls das zweite Glied der rechten Seite in (6) klein im Vergleich zu eins sein, d. h.

$$|d| \ll |E_{n\pm 1} - E_n|. \quad (7)$$

Der Energiewert des gestörten (gestrichelten) Zustandes ist

$$E'_{n'} = E_{n'} + d_{n'n'} = E_{n'} + \int_0^R U(r) G_{n'}^2(r) dr \approx E_{n'} + d. \quad (8)$$

Ist (7) erfüllt (dies wird hier vorausgesetzt), so kann d neben E in (8) vernachlässigt und $E_{n'} - E_n$ in (6) als Kernbewegungsenergieänderung betrachtet werden.

Es ist ersichtlich, dass die Verteilungsfunktion (6) zu dem Verteilungsfunktionstyp (I, (39))

$$\int_{\Delta x} P_i(x) dx = \int_{\Delta x} \left[\delta(x) (1 - \varepsilon_i) + W_i(x) \right] dx \quad (9)$$

gehört, wo $x = E_{n'} - E_n$ ist. Es kann nämlich für alle x , die den Sprüngen der radialen Quantenzahl n der Kernbewegung mehr als um eins entsprechen, das zweite Glied der rechten Seite in (6) als kontinuierliche Funktion von x betrachtet werden. Um die Verteilungsfunktion (6) auf die Energieskala zu beziehen, wird das erwähnte zweite Glied mit $\frac{dn'}{dE_{n'}}$ multipliziert und $\delta_{nn'}$ durch die DIRACsche Funktion ersetzt. Dann gilt

$$\int_{\Delta x} P_i(x) dx = \int_{\Delta x} \left[\delta(x)(1 - \varepsilon_i) + \frac{d_i^2}{x^2} \frac{dn'}{dE_{n'}} \right] dx, \quad (6a)$$

wo q die Energiedifferenz $|E_{n_i} - E_{n'+1}|$ bedeutet. Diese Funktion hat offensichtlich die Form der Verteilungsfunktionen (9).

Führt man:

$$\frac{dn}{dE_{n'}} = \frac{\sqrt{2\mu} R}{h\sqrt{E_{n'}}} \quad (\text{I, (26)}) \text{ in (6a) ein, so}$$

ergibt sich

$$W_i(x) = \frac{d_i^2}{|x| > q} \frac{dn'}{(E_{n'} - E_n)^2 dE_{n'}} = \frac{d_i^2}{|x| > q} \frac{\sqrt{2\mu} R}{x^2 h\sqrt{E_{n'}}} = \frac{D_i^2}{|x| > q} \frac{1}{x^2}. \quad (10)$$

Für $|x| < q$ verliert (10) seine Gültigkeit—in diesem Gebiete sei $W(x)$ gleich Null angenommen. Unter Berücksichtigung von (10) kann (6a) als

$$\int_{\Delta x} P_i(x) dx = \int_{\Delta x} \left[\delta(x)(1 - \varepsilon_i) + \frac{D_i^2}{|x| > q} \frac{1}{x^2} \right] dx \quad (6b)$$

geschrieben werden. Für $|x| > q$ nimmt diese Verteilungsfunktion eine Dispersionsform (allerdings ohne Dämpfungskonstante!) an.

Da (6a) zu den Typen (9) und (I, (39)) gehört, so können für diesen Verteilungsfunktionstyp die in I abgeleiteten Formeln, insbesondere die Formel (44), angewandt werden. Aus (I, (44)) und (6b) kann unmittelbar der Intensitätsverlauf einer verbreiterten Linie fern von der Mitte abgelesen werden. Bei N Störatomen im Gefäß ist die Verteilungsfunktion für die Änderung x der Gesamtkernbewegungsenergie aller Störatome und des S -Atoms für grosse x gleich

$$P(x) = \sum_{i=1}^N P_i(x) = \frac{1}{x^2} \sum_{i=1}^N D_i^2. \quad (11)$$

Unter der Annahme, dass die totale Intensität der Linie gleich 1 ist, erhält

man für grosse $(\omega - \omega_0)$ die Dispersionsform (auch hier ohne Dämpfungs-konstante):

$$I(\omega) = \frac{\sum D_i^2}{\omega \neq \omega_0 \hbar (\omega - \omega_0)^2}, \quad (12)$$

wo ω die emittierte (bzw. absorbierte) Kreisfrequenz und ω_0 die Frequenz der ungestörten Linie bedeutet.

Es ist klar, dass sich die Intensitätsverteilung (12) an den Linienrändern praktisch nicht von der Intensitätsverteilung

$$I(\omega) = \frac{\sum_i D_i^2}{\hbar} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\pi \sum D_i^2}{\hbar}\right)^2} = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (13)$$

unterscheidet, die eine Dispersionsverteilung mit der Halbwertsbreite

$$\gamma = \frac{2\pi \sum D_i^2}{\hbar} \quad (14)$$

darstellt.

Die wichtigsten experimentellen Methoden beruhen auf Untersuchung der Intensitätsverteilung an den Linienrändern, für die die Gl. (12) und (13) übereinstimmen. Die Intensitätsverteilung in der Nähe der Linienmitte wird immer durch den DOPPLEReffekt gestört und ist auch aus apparativen Gründen einer genaueren Ausmessung schwer zugänglich. Ausserdem treten die Unterschiede zwischen den verschiedenen Verteilungen gerade an den Rändern deutlicher hervor. Es ist daher zu erwarten, dass der eventuelle Unterschied zwischen der nach (6b) bzw. nach (I, (44)) zu berechnenden Linienform und der Linienform (13) für die experimentellen Untersuchungen belanglos sein wird, um so mehr, als beide Formen lediglich Grenzverteilungen darstellen. Es darf vielleicht die Vermutung ausgesprochen werden, dass der Umstand, dass die Form (12) und nicht die Form (13) erhalten wurde, mit dem angenäherten Charakter der angewandten Methode zusammenhängt.

Wäre die scharfe DIRACsche Funktion in (6b) ohne Verletzung der Bedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P_i(x) dx = 1$$

verschmiert, und zwar so, dass

$$P_i(x) = \frac{D_i^2}{x^2 + \pi^2 D_i^2} \quad (6c)$$

wäre, so würde die Anwendung des in I (S. 384 und 385) angegebenen Verfahrens die Dispersionsform (13) mit der Dämpfungskonstante zwanglos ergeben. Allerdings muss hervorgehoben werden, dass in unseren Formeln $\frac{\gamma}{2} = \frac{\pi \Sigma D_i^2}{\hbar}$, nicht die gleiche Bedeutung hat, wie in der LORENTZ-WEISSKOPF-LENZschen Theorie (vgl. 6). Dort ist $\gamma/2$ gleich der mittleren Stosszahl pro Sekunde:

$$\frac{\gamma}{2} = \pi \rho^2 N' \bar{v} = 2\rho^2 N' \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu}}, \quad (15)$$

wo \bar{v} die mittlere Relativgeschwindigkeit der Stosspartner, N' die Zahl der Störatome pro cm^3 und ρ den Stossdurchmesser bedeutet. Charakteristisch für die klassische Auffassung ist die Abhängigkeit der Linienbreite γ von der mittleren relativen Geschwindigkeit \bar{v} , bzw. von der Temperatur. Allerdings hängt nach WEISSKOPF auch der optische Stossdurchmesser von der relativen Geschwindigkeit, also von der Temperatur, ab (6), wodurch die Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur schwächer ausfällt, als in der ursprünglichen klassischen Form der Theorie. Bei Dipolwechselwirkung ist nach WEISSKOPF die Linienbreite überhaupt von der Temperatur unabhängig! Nach unserer Auffassung hängt die Linienbreite von der kinetischen Energie der Stosspartner und von dem Verlauf der Potentialkurven ab.*

Wir verzichten vorläufig auf die Durchrechnung der Linienbreiten für bestimmte Gasgemische.

Häufigkeitsverteilung

Die zweite Grenzform der druckverbreiterten Spektrallinien ist die sog. Häufigkeitsverteilung, die sich bei Anwendung der klassischen Fassung des F.-C.-P. ergibt. Es wurde öfters darüber diskutiert, inwiefern die Häufigkeitsverteilung die wahre Linienform wiedergeben kann, letzters von H. KUHN und F. LONDON (3, 4, 5). Hier soll die gleiche Frage von einem etwas anderen Standpunkte betrachtet werden. Wir setzen voraus, dass die radialen Kornbewegungseigenfunktionen in Form der W.-K.-B.-Näherungslösung gegeben sind. Wir setzen also voraus, dass die Geschwindigkeiten der Stosspartner so gross sind, dass diese Näherung anwendbar ist (vgl. (5)). Das Versagen der Näherung in der Umgebung der Umkehrpunkte der Impulskomponente nach der Kernverbindungsline hin (vgl. I, S. 388) wird nicht berücksichtigt. Dies ist nur dann noch eini-

* Der Verfasser hat die Absicht die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite näher zu untersuchen.

germassen zulässig, wenn die de BROGLIE-Wellenlänge im Vergleich mit dem Wirkungsdurchmesser genügend klein ist. Bei gegebener relativer Kernbewegungsenergie wird diese Bedingung um so besser erfüllt, je grösser die reduzierte Masse der Stosspartner ist.

Aus dem klassischen F.-C.-P. musste sich ergeben, dass der Elektronensprung beim scharf definierten Kernabstand r_1 der Stosspartner erfolgt, und dass die Impulskomponente nach der Kernverbindungsline, unmittelbar nach dem Elektronensprung, gleich ist der Impulskomponente unmittelbar vor dem Elektronensprung:

$$p(r_1) = p'(r_1), \quad (16)$$

wobei

$$p(r) = \sqrt{2\mu(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \hbar^2} \quad (17)$$

und

$$p'(r) = \sqrt{2\mu(E' - V'(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \hbar^2} \quad \text{ist.}^*$$

Da sich l beim Elektronensprung nach der CONDONSchen Näherung nicht ändert (vgl. I), so folgt aus (16 und 17)

$$E' - E = V'(r_1) - V(r_1). \quad (18)$$

Selbstverständlich kann diese Gleichung nach der wellenmechanischen Fassung des F.-C.-P. höchstens eine angenäherte Gültigkeit beanspruchen. Tatsächlich liefert gerade die Umgebung des Punktes r_1 , für den die Gl.(18) erfüllt ist, den grössten Beitrag zum Absolutwert des CONDONSchen Überlappungsintegrals, allerdings nur dann, wenn die Phasenbeziehungen der beiden zu E und E' gehörigen Eigenfunktionen günstig sind. Unter den oben gemachten Voraussetzungen lässt sich das CONDONSche Integral A folgendermassen schreiben (die Indizes lassen wir weg):

$$A = C \int_0^R \frac{1}{\sqrt{p(r)p'(r)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r p(r) dr - \frac{\pi}{4} \right] \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r'_0}^r p'(r) dr - \frac{\pi}{4} \right] dr. \quad (19)$$

Wir interessieren uns hauptsächlich für den Einfluss des Kosinusproduktes im Integranden auf den Absolutwert von A . Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{p(r)p'(r)}}$ ist für

* In der Arbeit I wurde versehentlich $p(r) = \sqrt{\kappa^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}}$ statt $p(r) = \hbar \sqrt{\kappa^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}}$ geschrieben!

r , die fern von den Umkehrpunkten r_0 und r'_0 liegen, eine meistens verhältnismässig wenig veränderliche Grösse, so dass er für unsere Betrachtungen belanglos ist. Das erwähnte Kosinusprodukt schreiben wir folgendermassen um:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r (p(r) + p'(r)) dr + \eta - \frac{\pi}{2} \right] + \\ & + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r (p(r) - p'(r)) dr - \eta \right], \end{aligned} \quad (20)$$

wo $\eta = \int_{r_0}^{r_0} p'(r) dr$ ist (es ist ja im allgemeinen $r'_0 \neq r_0$!). Für genügend

grosse $p(r)$ und $p'(r)$ stellt der erste Kosinus eine rasch oszillierende Funktion dar, deren Integral wir praktisch vernachlässigen können. Dem ist nicht so beim zweiten Kosinus. Es sei für ein bestimmtes $r = r_1$ die Gl. (16) erfüllt und ausserdem das Argument des zweiten Kosinus gleich Null (günstigste Phasenbeziehung!). Dann ist der zweite Kosinus für $r = r_1$ gleich 1 und oszilliert in der Umgebung des Punktes r_1 am langsamsten (wie leicht nachgeprüft werden kann). Ist $p'(r) - p(r)$ eine monotone Funktion von r , so oszilliert der zweite Kosinus um so schneller, je weiter r von r_1 entfernt ist. Für genügend grosse r oszilliert diese Funktion gleichförmig bis zur Begrenzung des Volumens (bis an die Gefässwände). Den Hauptbeitrag zum Absolutwert des Integrals A (19) liefert also hauptsächlich die Umgebung des Punktes r_1 . Ist die Phasenbeziehung nicht die möglichst günstige, so besitzt der Kosinus im Gebiet der langsamsten Oszillation nicht seinen Maximalabsolutwert. Für diesen Fall ergibt sich ein kleinerer Absolutwert für das Integral A .

Wir haben also qualitativ eine Korrespondenz aufgestellt zwischen der auf Grund der klassischen und der wellenmechanischen Fassung des F.-C.-P. betrachteten Linienverbreiterung. Um einigermassen quantitative Schlüsse ziehen zu können, entwickeln wir das Argument des zweiten Kosinus in der Umgebung von r_1 :

$$\int_{r_1 - \frac{\Delta r}{2}}^{r_1 + \frac{\Delta r}{2}} \frac{1}{\hbar} [p'(r) - p(r)] dr = \frac{1}{\hbar} \frac{(\Delta r)^2}{2!} \frac{d}{dr} [p'(r) - p(r)] + \dots \quad (21)$$

Wir nehmen an (offenbar nicht ohne gewisse Willkür!), dass die Breite des Gebietes Δr , das einen wesentlichen Beitrag zu A liefert, dadurch definiert ist, dass innerhalb dieses Gebietes eine Phasenverstimmung der beiden Eigenfunktionen um π gewonnen wird, so dass es einigermassen ge-

nügt die Integration (19) statt von 0 bis R bloss von $r_1 - \frac{\Delta r}{2}$ bis $r_1 + \frac{\Delta r}{2}$ auszuführen:

$$\frac{1}{\hbar} \frac{(\Delta r)^2}{2} \left[\frac{dp'(r)}{dr} - \frac{dp(r)}{dr} \right] = \pi, \quad (22)$$

woraus die Breite des Gebietes Δr resultiert:

$$\Delta r = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\frac{dp'(r)}{dr} - \frac{dp(r)}{dr}}}. \quad (23)$$

Δr darf wohl als Unschärfe des r_1 , bei dem der Elektronensprung stattfindet, gedeutet werden. Bei klassischer Betrachtung der Kernbewegung ist in (23) $\hbar = 0$ zu setzen, woraus eine Unschärfe $r = 0$ resultiert (klassische Fassung des F.-C.-P.!). Der Unschärfe Δr entspricht die Breite

$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar} \frac{d[V'(r) - V(r)]}{dr} \Delta r \quad (24)$$

des Eigenfrequenzbereiches.*

Dies bedeutet modellmässig, dass im Abstand r_1 nicht nur Übergänge mit der zu r_1 gehörigen Eigenfrequenz stattfinden, sondern wohl auch mit benachbarten Frequenzen, die sich etwa um

$$\delta = \frac{\Delta\omega}{2} = \frac{\Delta r}{2\hbar} \frac{d[V'(r) - V(r)]}{dr} = \frac{\Delta r}{2} \frac{d\omega}{dr} \quad (25)$$

von der entsprechenden Eigenfrequenz ω_1 unterscheiden können. Unter Berücksichtigung von (23) erhält man für diese Halbwertsbreite der Verwaschenheit der Eigenfrequenzen

$$\delta = \frac{1}{2\hbar} \frac{d[V'(r) - V(r)]}{dr} \cdot \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\frac{d}{dr} (p'(r) - p(r))}}. \quad (26)$$

Unter der Voraussetzung, dass

$$|p'(r) - p(r)| \ll p(r), \quad (27)$$

* Die Eigenfrequenz ω_1 für r_1 ist durch $\frac{V'(r_1) - V(r_1)}{\hbar}$ definiert (vgl. (6)).

oder

$$\left| \sqrt{2\mu(E' - V'(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \hbar^2} - \sqrt{2\mu(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \hbar^2} \right| \ll \ll \sqrt{2\mu(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \hbar^2} \quad (27a)$$

ist, erhält man

$$\delta_\omega \approx \sqrt{\frac{\pi}{2\hbar} \frac{d[V'(r) - (Vr)]}{dr}} \cdot \sqrt{\frac{p(r)}{\mu \frac{d}{dr} [V'(r) - Vr]}} = \sqrt{\frac{\pi v_r}{2} \frac{d\omega}{dr}}, \quad (28)$$

wo v_r die Komponente der Relativgeschwindigkeit der Stosspartner nach der Kernverbindungsline hin bedeutet.

Die Halbwertsbreite $\delta_\nu = \frac{\delta_\omega}{2\pi}$, ausgedrückt in gewöhnlicher Frequenzskala $\nu = \frac{\omega}{2\pi} \text{ sec.}^{-1}$, ist

$$\delta_\nu = \frac{1}{2} \sqrt{v_r \frac{d\nu}{dr}}. \quad (29)$$

Diese Formel unterscheidet sich nur unwesentlich von der von H. KUHN und F. LONDON angegebenen:

$$\delta_\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{v \frac{d\nu}{dx}}. \quad (30)$$

Demnach sind auch alle weiteren Überlegungen von KUHN und LONDON auf Grund unserer Betrachtungen (die übrigens den Betrachtungen von KUHN und LONDON ähnlich sind) ohne weiteres Anwendbar. Insbesondere gilt die Abschätzung für die Grenzen der Anwendbarkeit der „Potentialtheorie“ der Linienverbreiterung, d. h. die Abschätzung für die Abweichung der wahren Linienform von der Häufigkeitsverteilung. Diese Abweichung kann bekanntlich durch die Verwaschenheit der Potentialkurven veranschaulicht werden. Es muss hier jedoch betont werden, dass aus (28, 29 und 30) keineswegs der Schluss gezogen werden darf, dass für $v = 0$ das klassische F.-C.-P. streng anwendbar ist. Die Gl. (28, 29, 30) verlieren ihre Gültigkeit für verschwindend kleine v , da dann das Gebiet der Umkehrpunkte nicht vernachlässigt werden darf, die W.-K.-B.-Lösung eine schlechte Näherung darstellt, und schliesslich die Voraussetzungen (27) und (27a) nicht erfüllt sind. Diese Umstände (ausser dem letzten) spielen eine um so kleinere Rolle, je grösser die reduzierte Masse der Stosspartner ist.

Wegen der weiteren Ausführungen über die Grenzen der Anwendbarkeit der Potentialtheorie der Linienverbreiterung sei auf die Arbeiten (3, 4, 5) verwiesen.

Streszczenie

Na podstawie dotychczasowych teorii uważano rozkład dyspersyjny i rozkład statystyczny za dwa przypadki graniczne rozkładów natężeń linii widmowych rozszerzonych przez domieszki. Te same przypadki graniczne wynikają z ogłoszonej niedawno falowo-mechanicznej teorii (2). Rozkład dyspersyjny otrzymuje się w przypadku, gdy przebieg jednej z dwu krzywych potencjalnych, pomiędzy którymi zachodzi przeskok, różni się jedynie bardzo nieznacznie od przebiegu krzywej drugiej i jeżeli poza tym prędkości względne zderzających się atomów są dostatecznie duże. Z teorii tej wynika proporcjonalność szerokości linii do ciśnienia, jednakże szerokość ta nie jest związana z liczbą zderzeń na sekundę w sposób tak bezpośredni, jak w teorii LORENTZA.

Na warunek stosowalności drugiego rozkładu granicznego, a mianowicie rozkładu statystycznego, otrzymano wzór podobny do wzoru KUHNALONDONA (5).

Literaturverzeichnis

1. CONDON, E. U.: *Phys. Rev.* **32**, 858 (1928).
2. JABŁOŃSKI, A.: *Acta Phys. Pol.* **6**, 371 (1937).
3. KUHN, H.: *Phil. Mag.* **18**, 987 (1934).
4. " " *Proc. Roy. Soc. (A)* **158**, 112 (1937).
5. " " and LONDON, F.: *Phil. Mag.* **18**, 983 (1934).
6. WEISSKOPF, V.: *Phys. ZS.* **34**, 1 (1933).

TREŚĆ—CONTENTS—SOMMAIRE—INHALT

J. PATKOWSKI and S. SZCZENIOWSKI: Wenceslaus DZIEWULSKI	97
J. PATKOWSKI i S. SZCZENIOWSKI: Ś. p. Wacław DZIEWULSKI	103
E. L. LEDERER: Zur Berechnung von Kernabständen, Trennungsenergien und Atomrefraktion	110
S. ZAMENHOF: A new method for the production of extremely low temperatures . .	125
W. ŚCISŁOWSKI: Über die elektrischen Ströme und Gegenspannungen in mit RÖNTGENstrahlen bestrahltem Paraffin	127
E. GÓRA: Zur Theorie des COMPTONEffekts	159
T. SKALIŃSKI: Über den Einfluss von Fremdgaszusatz auf die Absorption der Hg-Linie 4078 Å durch Selendampf	177
J. PNIEWSKI: Über die Intensitätsverteilung in den Flügeln der RAYLEIGHlinie in dem an CS_2 , $CHCl_3$, und CCl_4 gestreuten Lichte	186
A. JABŁOŃSKI: Über die wellenmechanische Behandlung der Linienverbreiterung. II .	196