

**Digitalizálta**  
**a Magyar Tudományos Akadémia Könyvtár**  
**és Információs Központ**







309.320

1947/49  
1-6

# HUNGARICA ACTA PHYSICA

AUCTORITATE  
ACADEMIAE SCIENTIARUM  
HUNGARICAE

EDIDIT

K. NOVOBÁTZKY.

VOL. I., NO. 1.

BUDAPESTINI

---

MCMXLVII

The HUNGARICA ACTA PHYSICA are being published by the *Hungarian Academy of Sciences* in Budapest, edited by Prof. Ch. Novobátsky (Budapest).

The HUNGARICA ACTA PHYSICA will be issued in fascicles not tied to any fixed dates; 6 fascicles will go to a volume. The HUNGARICA ACTA PHYSICA are obtainable through all booksellers.

Manuscripts in a form ready for printing should be sent to Prof. Ch. Novobátsky, Director of the Institute of Theoretical Physics, Budapest, VIII. Eszterházy-u. 5—7. Only papers not published as yet elsewhere, written in English, French or German, and dealing with subjects belonging to the field of Physics or to neighbouring fields will be accepted for publication.

Of their papers to be published, authors will receive galley-proofs. Subsequent alterations of text, in so far as they exceed 10% of the typesetting cost, will be charged to the author.

Authors will receive 100 reprints of their papers free of cost.

#### THE ADMINISTRATION OF THE ACADEMY Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

HUNGARICA ACTA PHYSICA, éditées par l'*Académie Hongroise des Sciences* de Budapest, sont dirigées par M. Ch. Novobátsky, professeur à l'Université de Budapest.

HUNGARICA ACTA PHYSICA apparaissent périodiquement; six fascicules forment un volume. HUNGARICA ACTA PHYSICA sont accessibles par chaque librairie.

Les manuscrits prêts à tirer en anglais, en français ou en allemand doivent être envoyés à M. Ch. Novobátsky, Directeur de l'Institut de Physique Théorique, Budapest, VIII, Eszterházy-u. 5—7.

Des oeuvres inédites du domaine de la physique et des sciences apparentées y seront admises.

Les auteurs reçoivent l'épreuve de leur ouvrage. Si les frais des changements ultérieurs du texte dépassent 10% des frais de composition, ils seront supportés par l'auteur.

Les auteurs reçoivent de leur ouvrage à titre gratuit 100 tirages.

#### L'ADMINISTRATION DE L'ACADÉMIE Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA werden durch die *Ungarische Akademie der Wissenschaften* in Budapest herausgegeben und von Prof. Dr. K. Novobátsky (Budapest) redigiert.

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA erscheinen zwanglos in Heften; 6 Hefte bilden einen Band. Die HUNGARICA ACTA PHYSICA sind durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Druckfertige Manuskripte sind an Prof. Dr. K. Novobátsky, Direktor des Instituts für theoretische Physik, Budapest, VIII, Eszterházy-u. 5—7. zu senden. Aufgenommen werden Arbeiten in englischer, französischer oder deutscher Sprache aus dem Gebiet der Physik und aus den Nachbargebieten, die vorher nicht veröffentlicht wurden.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten eine Fahnenkorrektur. Nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfasser in Rechnung gestellt.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten 100 Sonderdrucke unentgeltlich.

#### DIE GESCHÄFTSFÜHRUNG DER AKADEMIE Budapest, V., Akadémia-utca 2.

## REFLECTION OF MICROWAVES FROM THE MOON.

BY Z. BAY.

(RECEIVED 18TH NOVEMBER 1946.)

### SUMMARY.

The possibility of the reception of microwaves reflected by the Moon is considered theoretically. To increase the signal/noise ratio of the receiver, i. e. to raise the signal above noise-level, a special method of cumulation is proposed. The equipment developed according to the above principles is described, and the experimental method and results are discussed.

The experiments show that electromagnetic waves of 2,5 m wave-length *can* pass through the ionosphere. The orders of magnitude of the absorption and dispersion in the ionosphere and the reflection coefficient of the Moon's surface are given by the experiment as expected. The success of the Moon experiment adds a most direct evidence to other experiments which confirm the validity of the Copernican view.

It is only recently that the technique of microwaves has enabled Man to leave his terrestrial realm and to make celestial bodies the objects of his *experiments*. Until now our knowledge of celestial objects and of the Universe has been based only on *observations*.

The above possibility is utilized in our experiment, in which microwave-signals are sent out towards the Moon, the signals are reflected by it, and return to the Earth where they can be detected and measured.

I first proposed the plan of such a Moon-experiment in March, 1944 (see below), and with my co-workers I immediately began calculations which showed that the experiment could be successfully carried out with the apparatus at our disposal, or the ones that could be developed under our scientific and technical conditions if the rôle of some unknown factors can be supposed to be advantageous. Such factors are particularly: penetration of microwaves through the ionosphere and the reflectibility of the Moon's surface.

The theory of the ionosphere and the data on electron density as computed from the reflection of short-waves suggest that short electromagnetic waves (less than a few meters' wavelength) pass through the ionosphere without considerable absorption or reflection. No experimental proof of this statement is, however, known as yet. The original intensity of microwaves of cosmic origin<sup>1</sup> is unknown, as is the rate of the influence of the ionosphere upon these waves. Both these, and the power of reflection

<sup>1</sup> K. Jansky: Proc. I. R. E. 21, 1387, (1933).

of the Moon's surface are the very problems which ought to be solved by carrying out systematic Moon-experiments.

The results of the preliminary calculations were encouraging, and the first realization of the experiments was begun early in 1944 in the Research Laboratory of the United Incandescent Lamp and Electrical Co. Ltd., ("Tungsrám") Újpest. In view of the danger of air-raids, the micro-wave laboratory — dealing with principal problems of radio location — was removed by the higher military command to Nógrádverőce, where during the summer of 1944 the first equipment for the Moon-experiment was constructed. Soon after the beginning of systematic measurements the return of the Laboratory to Újpest in autumn 1944 interrupted the experiments and the circumstances of the following period prevented the re-installation of the apparatus until March, 1945. At this time, however, the researches had to be interrupted again, due to the dismantling of the Tungsrám Works when all our equipment was lost. The construction of completely new equipment was begun — for the third time already — in August, 1945, and the work was finished in January, 1946. After tuning and regulating various parts of the complicated apparatus, the first successful experiment was carried out on the 6th February, 1946.

There was no doubt — though no information was available owing to the isolation caused by the war — that similar experiments may have been initiated by other laboratories too, or may be going on simultaneously elsewhere, because of the principal importance mentioned above. Besides its principal significance, the experiments — in case of success — would open a new field of science, allowing the determination of some physical data of the Moon's surface. Also from some technical points of view it may be a forerunner of several possible ideas (see p. 21.)

In view of this, it can be understood why we made sacrifices even during the past period of great difficulties and it was not our fault that we were finally preceded by American<sup>2</sup> and Russian<sup>3</sup> laboratories by a short time. Following the foreign examples — the first success of the experiment was announced by the Hungarian Radio and the daily press, because the experiments were interesting from the point of view of the general public as well. On the technical problems of the equipment an account was given in the Hungarian Electrotechnical Association on May 24, 1946. The theory and the practical solution of the experiments are explained in the following pages.

<sup>2</sup> American radio announcement: Jan. 1946., Technical description: Electronics, April, 1946. p. 92.

<sup>3</sup> An announcement in the daily press. January, 1946. No scientific report known.

## PRINCIPAL CONSIDERATIONS AND CALCULATIONS.

Calculations<sup>4</sup> carried out in the theory of terrestrial radar can be directly generalized for the case of the Moon-experiment, if the reflection by the ionosphere is — provisionally — neglected, and plausible suppositions are made as to the reflection coefficient of the Moon. I carried out the calculations, the outlines of which are presented here, in cooperation with *Drs. G. Papp, K. Simonyi and E. Istvánffy.*

From a transmission of  $w_1$  kW's power

$$w_2 = w_1 \cdot \omega$$

reaches the Moon's surface, where  $\omega \sim 5 \cdot 10^{-6}$  is the solid angle of the Moon. If the average reflection coefficient of the Moon's surface is  $r$ , then it radiates during unit time:  $w_3 = r \cdot \omega \cdot w_1$  energy. The spacial distribution of this energy depends on the manner of reflection, whether it is regular or diffuse. Calculations show, that these two extreme cases do not differ much from the point of view of the energy returning to the Earth. Thus we may consider the more simple case, i. e. the energy reflected by the Moon is distributed in the space uniformly. In this case the field intensity on the Earth's surface is:

$$E_1 = 10^5 \cdot \frac{2,12}{D} \sqrt{w_3} \frac{\mu V}{m}$$

( $D$  being the Earth—Moon distance in km-s).

If the receiver is connected to a half-wave dipole-antenna and its band-width is  $\Omega$ , then the field-intensity necessary to get unity signal/noise ratio:

$$E_0 = 3,5 \frac{10^{-3}}{\lambda} \sqrt{\Omega} \mu V/m \quad (\lambda: \text{wave length}).$$

In this computation only the thermal fluctuation voltage (Johnson-effect) of the antenna is considered, which is the ideal condition. In this case the signal/noise ratio of the reception is:

$$\eta = \frac{E_1}{E_0}$$

In our experiments a transmitter of  $\lambda = 2,5$  m wave-length was available, having an optimum power of  $w_1 = 3$  kW (at an impulse of  $\tau = 6 \cdot 10^{-2}$  sec. duration).

So the intensity of the field produced by the reflection is:  $E_1 = \sqrt{r} \cdot 2,2 \cdot 10^{-3} \mu V/m$ ,  $r$  is unknown, but no serious mistake can be made in its estimation if  $r = \frac{1}{10}$  is taken for the reflection coefficient

<sup>4</sup> Z. Bay: Elektrotechnika, vol. 38. pp. 1. and 29. (1946).



of the Moon's crust, corresponding to an average dielectric coefficient  $\epsilon \sim \frac{1}{4}$ .

The band-width of the receiver has been  $\Omega = 2 \cdot 10^5$  c. p. s., so that in the most favourable case:  $E_0 = 0,63 \mu V/m$ . This ideal case is not realized by the receiver, as its noise is caused not only by the antenna, but also by the grid resistances, shot-effect, etc., which altogether can be represented by the noise-figure  $\nu$ . According to the measurements of *Istvánffy* and *Tari* for our set it has been  $\nu \sim 3$ .

So the signal/noise ratio of the receiver is  $\eta_1 = \frac{E_1}{\nu E_0}$ , which — using the above data — amounts to  $\eta_1 = 3,9 \cdot 10^{-4}$ . This extremely low signal/noise ratio rendered a successful experiment hopeless for the time being. It was necessary to look for methods which should essentially enlarge the signal/noise ratio.

By applying a system of antennas (or a reflector) instead of a single antenna, the waves can be directed, i. e. energy can be focused. In this way the field intensity can be multiplied by a factor  $\rho$ , where  $\rho$  is the gain of the antenna system (reflector). In our case an antenna system of 36 dipoles gave a value  $\rho = 9$ , by which the signal/noise ratio was improved to

$$\eta_2 = \rho^2 \cdot \eta_1 = 3,14 \cdot 10^{-2}.$$

Further improvement can be obtained by the following reasoning: the aim of the experiment is not the exact measurement of distance, therefore long impulses can be applied, which allow a reduction of band-width,<sup>5</sup> as shown in the theory of radar.

a) By the analysis of the Fourier-spectrum of the transmitted signal it has been shown that — from the point of view of energy — it is most preferable to choose the length of the transmitted signal  $\tau$  equal to the reciprocal of the band width of the receiver  $\Omega$ .

b) The accuracy of the measurement of time (and therefore that of the distance) is:  $\Delta t = \frac{\tau}{\text{signal/noise}}$  i. e. if  $\Delta t$  need not be small,  $\tau$  may also be large compared to the usual values in radar technique, where  $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-6}$  sec.

Requirements a) and b) mean that, in the Moon-experiment, band-width and the length of the transmitted signal can be made about  $\Omega \sim 20 - 30$  c. p. s.,  $\tau = 5 \cdot 10^{-2}$  correspondingly. Using these data the measurement of the distance is not better than 7500 km if signal/noise = 1, but this does not matter in the present experiment.

<sup>5</sup> Z. Bay: Loc. cit. p. 31.

This reduction of band-width would improve the signal/noise ratio by a factor of about 100, so obtaining a value of 3,6, i. e. the reflected signals could be easily detected.

The reduction of the band-width is not a difficult task in itself; it must, however, be considered that in this case the frequency of the transmitter and that of the receiver must agree within 20 c. p. s., which is a very high demand. Instead of following this course — the most obvious, but expensive and rather difficult in practice — a method has been chosen, which yields an even greater reduction of band-width, without the necessity of exact tuning of the transmitter and receiver. The principle of this method is, that the reduction of band-width takes place after detection. Using this method, the variation of the transmitter's frequency may cover the receiver's entire frequency-range  $\Omega = 2 \cdot 10^5$  c. p. s., not making a high demand as to tuning the transmitter and the receiver. The disadvantage of this method is, that — as signal and noise are summed according to the pythagorean rule — the small signal/noise ratio falls with the second power at detection. So  $\eta_2 = 3,14 \cdot 10^{-2}$  becomes  $\eta_3 = 10^{-3}$ . Applying now the reduction of the band-width from  $2 \cdot 10^5$  c. p. s. to  $2 \cdot 10$  c. p. s. the signal/noise ratio will be

$$\eta_4 = 10^{-1}$$

which is still under the limit of observability.

For this reason a further method had to be looked for, in order to increase the signal/noise ratio by a factor of at least one order of magnitude. For this purpose I proposed a suitable method of cumulation.

The principle of cumulation itself is known in television practice, and applied in the terrestrial radar practice too, where signal/noise ratio is increased by the after-glow of the screen, which amplifies the signal and averages out the noise.

In the case of the Moon-experiment this method of cumulation cannot be used, because the transmitted signals follow after long intervals. The transit time of the signal to the Moon and back is about 2,6 sec. which means that the transmitted signals should follow after longer intervals than this. In our equipment the interval has been chosen as 3 sec., i. e. 100 impulses take 5 min., 1000 impulses take 50 min.

If the period of cumulation is 50 min. the cumulator will preserve the signal for several hours, in order to avoid inaccuracy. For this reason electric condensers cannot be taken into account. It should have very high capacity, and extremely good isolation in order to have a time constant of several hours, which cannot be realized in practice.

After various considerations I proposed a hydrogen-coulometer, which was successfully applied in the experiments. The simple design (description s. p. 17.) allows the use of several (10 in our case) coulometers in the experiment, which are connected with the output of the receiver one after the other by a rotating switch. One coulometer is switched on always at one and the same instant after the transmitted signal. In this way ten formerly defined points on the time-scale are recorded, by which — besides the cumulating action — the apparatus also gives a time-diagram of each 3 sec.'s interval. The signal reflected by the Moon, corresponding to its actual distance, falls on one of the coulometers, where they are successively cumulated in the form of quantities of hydrogen gas. The disturbances (voltage fluctuations) are both of positive and negative sign, and are averaged out statistically.

According to the laws of probability the quadratic error occurring on one coulometer after  $n$  impulses is proportional to  $n$ , so the error is  $\sqrt{n}$ . At the same time the signal on the same coulometer is multiplied by  $n$ , so the coulometer shows a  $\sqrt{n}$  signal/noise ratio instead of the signal/noise ratio of the receiver's output.

By this method — by increasing the total number  $n$  of the impulses — any signal can be raised above noise-level, i. e. can be made observable in principle, regardless both of its amplitude and the value of the signal/noise ratio.

This result can be expressed by a phrase usual in radio-practice as follows: the band-width has been reduced to the reciprocal of the total interval, during which a coulometer is switched on. E. g. in case of  $n = 1000$  impulses: a coulometer is switched on for  $1000 \cdot 0,06 = 60$  sec corresponding a band width of  $1/60$  c. p. s. By this the signal/noise ratio is increased by a factor of  $\sqrt{1000}$ , equivalent to a reduction of band-width, or to an increase of the power of the transmitted signal by a factor of 1000.

It is an important advantage of the application of the coulometers that, those which do not receive the reflected signal, continuously show the "zero-reading" of the apparatus, and show the time-integral of the output stage taken during the period of the experiment. Thus intrinsic variations (fluctuations of current, variations of the operational points of the tubes, etc.) of the apparatus are automatically eliminated. This fact can be also expressed by saying that the coulometers, compared to the one receiving the signal, perform a "blind" experiment.

Under these circumstances the possibility of a successful Moon-experiment was guaranteed, as a tolerance of one order of magnitude can be gained by our method. This tolerance was necessary indeed, for we had known that

1. we cannot increase the transmitted energy,
2. our receiver is not of the high degree of development, which could be arrived at by a further approach to the border of principal possibilities. (Our receivers were only experimental devices, and not technically developed sets),
3. the electrical noise-level inside the town is not favourable for sensitive experiments like this (the coulometer, however, eliminates outer disturbances too),
4. the frequency-constancy of the transmitter during one impulse is not of such a high degree as could be expected in case of a technically developed equipment.

All these sources of inaccuracy were successfully eliminated by the cumulating method realized with the aid of coulometers. This, however, has as a consequence, according to the general theory of physical measurements, long periods of observation, that require the apparatus to be in operation for long periods, and make the observation troublesome.

#### DESCRIPTION OF THE EQUIPMENT.

Only that equipment is described here, which — as mentioned in the introduction — was developed in the second half of 1945, as it was this by which successful Moon-experiments were carried out. Owing to the grave situation of the Tungsram Works at that time, it seemed almost impossible to build a new equipment at our own cost for the replacement of the one lost. Therefore I applied to the Ministry of Home Defence, which kindly put all the constituent parts left over from the war, and manufactured by the Standard Electrical Co. Ltd. for the purpose of a radar working at 2,5 m wavelength, at my disposal.<sup>6</sup> So we could get a transmitter and a receiver set and a power-supply for the latter. It was at this stage that *E. Istvánffy*, Manager of the Standard El. Co. Ltd. joined our researches, who was in charge of the development of these apparatuses during the war.

It happened on account of these apparatuses that we determined to change the wavelength of our earlier experiments from 0,5 m to 2,5 m, after having been shown by the calculations of *Istvánffy* that 2,5 m wavelength is not more disadvantageous than 0,5 m from the point of view of passing through the ionosphere. *Istvánffy* considered the effect of the ionosphere as a dispersing lens too, and found that this effect cannot reduce the energy density more than by a factor of 12%.

<sup>6</sup> I should like to take this opportunity of again expressing my thanks to the Ministry of Home Defence.

The antenna system, the high-power-supply for the transmitter, the rotating switch, the band-width reducing output stage, the coulometers and relays had to be constructed anew.

The arrangement of the whole equipment is schematically shown on Fig. 1. Transmitter, receiver, output stage with measuring instruments

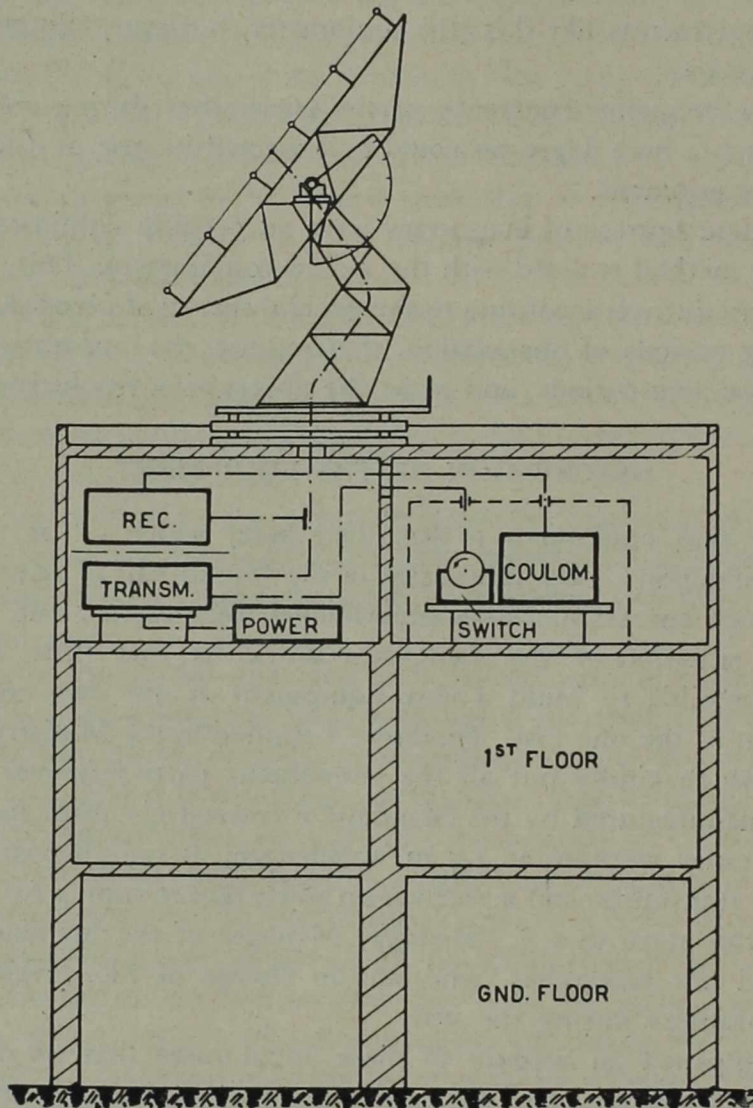


Fig. 1.

were located in two rooms on the second floor of the Tunggram Research Laboratory, the antenna system being situated on the roof, above these rooms.

Fig. 2. shows the block diagram of the whole system. Both the transmitter and the receiver join the transmission line of the antenna system,

the signals reach the coulometers through the output of the receiver. The periodic operation of the whole system is controlled by the rotating switch, which switches on and off the various parts of the system at the proper instant directly or by relays, and connects the coulometers to the output one by one in succession.

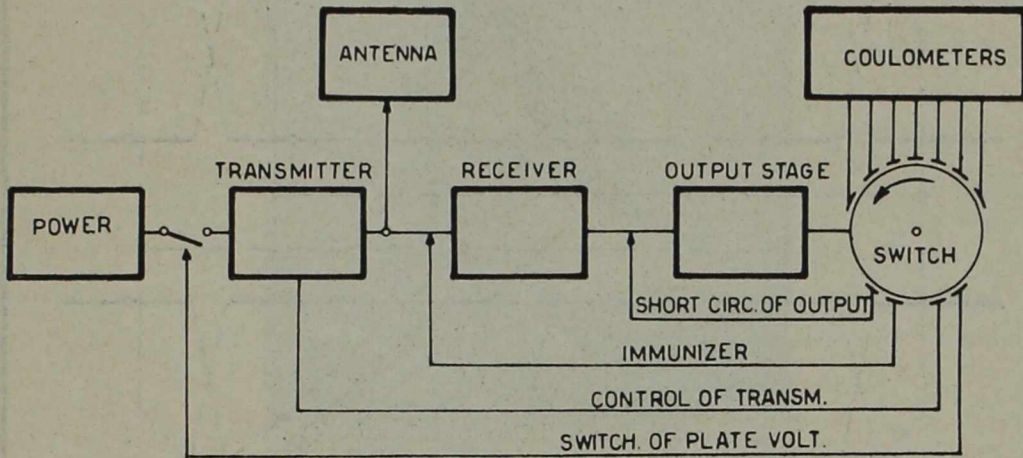


Fig. 2.

### THE ANTENNA SYSTEM.

Concerning the success of the experiment, the energy concentration performed by the antenna system plays an important part, and it is most essential to increase this factor as far as possible. At 2,5 m's wavelength focusing can be achieved by applying a system of dipole-antennas.

For our experiment such a system was designed by *E. Istvánffy*. The wiring of the aerial system is shown on Fig. 3. The system consists of 36 dipole-antennas, which are fed in the manner that the single antennas should oscillate in phase. Each one has potential-node at its middle point, which is in galvanic contact with the supporting metallic rod. The supporting rods stand out at right angles from the plan of a huge iron framework by a quarter-wave-length, the framework itself forming a reflecting surface making the radiation unidirectional. The surface area of the framework is  $8 \times 6 \text{ m}^2$ .

The iron framework was manufactured in the workshop of the Tungsram Research Laboratory according to the design of *E. Istvánffy*; *J. Patak* was in charge of the work. The plan of the framework can be rotated around a horizontal and a vertical axis driven by gears, so that it can be turned and fixed to any direction of the sky. (Fig. 4.) The antenna system is shown in Fig. 5. The directional pattern is shown in polar coordi-

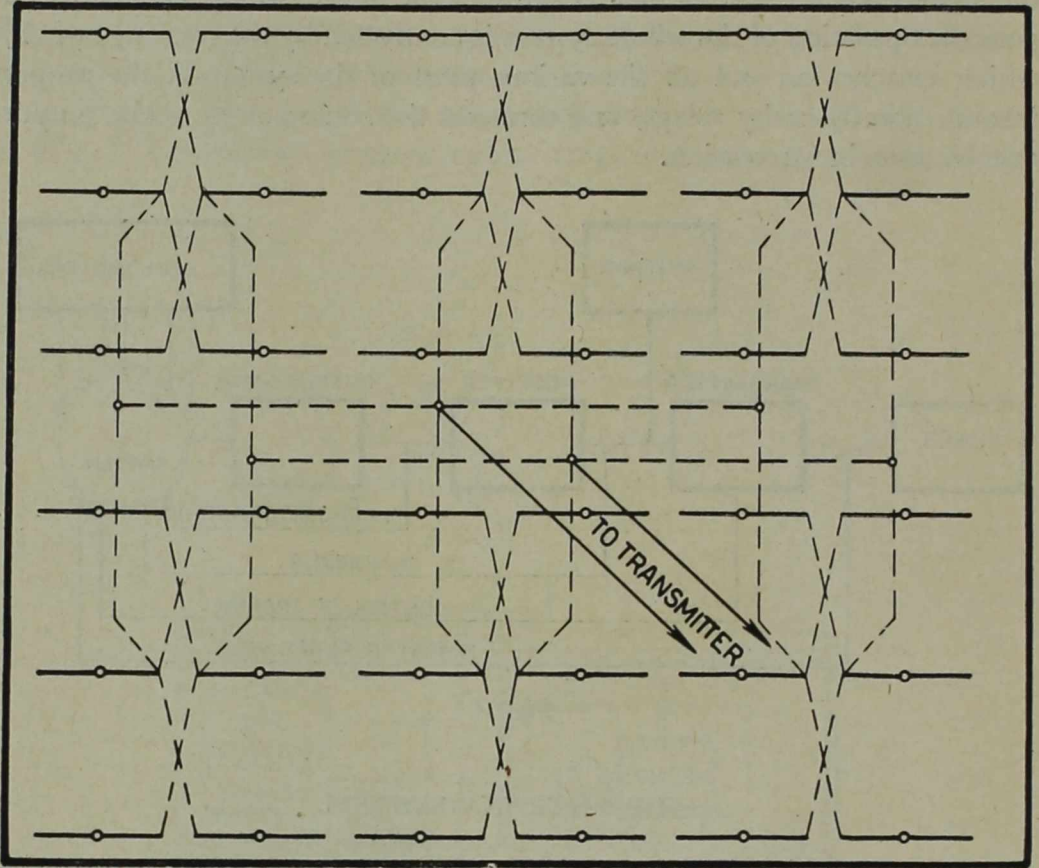


Fig. 3

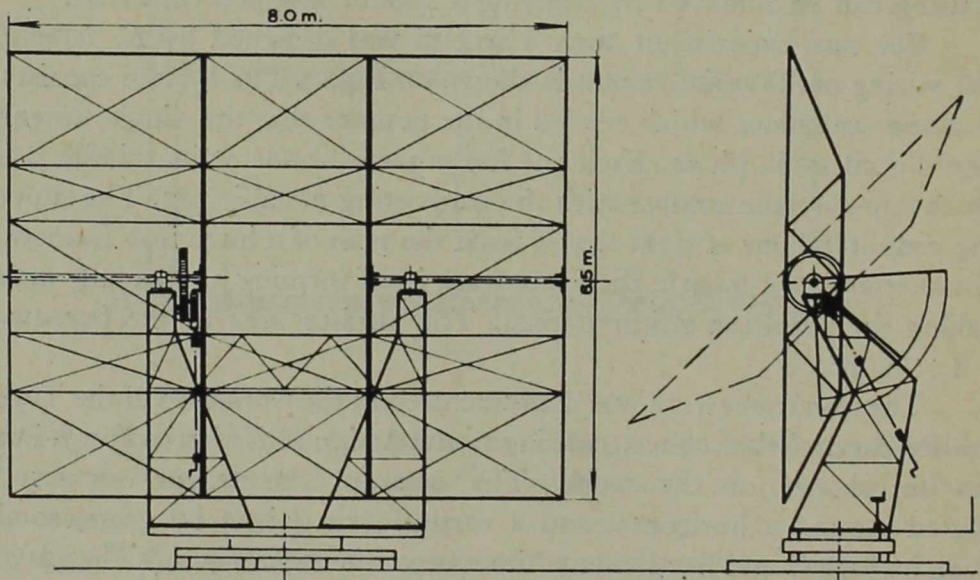


Fig. 4.

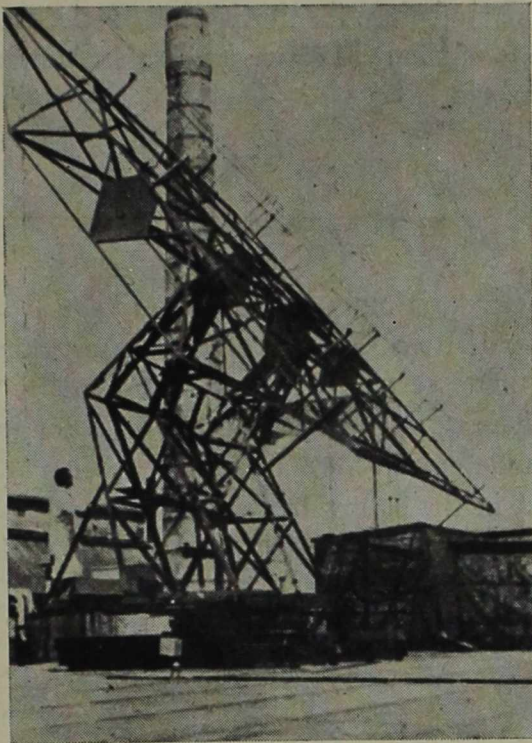
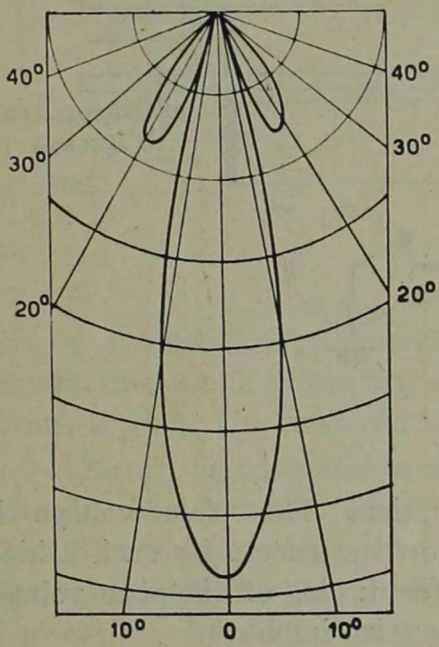
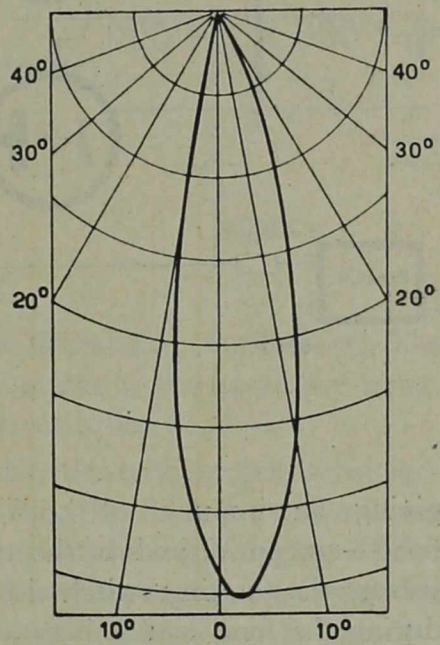


Fig. 5.



a,



b,

Fig. 6.



nate-system, Fig. 6., *a* being the horizontal, *b* the vertical section. The factor of the increase of the field intensity on the electric axis — computed from the polar characteristics — is  $\rho \approx 9$ .

#### THE TRANSMITTER. (Fig. 7.)

The transmitter originally manufactured by *Standard* was modified for operation with two OQQ 500/3000 Tungstram tubes, connected in push-pull. The plate resonant circuit is formed by a parallel Lecher-system, the leads having large cross section in order to reduce damping. Both grid and cathode circuits are tuned by Lecher-systems. The transmitter is controlled in the following way: the grid biased to  $-2000$  V is grounded by the rotating switch for 0,06 sec in each 3 sec's interval,

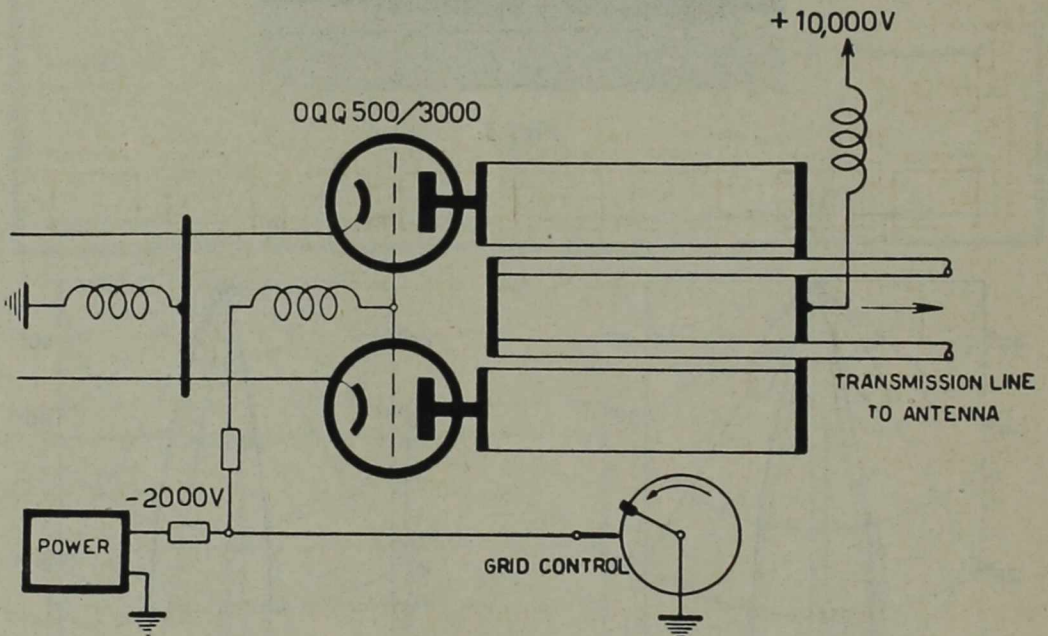


Fig. 7.

giving an impulse of 0,06 sec's duration. The plate voltage is 6000—10.000 V, and as the tubes are not constructed for such a high voltage the rotating switch also provides for turning off the plate voltage during the long pauses between two successive impulses.

The average plate-current during the impulse is about 2 A, i. e. the input power is 12 kW at a plate-voltage of 6000 V.

The efficiency of the tubes in the present arrangement is about 30—40% i. e. the h. f. power is about 3—4 kW. The decoupling of the oscillations takes place by a simple loop, formed by the short-circuited end of the transmission line.

### THE RECEIVER.

A block diagram of the receiver closing with the demodulator is shown on Fig. 8. High frequency oscillations are amplified by the first stage (Tube EFF50), and then the first converter stage (Tube EFF50) transforms the frequency from 120 Mc. p. s. into 4,3 Mc. p. s. On the block diagram also a second converter stage is to be seen, producing the 2,7 Mc. p. s. intermediate-frequency, following the detector stage. The matching of the receiver to the transmission line is arrived at through small capaci-

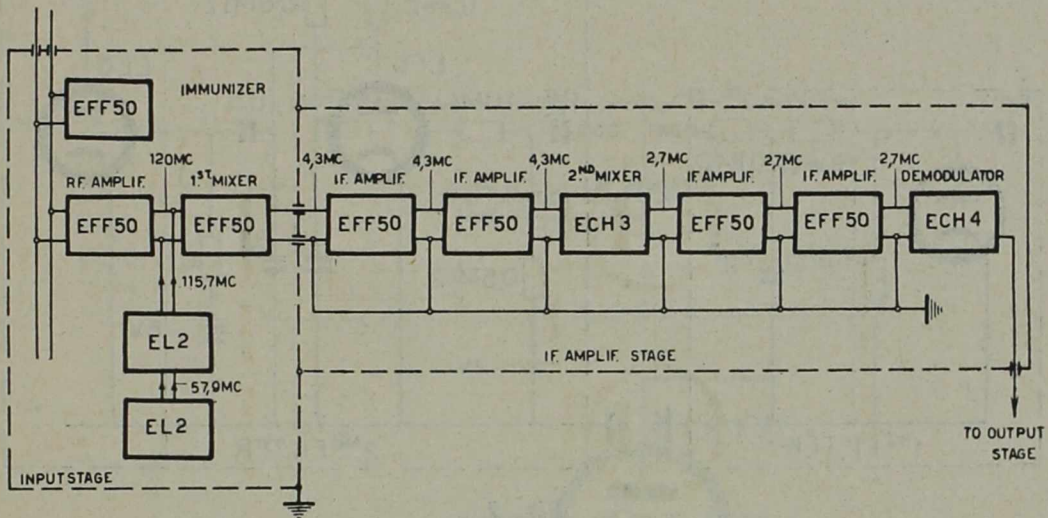


Fig. 8.

ties by a tuned Lecher-system, being an impedance-transformer. The amplification factor of the first amplifier is 3, that of the frequency transformer stage 2. The band-width of the receiver is 200 kc. p. s.

During the transmission of the impulse, the receiver gets a voltage-pulse of about 1000 V, which might damage the first stage. To avoid this, an immunizing device had to be applied. At the beginning an EFF50 type tube connected as a diode was used for this purpose. As, however, this tube was also often damaged, a short-circuiting lever was introduced, operated shortly before the transmission of the signal by an electromagnet, controlled by the rotating switch.

The band-width reducing output stage is shown schematically in Fig. 9. The first low frequency filter unit is placed in the receiver, the two low frequency amplifier stages are mounted in the next room in a shielded "cage" together with the coulometers and the rotating switch. Contact is maintained through a shielded cable. The amplification characteristic is shown in Fig. 10. Practically frequencies between 3—50 c. p. s. can pass the output stage which means a reduction of the noise level compared to that of the demodulator by a factor of about 100. Meanwhile the reflected

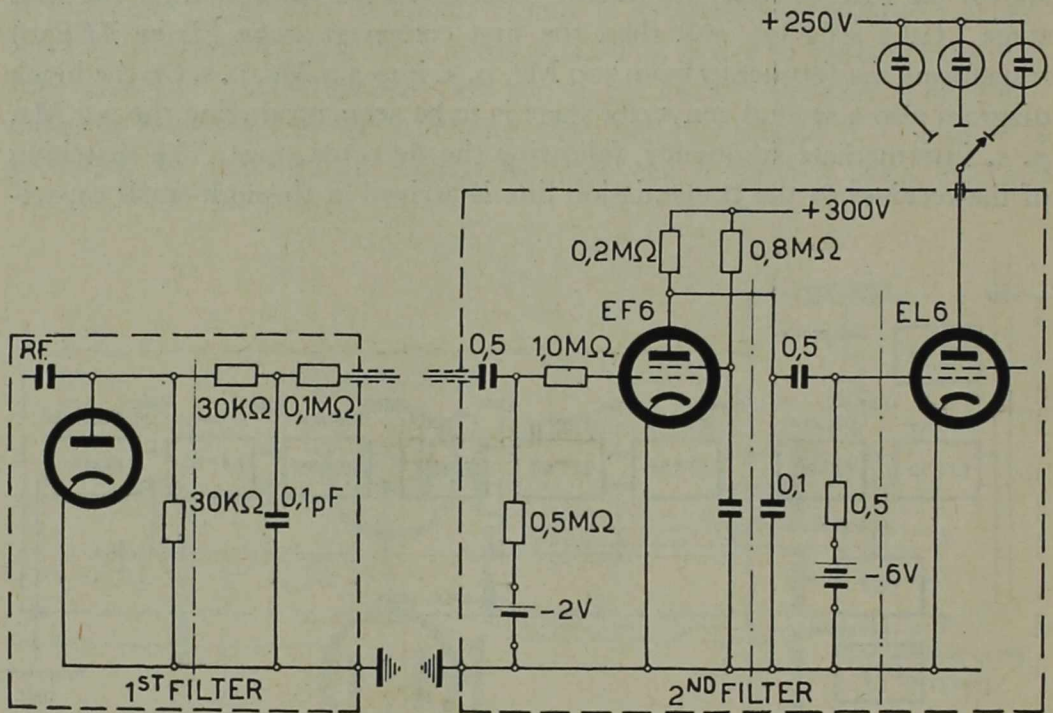


Fig. 9.

signal, having the shape of the transmitted signal, owing to its 0,06 sec period, passes the output stage almost with its original amplitude, as its Fourier-spectrum falls practically within the frequency band of the output stage.

Immunizing of the output stage during the transmission period is also necessary, as in spite of immunizing the first stage of the sensitive receiver the output stage still receives such an impulse as would change the operational points of the tubes for a long time — owing to the large time constants of its circuits. For this reason the grid leak resistance of the tube EF 6 is short-circuited by a special magnetic relay for the period of the transmission, as shown in Fig. 12.

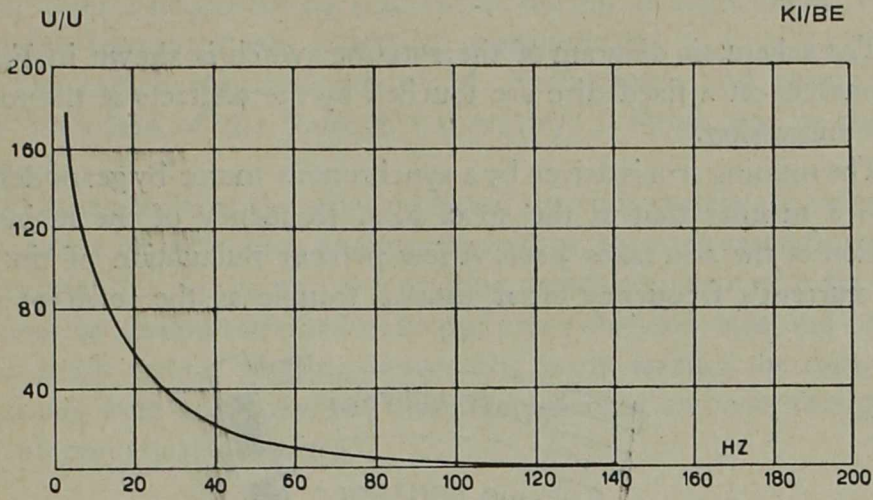


Fig. 10.

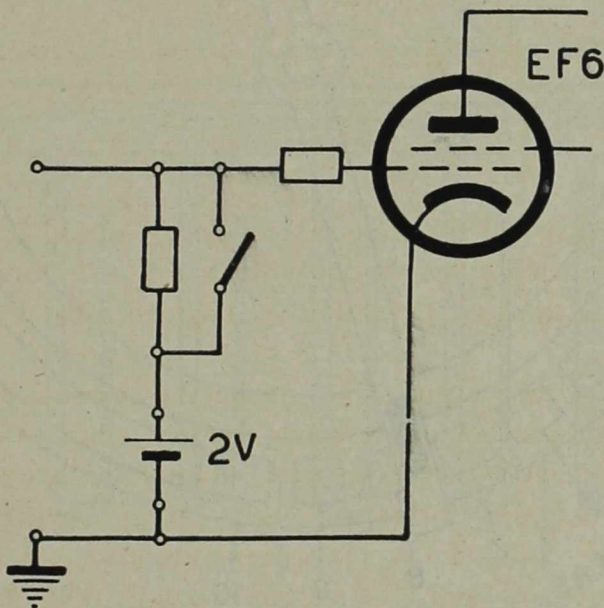
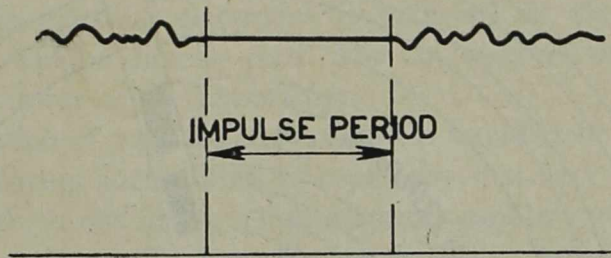


Fig. 11.

## THE ROTATING SWITCH.

The schematic diagram of the rotating switch is shown in Fig. 12. The contacts on a fixed disc are touched by the contacts of the rotating arm in succession.

The rotating arm is driven by a synchronous motor by gears designed in such a manner that at the 50 c. p. s. frequency of the mains, one revolution of the arm takes 3 sec. A few percent fluctuation of the alternating current's frequency often caused trouble as the reflected signal

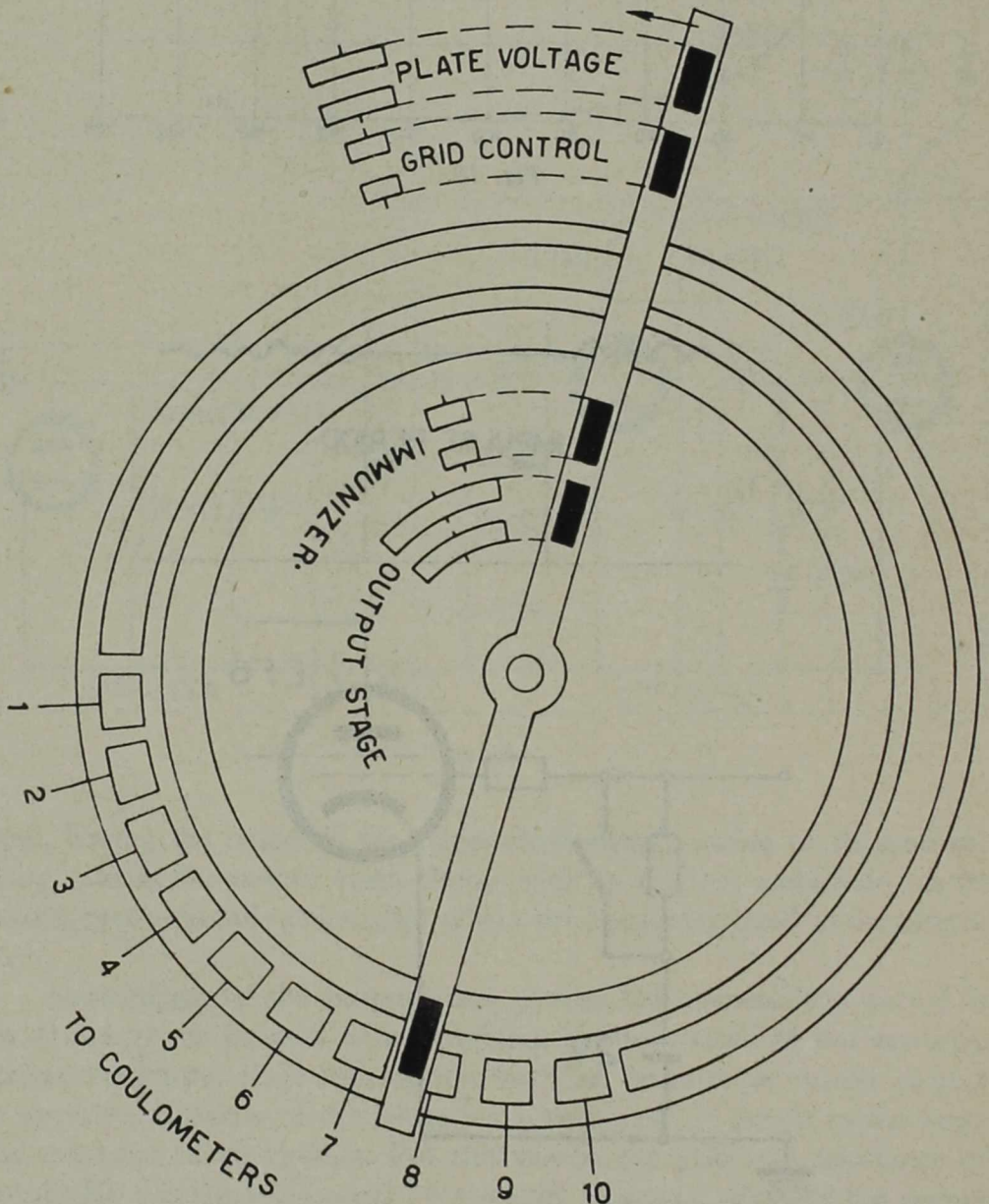


Fig. 12.

can slip onto a neighbouring coulometer during an experiment. For this reason the frequency was controlled continuously.

The switch was designed by *A. Budincsevics*, and manufactured in the workshop of the Research Laboratory, *J. Patak* was in charge of this work.

On the arrival of the reflected signal the coulometers are switched on and however small sudden changes in voltage, they are enough to disturb the receiver. For this reason the rotating switch together with the output stage and the coulometers had to be put into a shielded cage and provided with a most careful filtering before the leads leaving the cage. These precautions were necessary, for these disturbances are not averaged out, being of periodical character.

### THE COULOMETERS

are shown in Fig. 13. All coulometers communicate with the same reservoir on top, containing the common positive electrode. Hydrogen gas formed on the negative electrodes is gathered in the capillaries, and their quantity can be directly read. The coulometers were made by *E. Várbiro*, glass-blower of the Laboratory.

A KOH-solution of 30% concentration was found to be most favourable electrolyte, having such a kind of capillarity that very fine bubbles are formed in it, which rise in the 1 mm diameter capillary without interrupting the liquid column. Oxyhydrogen-coulometers, tested previously,

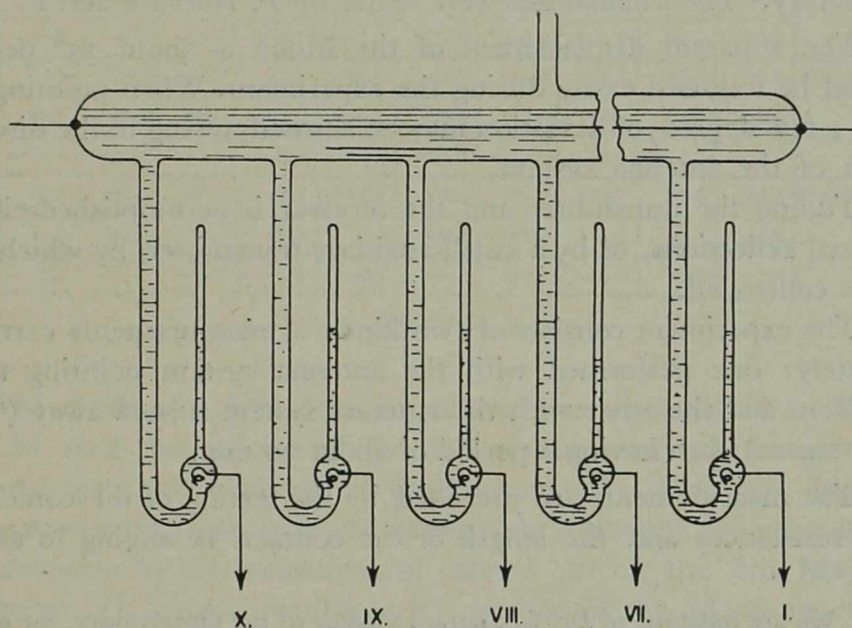


Fig. 13

gave no reproducible results, owing to the presence of nascent oxygen and the oxydation of the electrodes. In the above case, when no oxygen is formed on the measuring electrodes, the measurements can be reproduced within 1% accuracy. In the experiments the coulometers led a maximum current of 60 mA intensity, the velocity of the motion of the liquid's meniscus was 4—6 mm/mA./min. This value, however, can be varied practically as necessary, by reducing the gas pressure in the top reservoir, obtaining in this way an apparatus, where one can choose the scale of measurements similarly to that of the MacLeod pressure gauge,

### THE EXPERIMENTS AND RESULTS.

As soon as the equipment had been completed, in January 1946, the experiments were begun.

During the working hours of the plant, electrical disturbances are too great, so that measurements and preparations (tuning, etc.) can be carried out only in late afternoon hours and at night. For this reason no measurements can be taken about new-moon, when the Moon is very near to the Sun.

Knowing the electrical axis of the antenna system, in fair weather it can be directed towards the Moon visually, and in cloudy weather, the right direction was found by the determination of the Moon's position on the sky based on astronomical data, received from the Konkoly Observatory.<sup>7</sup> The calculations were made by *T. Horváth* and *L. Takács*.

The apparent displacement of the Moon is about 15° per hour, so it can be followed easily during the experiment. When pointing at the Moon, a few degrees of deviation may be allowed, owing to the directional pattern of the antenna system.

Tuning the transmitter and the receiver is accomplished either by terrestrial reflections, or by a small auxiliary transmitter, by which tuning can be controlled.

The experiment consists of two kinds of measurements carried out alternately: one performed with the antenna system pointing towards the Moon, and the other with the antenna system turned away ("blind" measurement) both having a period of about 30 min.

The measurements are preceded by the testing of the coulometers. Their resistances and the length of the contacts belonging to each one

<sup>7</sup> We are indebted to *Dr. L. Detre*, Director of the Observatory, for giving us the necessary data.

are a little different. That is why it is necessary to carry out measurements during which the receiver is out of operation, and only the uncontrolled current of the output stage flows through the coulometers. The next stage of testing is accomplished with the receiver in operation, and the transmitter out of operation. In this case only the noise of the receiver passes through the coulometers. The longer the measurements the better the agreement between the results of these tests, because the coulometer averages out the statistical fluctuations of the receiver. If the measurements take a few minutes, practically no difference is to be found between the results received by the two different methods, i. e. after a few minutes the statistical error is less than the error in reading the position of the meniscus in the capillary (parallax).

After these operations the Moon-experiment has to be continued until the signal on one distinguished coulometer exceeds the errors of the measurement. This measurement is followed by the "blind" experiment.

The measurements were carried out during several nights by *Dr. K. Simonyi, Dr. J. Pócza, Z. Bodó, T. Horváth, J. Csiki, and L. Takács*, under the direction of *Dr. G. Papp*. Two observers were present at each measurement.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Note
Moon	—	—	—	—	—	110	100	100	92	96	Experiment on 6. 2. 46.
Blind	—	—	—	—	—	110	96	101	93	97	
Difference	—	—	—	—	—	0	+4	-1	-1	-1	
Moon	96.5	92.5	90.9	103.5	97.5	103.3	111.2	98.8	100.2	106.4	Experiment on 8. 5. 46.
Blind	97.1	93.3	91.1	103.2	97.0	98.9	110.8	100.7	101.7	105.6	
Difference	-0.6	-0.7	-0.2	+0.2	+0.5	+4.4	+0.4	-1.9	-1.5	+0.8	
Artif. refl.	72.1	79.8	82.2	93.0	90.0	93.8	100.0	162.8	128.8	97.6	Signal/noise $\sim 1$
Blind	95.1	92.5	88.1	102.9	100.3	105.4	112.3	112.3	88.1	109.0	
Difference	-13	-12.7	-5.9	-9.9	-10.3	-11.6	-12.3	+50.5	+40.7	-11.4	
Artif. refl.	91.3	88.9	89.2	97.7	98.3	107.5	105.6	119.7	98.6	102.8	Signal/noise $\sim \frac{1}{5}$
Blind	94.0	91.6	90.1	99.3	98.7	108.8	108.6	111.5	95.0	104.8	
Difference	-2.7	-2.7	-0.9	-1.6	-0.4	-1.3	-3.0	+8.2	+3.6	-2.0	

Table 1.

The result of a few series of measurements are shown in Table 1. It can be seen that in case of the measurement carried out on the 6th February, 1946, the readings on Coulometer VII. were 4% higher in Moon-experiment, than in blind experiment, although the error is under 1%. According to the measurement carried out on the 8th May, 1946 Coulometer VI. gave a reading 4.1% higher in the Moon-experiment, than in blind experiment, etc.



When evaluating the results, it must be also considered that the coulometers measure the unmodulated component of the plate-current of the last tube too. The easiest way to get information about the amplitude of the received signal is to compare it with the noise of the receiver, which can be expressed in microvolts.

To measure the signal/noise ratio *Dr. G. Papp* developed the method of "artificial reflection"; its principle can be seen on Fig. 14. Taking one of the coulometers (No. VIII. in Fig. 14.), at the instant

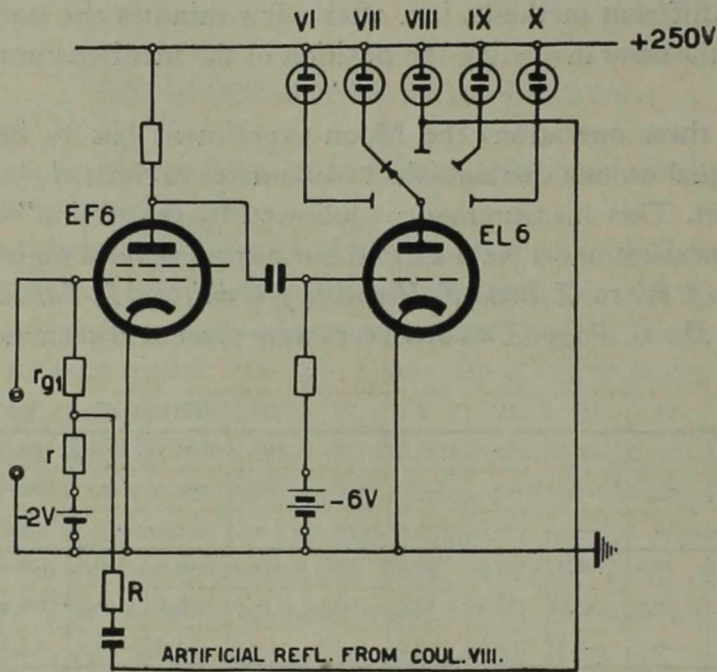


Fig. 14.

when it is switched on, the voltage of its cathode is reduced by about 20 V. A definite fraction of this voltage is divided on a potentiometer consisting of the resistances  $r$  and  $R$  and fed back to the grid of the tube EF 6, by which it is amplified and so increases the current through Coulometer VIII. The conditions are the same as if Coulometer VIII. had received a reflection from the Moon. By varying the resistances  $r$  and  $R$  a known and the required signal/noise ratio can be produced, where "signal" now means the amplitude of the "artificial reflection".

Such measurements have shown that a 4% effect on a coulometer is equivalent with a signal/noise = 1/10, i. e. the amplitude of the reflected signal from the Moon in the experiments above described is 1/10 of the noise of the receiver, computed for the output, as theoretically expected.

(See p. 5.) The fact that this minute signal can be observed or even estimated with the aid of our equipment, is exclusively due to the method of coulometers.

We can compare our results with those of the American investigators *De Witt* and *G. Valley* as communicated in "Electronics".<sup>8</sup> These authors, using a receiver of  $0,01 \mu\text{V}$  sensitivity and having a band width of 50 c. p. s., achieve a signal/noise ratio of about 3.

The power of their transmitter is about the same as that of the ours. The factor  $\nu$  characterising the sensitivity of their receiver seems to be more favourable than that we could realise, and we estimated it to be 40% smaller. Their antenna system consists of 64 dipole-antennas, which means about 70% gain compared to our case. Considering all these circumstances, our theoretical computation gives a signal/noise  $\approx 9$  for their experiments, which fully agrees with their results.

The most important difference between the two equipments is, that *the reduction of the band width is accomplished in their apparatus before the demodulator stage*, the theoretical advantage of which was described on p. 5. The American radar practice, having developed to a very high standard, could solve this difficult problem, the expense of which we could not afford.

Neither the American nor our results are accurate enough for more than the purpose of estimating the order of magnitude of the numerical value of factors mentioned in the introduction, such as reflection coefficient of the Moon's surface, absorption and dispersion in the ionosphere. It is, however, indisputable that the order of magnitude is given by the experiments as expected.

It is significant that electromagnetic waves of 2,5 m wavelength *can* pass through the ionosphere. This fact may receive practical importance in interplanetary navigation and in spreading reflected microwaves over the whole surface of the Earth.

The success of our Moon-experiment adds the most direct evidence to that which confirms the validity of the Copernican view. There had been a number of observed phenomena from which it followed that the Moon is a material body situated at a well-defined distance from the Earth. This statement is demonstrated *ad oculos* by the Moon-experiment: we can "touch" the Moon by a pencil of electromagnetic waves whenever we wish. The transit time of the waves and the material properties of the Moon as shown by the reflection agree with the expectations.

<sup>8</sup> Electronics, April, 1946., p. 92.

The fact that American investigators carried out successful Moon-experiments without the method of cumulation, does not diminish the value of using coulometers. In the future the coulometers (or other method of cumulation) can be used for more exact measurements without increasing the transmitted energy substantially, or the measurements can be extended to other celestial objects too. In this field the best results would be yielded by a combination of highly developed American technique with our method of cumulation.

## MOLECULAR PERTURBATIONS

J. G. VALATIN

(PRESENTED BY P. GOMBÁS. — RECEIVED 8 JUNE 1946.)

The interaction between rotation and electronic motion in a diatomic molecule is investigated by giving the direct wave mechanical form of the components of angular momenta. In order to get a suitable form of the interaction a reference system connected with the nuclei and independent from the electrons is used, defined by the Eulerian angles, in which the rectangular components of both total angular momentum and electronic angular momentum can be given. The advantage of this way of description in comparison with other used reference systems is emphasised. Observed perturbations are connected with a part of the effect of rotational coupling called here accidental, while there may be a considerable coupling between rotation and electronic motion without manifesting itself in irregularities. This is still more the case with respect to the coupling between vibration and electronic motion, since the nuclear motion may affect also the electronic part of the wave function with respect to which the averaging of the interactions of the particles leads to the potential curve characterising the regular sequence of energy levels. The fact that this electronic part of the wave function cannot be identified in general with an eigenfunction of the two-center problem, yields a term which can play essential rôle in homogeneous perturbations. The analogous and different features of homogeneous and heterogeneous perturbations are discussed.

The irregularities observable in the awaited sequence of molecular energy levels are the well-known perturbations in molecular spectra. Their observation is of great importance in the investigation of molecular term systems, yielding the possibility to the determination of characteristics of the perturbing electronic term system or to finding the connection between the positions of already known levels of different electronic states. The existence of the observed regular energy system of an electronic term of a diatomic molecule can be ascribed to the fact that owing to the much smaller mass of the electrons the motion of the nuclei can be considered to take place in a potential field averaged with respect to the electronic motions. Perturbations observed between the levels of different electronic states can be then imputed to the coupling of electronic and nuclear motions owing to which this condition is no more fulfilled. Theoretical papers dealing with molecular perturbations determine the energy values and wave functions ascribed to the unperturbed energy states accordingly, neglecting in first approximation certain terms in the wave equation corresponding to this interaction, and interpret the observed perturbations as the effect of these neglected terms. In this way two kinds

of effects can be interpreted showing a different character according to whether they are due to terms corresponding to the rotation or to the vibration of the nuclei.

In these interpretations of molecular perturbations some arbitrariness seems to be left in two directions. First, in answering the question, which part of the effect of the coupling between the different motions should be identified with the observed phenomenon of perturbations; secondly, in identifying the electronic part of the wave function, with respect to which the mentioned averageability of the interactions between the particles leads to the potential curve of an electronic state, with the eigenfunctions of the two-center problem, dividing also in this way arbitrarily the coupling between nuclear vibration and electronic motion.

The situation is simpler with respect to the rotational coupling. Owing to the fact that the total angular momentum of the molecule is a constant of motion, the energy states of the molecule can be characterised by a given rotational quantum number  $J$ , and the effect of the coupling between rotation and electronic motion can be followed in the function of this quantum number  $J$ . This coupling leads for instance to the phenomena of the  $A$ -doubling and the rotational distortion of spin multiplets, and the size of its effect in comparison with other factors determines the intermediate position of the molecular state between Hund's different ideal coupling cases. But accordingly, there may be a strong coupling between rotation and electronic motion without becoming manifest in irregularities in the sequence of molecular levels, and though this coupling may give rise also to perturbations, its effect is already partly included in the positions of the unshifted terms.

The problem is still more complicated concerning the coupling of vibration and electronic motion. Here, owing to the dynamical character of molecular vibration, the vibrational quantum number  $V$  has only an approximate significance which can be lost in the case of perturbations. Accordingly, the coupling effect cannot be followed in the function of any quantum number. On the other hand, also in the case when we have a regular vibrational structure and the nuclei can, therefore, be regarded as moving in a potential field given by an average of the interactions with respect to the electronic motion, since the motion of the nuclei is determined by an interaction between the electrons and the nuclei influenced by the motion of the electrons, it can be expected that also the electronic motion determining the averaged field will be influenced through the interaction by the motion of the nuclei. This is a point which seems to have been rather overlooked in supposing that the wave function factor describing the electronic motion can simply be identified with the wave

function of the two-center problem resulting in the case of fixed nuclei. But as it can be shown,<sup>1</sup> this is not the case in general, this supposition coming into contradiction with mathematical and experimental arguments. Consequently the interpretation of the corresponding perturbations is also to be essentially modified, as it should be shown in the second part of the paper.

The question of the coupling between rotation and electronic motion is a rather explained one. Kronig<sup>2, 3</sup>, and Van Vleck<sup>4</sup> gave a wave mechanical treatment of the question, while Born and Flügge<sup>5</sup> pointed out referring to the theory of the rotation of a rigid top that the expression of the interaction can be dealt more simply by means of the angular momentum operators through matrix mechanics. Notwithstanding, perhaps it will not seem to be quite unuseful to investigate this question by welding the two methods, giving the wave mechanical form of the corresponding angular momentum operators directly, but avoiding a reference to the properties of hypergeometric wave functions in determining the matrix elements. In this way it seems to be possible to get a clearer insight into the mechanism of the interaction by means of the expressions of the angular momenta and occasion offers to stress some points of not negligible physical significance.

To investigate the diatomic molecule we introduce the coordinates of the molecular mass center and the relative coordinates of the particles related to the first atomic nucleus. The coordinates of the mass center which are of no interest from the point of view of the inner motion of the molecule can be separated, and neglecting correction terms resulting from the finite mass of the origin of the reference system the wave equation has the form

$$\{ T_r + T_e + U \} \psi = E \psi . \quad (1)$$

$T_r$  represents the relative kinetic energy of the nuclei in which the reduced mass  $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  of the nuclei enters,  $T_e$  symbolises the kinetic energy of the electrons, while  $U$  contains the interactions between all the particles, nuclei and electrons. In the description we use two kinds of coordinate systems. A system  $x', y', z'$  the axes of which are parallel with the axes of some inertia reference system, and a system  $x, y, z$  the axes of which are given relative to the former by the Eulerian angles  $\vartheta, \psi, \varphi$ .

<sup>1</sup> J. G. Valatin : Proc. Phys. Soc., 58, 695, 1946.

<sup>2</sup> R. de L. Kronig : Z. f. Physik, 50, 347, 1928.

<sup>3</sup> R. de L. Kronig : Band Spectra and Molecular Structure, 1930.

<sup>4</sup> J. H. Van Vleck : Phys. Rev., 33, 467, 1929.

<sup>5</sup> M. Born—S. Flügge : Ann. d. Physik (5), 16, 768, 1933.

(Figure 1.) Identifying the  $z$  axis of the second system with the line joining the two nuclei we have for the relative nuclear coordinates

$$X'_r = r \sin \vartheta \sin \psi \quad Y'_r = -r \sin \vartheta \cos \psi \quad Z'_r = r \cos \vartheta \quad (2)$$

which would lead with  $\psi' = \psi - 90^\circ$  to the usual description in polar coordinates. But in contrast to the description in Kronig's original paper and the paper of Born and Flügge, we do not identify the  $xz$  plane with

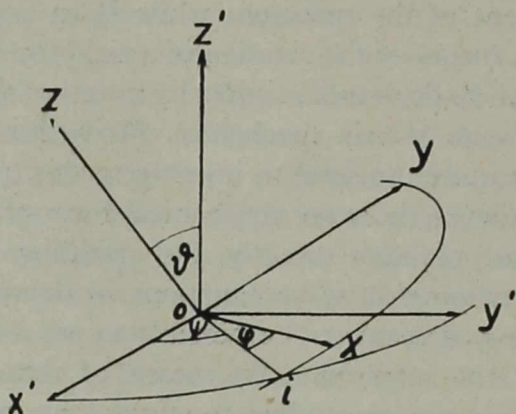


Fig. 1.

a plane containing a distinguished electron and preserve in this way the symmetry of the description in the electrons. As we shall see the choice of a suitable reference system plays important part in the due interpretability of the resulting expressions. As an introduction of electronic spin into the description does not give rise to any special difficulties we restrict ourselves for the sake of simplicity to singlet states and shall only indicate the differences caused by the spin. The finer effects connected with the direct dependence of the energy operator on electronic spin will be left completely out of consideration.

First let us take coordinates  $r, \vartheta, \psi$  for the nuclei and  $x'_i, y'_i, z'_i$  for the electrons in wave equation (1). Taking wave functions normalised with respect to  $dr$  instead of  $r^2 dr$  the operator expression  $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$  in  $T_r$  reduces to  $\frac{\partial^2}{\partial r^2}$ . Accordingly we have

$$T_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} L^{(r)2} \right) \quad (3)$$

with

$$L^{(r)2} = - \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial'}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial'}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial'^2}{\partial \psi} \right\}. \quad (4)$$

The prime on the differential operators indicates that the partial differentiation is to be carried out with fixed values of  $x'_i, y'_i, z'_i$ . If  $L_{x'}^{(r)}, L_{y'}^{(r)}, L_{z'}^{(r)}$  are the operators for the components of nuclear angular momentum in  $\frac{h}{2\pi}$  units, we have

$$L^{(r)2} = L_{x'}^{(r)2} + L_{y'}^{(r)2} + L_{z'}^{(r)2} \quad (4a)$$

where with a simple transformation of the corresponding differential operators we can write

$$\begin{aligned} L_{x'}^{(r)} &= -i \left\{ Y'_r \frac{\partial}{\partial Z'_r} - Z'_r \frac{\partial}{\partial Y'_r} \right\} = -i \left\{ \cos \psi \frac{\partial'}{\partial \vartheta} - \sin \psi \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial'}{\partial \psi} \right\} \\ L_{y'}^{(r)} &= i \left\{ Z'_r \frac{\partial}{\partial X'_r} - X'_r \frac{\partial}{\partial Z'_r} \right\} = i \left\{ \sin \psi \frac{\partial'}{\partial \vartheta} + \cos \psi \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial'}{\partial \psi} \right\} \\ L_{z'}^{(r)} &= i \left\{ X'_r \frac{\partial}{\partial Y'_r} - Y'_r \frac{\partial}{\partial X'_r} \right\} = i \frac{\partial'}{\partial \psi}. \end{aligned} \quad (5)$$

In order to bring the expression  $U$  of the interaction energies to a simpler form containing no angular coordinates, let us now introduce the coordinates  $x_i, y_i, z_i$ . As it is seen by simple geometrical consideration the coordinate transformation takes place according to the following scheme:

	$x'$	$y'$	$z'$
$x$	$\cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi \cos \vartheta$	$\cos \varphi \sin \psi + \sin \varphi \cos \psi \cos \vartheta$	$\sin \varphi \sin \vartheta$
$y$	$-\sin \varphi \cos \psi - \cos \varphi \sin \psi \cos \vartheta$	$-\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi \cos \vartheta$	$\cos \varphi \sin \vartheta$
$z$	$\sin \psi \sin \vartheta$	$-\cos \psi \sin \vartheta$	$\cos \vartheta$

(6)

The differential operators  $\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i}$  are given by  $\frac{\partial}{\partial x'_i}, \frac{\partial}{\partial y'_i}, \frac{\partial}{\partial z'_i}$  according to the same scheme, and if we form the operators representing the components of the resultant electronic angular momentum along the  $x', y', z'$  respectively  $x, y, z$  axes, we have

$$\begin{aligned} L_{x'} &= -i \sum \left( y'_i \frac{\partial}{\partial z'_i} - z'_i \frac{\partial}{\partial y'_i} \right) & L_x &= -i \sum \left( y_i \frac{\partial}{\partial z_i} - z_i \frac{\partial}{\partial y_i} \right) \\ L_{y'} &= -i \sum \left( z'_i \frac{\partial}{\partial x'_i} - x'_i \frac{\partial}{\partial z'_i} \right) & \text{respectively} & L_y &= -i \sum \left( z_i \frac{\partial}{\partial x_i} - x_i \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \\ L_{z'} &= -i \sum \left( x'_i \frac{\partial}{\partial y'_i} - y'_i \frac{\partial}{\partial x'_i} \right) & L_z &= -i \sum \left( x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right). \end{aligned} \quad (7)$$



These are also transformed according to the scheme as sums of components of the vector product of covariantly transforming vectors of the three dimensional space. The well-known commutation rules are of course the same in the two systems.

$$\begin{aligned}
 L_{x'} L_{y'} - L_{y'} L_{x'} &= i L_{z'} & L L_y - L_y L &= i L_z \\
 L_{y'} L_{z'} - L_{z'} L_{y'} &= i L_{x'} & L_y L_z - L_z L_y &= i L_x & (8b) \\
 L_{z'} L_{x'} - L_{x'} L_{z'} &= i L_{y'} & L_z L - L L_z &= i L_y
 \end{aligned}
 \tag{8a}$$

Forming the expression of a total differential with the two kinds of variables and taking into account the relations between the variables, a comparison of the corresponding coefficients yields the relations

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial'}{\partial \vartheta} &= \frac{\partial}{\partial \vartheta} - i L_{z'} = \frac{\partial}{\partial \vartheta} - i L_z \cos \varphi + i L_y \sin \varphi \\
 \frac{\partial'}{\partial \psi} &= \frac{\partial}{\partial \psi} - i L_{z'} = \frac{\partial}{\partial \psi} - i L_z \sin \varphi \sin \vartheta - i L_y \cos \varphi \sin \vartheta - i L_x \cos \vartheta & (9) \\
 \frac{\partial'}{\partial \varphi} &= \frac{\partial}{\partial \varphi} - i L_z
 \end{aligned}$$

where the operations  $\frac{\partial}{\partial \vartheta}$ ,  $\frac{\partial}{\partial \psi}$ ,  $\frac{\partial}{\partial \varphi}$  are to be carried out by fixed  $x_i, y_i, z_i$ .

If we would include also spin into the treatment, the spin coordinates could also be transformed to the new axes and would get the same result,  $L_{x'}, L_{y'}, L_{z'}$  representing in this case components of the resultant electronic angular momentum including spin.<sup>3</sup> In view of this fact we shall denote in the following the quantum number corresponding to  $L_z$  with  $\Omega$ , this meaning according to the accepted notation in the multiplet case the corresponding quantity including spin, while the corresponding quantum number without spin should be denoted by  $\mathcal{A}$ .

Since in the original reference system the wave equation does not contain the variable  $\varphi$ , we have with respect to the molecular wave function  $\Psi'$ ,

$$\frac{\partial'}{\partial \varphi} \Psi' (x'_i, r, \vartheta, \psi, \varphi) \equiv 0. \tag{10}$$

If, therefore, through the coordinate transformation  $\Psi'$  is transformed into  $\Psi$ ,  $\Psi' (x'_i, r, \vartheta, \psi, \varphi) \longrightarrow \Psi (x_i, r, \vartheta, \psi, \varphi)$ , according to the last equation in (9)

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi(x_i, r, \vartheta, \psi, \varphi) = L_z \Psi(x_i, r, \vartheta, \psi, \varphi). \quad (10a)$$

Thus the introduction of the additional variable  $\varphi$  involves the appearance of the relation (10) or (10a) which is invariant in time and selects those functions of the new variables which can represent a molecular state. For the whole functional space the operators  $-i \frac{\partial}{\partial \varphi}$  and  $L_z$  cannot be identified, as it can be seen also from the fact that while  $L_z$  and  $L_x$  obey the commutation rule (8b),  $-i \frac{\partial}{\partial \varphi}$  and  $L_x$  commute.

Let us now write down the expressions for the components of the total angular momentum of the molecule along the axes of the inertia system. Using equations (5) and (9) and the transformation scheme (6) we get

$$\begin{aligned} M_{x'} &= L_{x'}^{(r)} + L_{x'} = -i \left\{ \cos \psi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \sin \psi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( i L_z - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \right\} \\ M_{y'} &= L_{y'}^{(r)} + L_{y'} = -i \left\{ \sin \psi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \psi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( i L_z - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \right\} \\ M_{z'} &= L_{z'}^{(r)} + L_{z'} = -i \frac{\partial}{\partial \psi} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} M^2 &= M_{x'}^2 + M_{y'}^2 + M_{z'}^2 = \\ &= - \left\{ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - \cos \vartheta i L_z \right)^2 - L_z^2 \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

For the molecular states satisfying condition (10a) we can also write

$$\begin{aligned} M_{x'} \Psi &= -i \left\{ \cos \psi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \sin \psi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \right\} \Psi \\ M_{y'} \Psi &= -i \left\{ \sin \psi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \psi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \right\} \Psi \end{aligned} \quad (11a)$$

$$M_{z'} \Psi = -i \frac{\partial}{\partial \psi} \Psi$$

$$\begin{aligned} M^2 \Psi &= -i \left\{ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Psi. \end{aligned} \quad (12a)$$

Since the total angular momentum is a constant of motion, the corresponding operators commute with the energy operator and we have simultaneously with the wave equation the equations

$$\begin{aligned} M^2 \psi &= J(J+1) \psi \\ M_z \psi &= M \psi \end{aligned} \quad (13)$$

with the expressions (12a), (11a). It can be seen that according to the fact that equations (13) appear in connection with the invariance of the wave equation against a change of orientation of the coordinate system, they can be given in a form containing only the Eulerian angles  $\vartheta, \psi, \varphi$  and the corresponding derivatives. This shows also the natural way for the separation of the angular variables.

$$\text{Taking} \quad -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{\Omega} = L_z \psi_{\Omega} = \Omega \psi_{\Omega} \quad (14)$$

the first equation of (13) in its form given by (12a) multiplied by the factor  $\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{1}{r^2}$  gives the equation of Van Vleck's paper, occurring there as one of the equations resulting from an approximate separation of the wave equation and interpreted as the wave equation of the rigid symmetrical top. Here we can see its more general significance and its strict validity simultaneously with the wave equation of the molecule.

According to the transformation (9) for  $L^{(r)2}$  we have from (4)

$$\begin{aligned} L^{(r)2} &= - \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \vartheta} - i L_x \cos \varphi + i L_y \sin \varphi \right) \sin \vartheta \left( \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - i L_x \cos \varphi + i L_y \sin \varphi \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - i L_x \sin \varphi \sin \vartheta - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - i L_y \cos \varphi \sin \vartheta - i L_z \cos \vartheta \right)^2 \right\} = \quad (15) \\ &= - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - i L_z \cos \vartheta \right)^2 + (L_x^2 + L_y^2) + \\ &\quad + 2 i L_x \left[ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \sin \varphi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - i L_z \cos \vartheta \right) \right] + \\ &\quad + 2 i L_y \left[ - \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cos \varphi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - i L_z \cos \vartheta \right) \right]. \end{aligned}$$

For molecular states satisfying (10a) we have with (12a)

$$L^{(r)2} \psi = \left\{ M^2 + L_x^2 + L_y^2 - L_z^2 + 2iL \left[ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \right. \right. \\ \left. \left. + \sin \varphi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] + 2iL_y \left[ -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \right. \right. \\ \left. \left. + \cos \varphi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \right\} \psi. \quad (15a)$$

According to (11) we have in the primed system

$$L^{(r)2} = (M - L)^2 = M^2 + (L_{x'}^2 + L_{y'}^2 + L_{z'}^2) - \\ - 2(L_{x'} M_{x'} + L_{y'} M_{y'} + L_{z'} M_{z'}). \quad (16)$$

Introducing the operators

$$M_x = -i \left\{ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \sin \varphi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ M_y = -i \left\{ -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cos \varphi \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ M_z = -i \left\{ \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \quad (17)$$

as it can be easily seen

$$(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \psi = M^2 \psi \quad (18)$$

is identical with the expression (12a), and accordingly  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  can be interpreted as the rectangular components of the total angular momentum along the  $x$ ,  $y$ ,  $z$  axes. Thus we have in analogy with (16)

$$L^{(r)2} \psi = \{ M^2 + (L_x^2 + L_y^2 - L_z^2) - 2(L_x M_x + L_y M_y) \} \psi \quad (19)$$

and in the expression (3) of the nuclear kinetic energy  $T_r$ , taking into account equation (13), the only term still containing the angular variables is represented by

$$H_{L, M} = -\frac{1}{4\pi \mu} \frac{1}{r^2} (L_x M_x + L_y M_y). \quad (20)$$

Simple calculation gives the commutation rules

$$\begin{aligned}
 M_x M_y - M_y M_x &= -i M_z & M_{x'} M_{y'} - M_{y'} M_{x'} &= i M_{z'} \\
 M_y M_z - M_z M_y &= -i M_x & M_{y'} M_{z'} - M_{z'} M_{y'} &= i M_{x'} \\
 M_z M_x - M_x M_z &= -i M_y & M_{z'} M_{x'} - M_{x'} M_{z'} &= i M_{y'}
 \end{aligned}
 \tag{21a}$$

while

$$\begin{aligned}
 M_{y'} M_{z'} - M_{z'} M_{y'} &= i M_{x'} \\
 M_{z'} M_{x'} - M_{x'} M_{z'} &= i M_{y'}
 \end{aligned}
 \tag{21b}$$

That is, the operators corresponding to the components of the total angular momentum along the rotating coordinate axes satisfy with an opposite sign the corresponding commutation rules along the axes of an inertia system. A result which can be found in the paper of O. Klein<sup>6</sup> in the theory of a rigid asymmetric top. This relation between the commutation rules in the two systems can be also seen at a glance at the expressions (11a) and (17) in which the complete analogy between the angular variables  $\psi$  and  $\varphi$  is disturbed only by a minus sign in the expression of  $M_y$ .

It should be noted that the rectangular components of angular momentum satisfying (18) have to be chosen according to (17), and here it is not allowed to replace  $\frac{\partial}{\partial \varphi}$  by  $iL_z$  given as a functional operator in  $x_i, y_i, z_i$ , since the term  $\text{ctg } \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}$  occurring in the expression (12a) of  $M^2$  appears in (18) just owing to the non-commutability of  $\frac{\partial}{\partial \varphi}$  with  $\sin \varphi, \cos \varphi$ . By the same reason it can be seen that in a coordinate system, as used by Van Vleck, where the  $x$  axis is identified with the intersection line  $oi$  of the planes  $x'y'$  and  $xy$  and thus the angle  $\varphi$  does not occur, we get neither operators  $M_{x'}, M_{y'}, M_{z'}$  interpretable as rectangular components of the angular momentum, nor the corresponding simple form of the term (20). On the other hand, in using a reference system, as it is used in Kronig's original paper or by Born and Flügge, in which the  $xz$  plane is identified with a plane containing the first electron, we disturb the symmetry in the electrons, and do not find operators  $L_x, L_y, L_z$  which satisfy a simple commutation rule or could be interpreted as rectangular components of electronic angular momenta.<sup>7</sup>

<sup>6</sup> O. Klein: Z. f. Physik, 58, 730, 1929.

<sup>7</sup> The corresponding terms in  $L(r)^2$  can be partly seen in the quoted paper of Kronig in the expression  $\delta_{\xi\eta\zeta} \vartheta \varphi \psi = A_{\xi\eta\zeta} C_{\vartheta\varphi\psi} + B_{\xi\eta\zeta} D_{\vartheta\varphi\psi}$  given under (2) and (3). Commuting the order of  $A_{\xi\eta\zeta}$  and  $C_{\vartheta\varphi\psi}$  respectively  $B_{\xi\eta\zeta}$  and  $D_{\vartheta\varphi\psi}$   $A_{\xi\eta\zeta}$  is replaced by an expression  $A'_{\xi\eta\zeta}$  in which the last  $\frac{\xi_1}{\xi_1}$  term does not occur. We can introduce also the operators  $M_{\xi} = -i D_{\vartheta\varphi\psi}, M_{\eta} = i C_{\vartheta\varphi\psi}, M_{\zeta} = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , but

The adaptation of an appropriate reference system plays in this way an essential rôle from the point of view of the simple interpretability of the energy terms (20) and this situation can be easily understood. Neglecting the terms under (20) a definite quantum number  $\Omega$  can be given to every molecular state according to equation (14). The term (20) represents a coupling between rotation and electronic motion connecting states with different  $\Omega$ . The old quantum theory described the molecule by a model consisting of a rigid rotating body and an inserted symmetrical top the rotation of which corresponds to the electronic motion.<sup>8</sup> Supposing an elastic coupling between the electronic top and the rigid body representing the nuclei the interaction between the two rotations can be described in quantum mechanics just by the expression (20). This expression, being a part of the nuclear kinetic energy, it is in connection with the rotation of the nuclei and its effect is the coupling of the angular momentum of the electronic top with the total angular momentum, owing to which states with different values of the angular momentum component of the electronic top along the nuclear axis are connected. According to the commutation rules (21a) and (8b) we get the special gyroscopic effect well-known from the spectra. But in order to see this simple interpretation of the interaction we have to use a reference system fixed to the nuclei with respect to which the electronic top may change its position. If in the case of a diatomic molecule we treat the nuclei as mass points we have to introduce an additional variable  $\varphi$  in order to characterise a reference system fixed to the nuclei.

In analogy to the use of relative coordinates in wave mechanics where the position of the reference particle can also be given only by a probability distribution, we can also choose reference axes the positions of which are given only in a wave mechanical sense. We can speak in this sense of the component of a vector quantity along the nuclear axis of a diatomic molecule, and we can take rectangular coordinate systems of which all the three axes are given in such a way. The introduction of a new reference system means a coordinate transformation, and Hermitian

---

—  $\frac{1}{2} i B_{\xi\eta\zeta\varphi}$  and  $\frac{1}{2} i A'_{\xi\eta\zeta}$  cannot be interpreted as  $L_{\xi}$  respectively  $L_{\eta}$ , since in the expression of  $L(r)^2$  there appears besides  $-\frac{1}{4} (B^2_{\xi\eta\zeta\varphi} + A'^2_{\xi\eta\zeta})$  still an additional term  $\frac{\zeta_1}{\xi_1} A'_{\xi\eta\zeta}$  all of which are included there in the term  $A_{\xi\eta\zeta R\varphi}$ . Neither do these expressions give simple commutation rules together with the operator  $L_{\zeta} = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$ .

<sup>8</sup> H. A. Kramers—W. Pauli: Z. f. Physik, 13, 351, 1923.

functional operators have to be interpreted as measurable quantities also in the functional space of the new variables. But if we choose the three axes of a rectangular reference system in an arbitrary way, we do not find in general functional operators which could be interpreted as the measurable quantities corresponding to the three rectangular components of a vector quantity along the axes of this reference system. Thus we can speak about the three rectangular components of the total angular momentum of a diatomic molecule also in a reference system the axes of which are fixed to the particles, but we cannot give rectangular components in a system of which one axis is connected with the nuclei and another axis is defined by an arbitrarily chosen plane  $x'y'$ . On the other hand, the three components of the resultant electronic angular momentum can be interpreted in systems of which the axes are given independently from the electrons, but operators corresponding to three rectangular components cannot be found if we connect one of the axes with the electrons in an arbitrary way. To a due description of the interaction between the total and electronic angular momenta, we have to choose a reference system satisfying both of these conditions.

In the chosen coordinate system in order to get wave functions  $\Psi$  satisfying condition (10a) we take  $\Psi$  as linear combination of wave functions  $\Psi_{\Omega}$  satisfying equation (14). Neglecting the interaction (20) between rotation and electronic motion, these can be factorised according to

$$\Psi_{\Omega}(x_i, r, \vartheta, \psi, \varphi) = \Phi_{\Omega}(x_i, r) \Theta_{\Omega}^{J, M}(\vartheta, \psi, \varphi) \quad (22)$$

where 
$$\Theta_{\Omega}^{J, M}(\vartheta, \psi, \varphi) = e^{iM\psi} e^{i\Omega\varphi} Q_{\Omega}^{J, M}(\cos \vartheta) \quad (22a)$$

is a solution of equations (13), (11a), (12a) and  $Q_{\Omega}^{J, M}$  is a hypergeometric polynomial. For the determination of  $\Phi_{\Omega}(x_i, r)$  we get from wave equation (1) the equation

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L_x^2 + L_y^2 - L_z^2}{r^2} + \frac{J(J+1)}{r^2} \right) + T_e + U \right\} \Phi_{\Omega}(x_i, r) = E \Phi_{\Omega}(x_i, r). \quad (23)$$

In order to investigate the effect of the coupling term (20) let us introduce the operators

$$\begin{aligned} M_p &= M_x + i M_y & M_{p'} &= M_{x'} + i M_{y'} \\ M_q &= M_x - i M_y & M_{q'} &= M_{x'} - i M_{y'}. \end{aligned} \quad (24)$$

The commutation rules (21a), (21b) can be easily rewritten into

$$\begin{aligned}
 M_p M_q - M_q M_p &= -2 M_z & M_{p'} M_{q'} - M_{q'} M_{p'} &= 2 M_z \\
 M_q M_z - M_z M_q &= M_p & M_{q'} M_{z'} - M_{z'} M_{q'} &= -M_{p'} \\
 M_z M_p - M_p M_z &= M_q & M_{z'} M_{p'} - M_{p'} M_{z'} &= -M_{q'}
 \end{aligned}
 \tag{24b}$$

In this form it can be seen immediately that the consequence of the commutation rules of opposite sign is merely an interchange of the rôle of the operators  $M_p$  and  $M_q$ . Thus with a correspondence  $M_q \sim M_{p'}$ ,  $M_p \sim M_{q'}$ ,  $M_z \sim M_{z'}$ , we have in the system  $x, y, z$  the same commutation rules as in  $x', y', z'$  and have the same well-known representations which give the matrix elements of the angular momentum expressions without the use of the hypergeometric wave functions. Accordingly, by the well-known representations<sup>9</sup> the non-vanishing matrix elements of  $M_p, M_q$  are

$$\begin{aligned}
 M_p(J, \Omega; J, \Omega - 1) &= \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega - 1)} \\
 M_q(J, \Omega; J, \Omega + 1) &= \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega + 1)}.
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

In wave mechanical form we have by (17)

$$\begin{aligned}
 M_p &= -i e^{-i\varphi} \left[ \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\
 M_q &= -i e^{i\varphi} \left[ \frac{\partial}{\partial \vartheta} - i \frac{1}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial}{\partial \psi} - \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

which also show immediately by (22a), that only  $M_p(J, \Omega; J, \Omega - 1)$  and  $M_q(J, \Omega; J, \Omega + 1)$  can be non-vanishing matrix elements. The commutation rules given naturally involve already the commutation of  $M_p, M_q$  with  $M^2$ .

Taking  $L_p = L_x + iL_y, L_q = L_x - iL_y$ , the interaction term (20) can be written in the form

$$H_{L, M} = - \frac{1}{8 \pi^2 \mu} \frac{1}{r^2} (L_p M_q + L_q M_p).
 \tag{20a}$$

It can be seen that  $H_{L, M}$  has non-vanishing matrix elements only between states with the same  $J$  and  $M$  and with  $\Omega' = \Omega \pm 1$ , which are yielded either by the first or by the second term.

<sup>9</sup> For instance, *B. L. van der Waerden: Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, 1932, S. 66.*



$$\begin{aligned}
 & H_{L, M} (J, \Omega, u; J, \Omega - 1, v) = \\
 & = -\frac{1}{8 \pi^2 \mu} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)} \int \bar{\Phi}_{\Omega}^{(u)}(x_i, r) \frac{1}{r^2} L_q \Phi_{\Omega-1}^{(v)}(x_i, r) dx_i dr \\
 & H_{L, M} (J, \Omega, u; J, \Omega + 1, v) = \tag{20b} \\
 & = -\frac{1}{8 \pi^2 \mu} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega+1)} \int \bar{\Phi}_{\Omega}^{(u)}(x_i, r) \frac{1}{r^2} L_p \Phi_{\Omega+1}^{(v)}(x_i, r) dx_i dr
 \end{aligned}$$

This shows also the variation of the interaction matrix elements with increasing rotational quantum number  $J$  since this is defined first of all by the first factor.

The effect of this interaction between rotation and electronic motion can be of a considerable size without causing irregularities in the observed sequence of spectral terms, and the measure of the coupling may change between wide limits also with respect to the levels of the same electronic state. This means a regular mixing of the wave functions  $\Psi_{\Omega}$  with different  $\Omega$ , owing to which  $\Omega$  and  $\mathcal{A}$  hold more or less their quantum number rôle. In speaking about the interaction of states with definite  $\Omega$  it is tacitly understood that if  $|\Omega| > 0$  the degeneracy causing  $\mathcal{A}$  type doublet is to be taken into account and the corresponding linear combinations of  $\Psi_{\Omega}$  and  $\Psi_{-\Omega}$  form the starting point. As to the observed perturbations caused by the rotational coupling, these show a more accidental character, than the mentioned regular effect. This is a kind of resonance phenomenon, which presents itself if as a result of the different dynamic factors, two energy levels come into such a closeness of each other that the interaction (20) can get to a dominant rôle. Accordingly, the effect of the coupling between rotation and electronic motion can be considered as divided into two parts, a regular effect involving a regular displacement of the energy levels and being partly indistinguishable from the effect of the other parts of the energy operator, and an accidental effect observed as perturbations connected with the singular character of every perturbation process in the neighbourhood of coinciding approximate values. The irregular displacements of perturbed energy levels are connected with this second part of the effect of rotational coupling. As seen from the matrix elements (20b) the effect increases with increasing rotational quantum number and in the case of  $J \rightarrow 0$  such rotational perturbations cannot be observed.

As to be seen, with sufficiently large  $J$  owing to the mixing of the wave functions with different  $\Omega$  we cannot separate the rotational part of the wave function, and we have to take into account the effect of coupling between rotation and electronic motion also in the case when this is not

manifest in irregularities in the sequence of energy levels. The connection is still closer between nuclear vibration and electronic motion. Besides, while in the case of the rotational coupling, owing to the rigorous character of the angular momentum as a constant of motion, we can still follow the strengthening or loosening of this coupling with varying rotational quantum number, and can neglect the effect for  $J \rightarrow 0$ , in the case of the interaction of vibration and electronic motion we have a different situation. Vibration having purely dynamical character, the corresponding quantum numbers have only approximate significance which can also be completely loosed.

Starting now from equation (23) let us suppose  $\Phi_{\Omega}(x_i, r)$  being factorisable according to

$$\Phi_{\Omega}(x_i, r) = f(r) \Phi_e^{(\Omega)}(x_i, r) \quad (27)$$

with

$$\int \bar{\Phi}_e^{(\Omega)} \Phi_e^{(\Omega)} dx_i \equiv 1 \quad (27a),$$

where the integration is to be meant through all the electronic coordinates. This normalisation means that in averaging with respect to the electronic motions the dependence on  $r$  of the wave function is represented by the function factor  $f(r)$ . Averaging in this way equation (23) with respect to the motion of the electrons we get

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{J(J+1)}{r^2} \right) + V(r) - E \right\} f(r) = 0 \quad (28)$$

where  $V(r) = V_I(r) + V_{II}(r)$

$$V_I(r) = \int \bar{\Phi}_e^{(\Omega)} (T_e + U) \Phi_e^{(\Omega)} dx_i$$

$$V_{II}(r) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \int \bar{\Phi}_e^{(\Omega)} \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L_x^2 + L_y^2 - L_z^2}{r^2} \right) \Phi_e^{(\Omega)} dx_i. \quad (29)$$

Equation (28) is the wave equation of nuclear vibration in a potential field  $V(r)$  yielded by an averaging of all the interactions between nuclei and electrons with respect to the electronic motions. This is in accordance with the experimental fact owing to which the levels of an electronic state show a regular system corresponding to a potential curve, and corresponds to the fact that owing to the much smaller mass of the electrons we can perform an approximate separation according to (27) and average the interactions of the particles with respect to the motion of the electrons.

But as can be concluded by experimental and theoretical arguments,<sup>1</sup> the functions  $\Phi_e^{(\Omega)}$  cannot be identified in general with the eigenfunctions  $\Phi_o^{(\Omega)}$  of the wave equation of the two-center problem,  $\{T_e + U - E(r)\} \Phi_o^{(\Omega)}(x_i, r) = 0$ . The smaller mass of the electrons allows in general only an approximate separation according to (27), and does not justify the neglecting of the nuclear kinetic energy  $T_r$  in wave equation (1), — which contains symmetrically the kinetic energies  $T_r$  and  $T_e$  besides the interaction  $U$  of all the particles —, in order to get to an approximation of  $\Phi_e^{(\Omega)}$ . The interaction energy  $U$  represents the forces acting between nuclei and electrons, and not only the motion of the nuclei is influenced according to (28), (29) by the electronic motion described through the wave function  $\Phi_e^{(\Omega)}$ , but the nuclear motion can also have an influence on the motion of the electrons, that is on  $\Phi_e^{(\Omega)}$ , with respect to which we perform the averaging.

Writing the function (27) in equation (23), in passing to equation (28) we replaced with the corresponding averages the expressions

$$\frac{h^2}{8\pi\mu} \left( -\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{J(J+1)}{r^2} f \right) \Phi_e^{(\Omega)} \quad (30a)$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{L_x^2 + L_y^2 - L_z^2}{r^2} f \Phi_e^{(\Omega)} \quad (30b)$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left( -2 \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial \Phi_e^{(\Omega)}}{\partial r} - f \frac{\partial^2 \Phi_e^{(\Omega)}}{\partial r^2} \right) \quad (30c)$$

$$(T_e + U) f \Phi_e^{(\Omega)}. \quad (30d)$$

According to the approximate character of the factorisation (27) we have to try to obtain further approximations of wave equation (23) in taking into account the effect of these neglected terms.

Supposing with respect to different wave functions  $\Phi_e^{(\Omega), (A)}$ ,  $\Phi_e^{(\Omega), (B)}$ ,  $\int \bar{\Phi}_e^{(\Omega), (A)} \Phi_e^{(\Omega), (B)} dx_i \equiv 0$ , the terms under (30a) do not give further contribution. This would be only the case, if  $\Phi_e^{(\Omega), (A)}$  and  $\Phi_e^{(\Omega), (B)}$  could not be considered orthogonal, which case cannot be a priori excluded. The term (30b) represents still a part of the rotational coupling, connecting states with equal  $\Omega$ , and being the only term in (30) which has a part connecting also states with different  $\mathcal{A}$ . Apart from this part of (30b) the terms in (30) couple states with equal  $\Omega$  and equal  $\mathcal{A}$ . The terms in (30c) containing derivatives of  $\Phi_e^{(\Omega)}$  with respect to  $r$ , it is

to be seen that their replacing with their average is allowed also in first approximation only in the case if the function  $\Phi_e^{(\Omega)}$  does not suffer too rapid variations in  $r$ . This would be the case if we would identify  $\Phi_e^{(\Omega)}$  with  $\Phi_o^{(\Omega)}$  in the case of approximately crossing energy curves of the two-center problem,<sup>1</sup> so that just in such cases essential differences are to be expected between  $\Phi_e^{(\Omega)}$  and  $\Phi_o^{(\Omega)}$ , respectively between  $V_I(r)$  and  $E(r)$ . With respect to the relative size of the terms in (30b) and (30c), according to an estimate of Van Vleck<sup>10</sup> the first term in (30c) dominates the others with an order of magnitude. But with a similar reasoning we can see the possibility that the effect of the terms (30d) highly exceed the effect of the terms in (30b) and (30c) if we have a suitable overlapping of the radial wave functions in the matrix elements

$$\int \bar{f}_{\nu_1}^{(A)}(r) \bar{\Phi}_e^{(\Omega), (A)}(x_i, r) (T_e + U) f_{\nu_2}^{(B)}(r) \Phi_e^{(\Omega), (B)}(x_i, r) dx_i dr = \quad (31)$$

$$= \int \bar{f}_{\nu_1}^{(A)}(r) f_{\nu_2}^{(B)}(r) \int \bar{\Phi}_e^{(\Omega), (A)}(T_e + U) \Phi_e^{(\Omega), (B)} dx_i dr.$$

These matrix elements give the reason for such strong interactions as in some observed homogeneous perturbations where the effect is larger in the order of magnitude than the effect for considerable  $J$  values in heterogeneous perturbations. The corresponding effect being a mixing of wave functions with the same  $\Omega$  of the form (27) in which the vibrational and electronic part of the wave function are separated, we may speak about a coupling between vibration and electronic motion, but owing to the form and origin of expression (30d) we could call the corresponding perturbations also electronic perturbations. By the mentioned identification of  $\Phi_e^{(\Omega)}$  with the eigenfunctions of the two-center problem the matrix elements (31), which seems to have an important part in homogeneous perturbations, do not occur, owing to the diagonality of  $T_e + U$  with respect to  $\Phi_o^{(\Omega)}$ .

Homogeneous perturbations observed between electronic states with equal  $\Omega$  and  $\mathcal{A}$ , can be thus interpreted by the effect of the non-diagonal part of the terms (30) but with the same restriction as in the case of rotational perturbations. That is, not the whole effect presents itself as perturbations, but perturbations are just the manifestation of the corresponding accidental part of the effect. The situation is here all the more complicated since the interaction causing perturbations is larger in order of magnitude, and thus a single energy state is coupled with several states of another electronic state, whereas in the rotational case in general only the effect between two levels is of a considerable size. A due experimental

<sup>10</sup> J. H. Van Vleck: J. Chem. Phys., 4, 327, 1936.

explanation of the situation can be ascribed to L. Gerő and R. Schmid in connection with the investigation of the perturbations of the  $AgH$  molecule.<sup>11</sup> As they pointed out,<sup>12</sup> the term vibrational perturbations is misleading in the sense that it has been often supposed that, since the interaction matrix elements depend only slightly on the rotational quantum number  $J$ , nor do vanish for  $J = 0$ , the perturbations can be interpreted as the displacement of the vibrational levels with  $J = 0$  together with the rotational levels built up on them. That this is not at all the case can be seen either from molecular spectra by a suitable rotational analysis or by theoretical arguments. The terms (30b), (30c), (30d) containing not the rotational quantum number, the interaction matrix elements depend really only slightly through the corresponding variation of the wave functions on  $J$ , but perturbations occur always by a definite value of the rotational quantum number, and the size of displacement is defined by the accidental position of the levels at the given  $J$ . Perturbations corresponding to  $J = 0$  are in this way not at all characteristic to the perturbations resulting by other  $J$  values. Levels with  $J = 0$  may be displaced or not, and their behaviour is in no way especially distinguished. Homogeneous perturbations show the same rotational structure as heterogeneous ones, with the difference that owing to the stronger interaction there is a simultaneous effect between several levels and that the change of perturbations with varying  $J$  is chiefly only a consequence of the changing actual position of the interacting levels. It can also be seen from the perturbations of  $AgH$  that the vibrational quantum number  $\nu$  can lose its significance completely, the actual wave functions being linear combinations of several wave functions with different  $\nu$ . Since before the suitable analysis of the  $AgH$  spectrum there were many unsettled questions concerning the character of homogeneous perturbations, the corresponding literature should be accordingly revised. Thus for instance the corresponding pages of Herzberg's excellent book should be completely rewritten.<sup>13</sup>

Dieke distinguishes two classes of perturbations.<sup>14</sup> Class *A* perturbations corresponding to the rotational coupling, and class *B* perturbations interpreted in this paper by the terms (30). Accepting this distinction we can in summarising state that both effects are characterised first of all by factors which we have called here accidental. These vary with varying  $J$ , the perturbations occurring always between states of definite  $J$ . In the case of class *A* perturbations also the corresponding matrix elements are func-

<sup>11</sup> L. Gerő—R. Schmid: *Z. f. Phys.*, 121, 459, 1943.

<sup>12</sup> L. Gerő—R. Schmid: *Mathematikai és Természettudományi Értesítő*, LXI., 835, 1942.

<sup>13</sup> G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 1939, pp. 319—326.

<sup>14</sup> G. H. Dieke: *Phys. Rev.*, 47, 870, 1935.

tions of  $J$ , and the effect vanishes for  $J \rightarrow 0$ . In the case of class  $B$  perturbations the matrix elements depend only little on  $J$ , and the character of perturbations may be a quite different one owing to an interaction which differs in order of magnitude. Class  $A$  perturbations are also called heterogeneous occurring between states with different  $\Omega$ , class  $B$  perturbations are also called homogeneous resulting between states with equal  $\Omega$ . Dieke's distinction as a phenomenological one is more suitable in the sense, that neither  $\Omega$  nor  $A$  having a rigorous meaning in general, perturbations may be caused by both effects, the character of perturbations being defined by the more dominating factor.

*Institute of Experimental Physics,  
Hungarian University for Technical  
and Economic Sciences, Budapest.*

A szerkesztésért Novobátczy Károly, a kiadásért Vojnovich Géza felelős.

46.743. — Egyetemi Nyomda, Budapest. (F.: Tirai Richárd.)





## CONTENTS

	Page
Reflection of Microwaves from the Moon . . . . .	Z. BAY 1
Molecular perturbations . . . . .	J. G. VALATIN 23

309.320

HUNGARICA  
ACTA  
PHYSICA

AUCTORITATE  
ACADEMIAE SCIENTIARUM  
HUNGARICAE

EDIDIT

K. NOVOBÁTZKY

VOL. I., NO. 2.

BUDAPESTINI

---

MCMXLVII

The HUNGARICA ACTA PHYSICA are being published by the *Hungarian Academy of Sciences* in Budapest, edited by Prof. Ch. Novobátsky (Budapest).

The HUNGARICA ACTA PHYSICA will be issued in fascicles not tied to any fixed dates; 6 fascicles will go to a volume. The HUNGARICA ACTA PHYSICA are obtainable through all booksellers.

Manuscripts in a form ready for printing should be sent to Prof. Ch. Novobátsky, Director of the Institute of Theoretical Physics, Budapest, VIII. Eszterházy-u. 5—7. Only papers not published as yet elsewhere, written in English, French or German, and dealing with subjects belonging to the field of Physics or to neighbouring fields will be accepted for publication.

Of their papers to be published, authors will receive galley-proofs. Subsequent alterations of text, in so far as they exceed 10% of the typesetting cost, will be charged to the author.

Authors will receive 100 reprints of their papers free of cost.

#### THE ADMINISTRATION OF THE ACADEMY Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

HUNGARICA ACTA PHYSICA, éditées par l'*Académie Hongroise des Sciences* de Budapest, sont dirigées par M. Ch. Novobátsky, professeur à l'Université de Budapest.

HUNGARICA ACTA PHYSICA apparaissent périodiquement; six fascicules forment un volume. HUNGARICA ACTA PHYSICA sont accessibles par chaque librairie.

Les manuscrits prêts à tirer en anglais, en français ou en allemand doivent être envoyés à M. Ch. Novobátsky, Directeur de l'Institut de Physique Théorique, Budapest, VIII, Eszterházy-u. 5—7.

Des oeuvres inédites du domaine de la physique et des sciences apparentées y seront admises.

Les auteurs reçoivent l'épreuve de leur ouvrage. Si les frais des changements ultérieurs du texte dépassent 10% des frais de composition, ils seront supportés par l'auteur.

Les auteurs reçoivent de leur ouvrage à titre gratuit 100 tirages.

#### L'ADMINISTRATION DE L'ACADÉMIE Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA werden durch die *Ungarische Akademie der Wissenschaften* in Budapest herausgegeben und von Prof. Dr. K. Novobátsky (Budapest) redigiert.

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA erscheinen zwanglos in Heften; 6 Hefte bilden einen Band. Die HUNGARICA ACTA PHYSICA sind durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Druckfertige Manuskripte sind an Prof. Dr. K. Novobátsky, Direktor des Instituts für theoretische Physik, Budapest, VIII, Eszterházy-u. 5—7. zu senden. Aufgenommen werden Arbeiten in englischer, französischer oder deutscher Sprache aus dem Gebiet der Physik und aus den Nachbargebieten, die vorher nicht veröffentlicht wurden.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten eine Fahnenkorrektur. Nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfasser in Rechnung gestellt.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten 100 Sonderdrucke unengeltlich.

#### DIE GESCHÄFTSFÜHRUNG DER AKADEMIE Budapest, V., Akadémia-utca 2.

# ZUR THEORIE DER METALLE.

Von P. GOMBÁS.

(Eingegangen am 29. März 1947.)

Die in einigen früheren Arbeiten<sup>1</sup> vom Verfasser auf Grund des statistischen Atommodells ausgearbeitete Theorie der metallischen Bindung wird hier auf der Grundlage eines modifizierten Potentialfeldes der Metallionen neu entwickelt und weiter ausgebaut. Hierdurch gelangt man zu einer sehr einfachen Theorie der Alkali- und Erdalkalimetalle mit zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten. Die Theorie wird zur Erklärung der Bindung der Alkali- und Erdalkalimetalle und zur Berechnung der wichtigsten strukturunempfindlichen Konstanten dieser Metalle herangezogen. Ausserdem wird eine Beziehung zwischen dem Druck und der Dichte für die genannten Metalle hergeleitet. Die theoretischen Resultate stimmen mit den empirischen gut überein, wobei besonders hervorzuheben ist, dass in der Theorie keinerlei empirische oder halbempirische Parameter zu Hilfe genommen wurden.

## 1. §. EINLEITUNG.

Versuche eine Theorie der Metalle auszuarbeiten gehen auf die klassische Physik zurück. Obwohl diese Versuche Teilerfolge erzielten, so war ihnen ein umfassender Erfolg nicht beschieden, denn mehrere wichtige Metalleigenschaften so z. B. das wichtige Problem der metallischen Bindung fand auf Grund der klassischen Theorie keine Erklärung. Die Ursache hierfür ist in den bekannten Mängeln der klassischen Theorie zu suchen. Der Ausbau einer konsequenten und umfassenden Theorie der Metalle konnte erst auf Grund der modernen Quantentheorie in Angriff genommen werden. Die moderne Quantenmechanik bildet auch hier wie in so vielen anderen Gebieten der Physik das Fundament, auf das sich die Theorie der Metalle gründet.

In mehreren früheren Arbeiten<sup>1</sup> wurde vom Verfasser ausgehend aus dem statistischen Modell der Atome eine Theorie der metallischen Bindung entwickelt, die einerseits eine Erklärung der metallischen Bindung gibt und andererseits die Berechnung der wichtigsten Konstanten der einfacheren Metalle in erster Linie der Alkali- und Erdalkalimetalle ermöglicht. Wesentlich ist, dass in die Theorie keinerlei empirische oder halbempirische Parameter eingeführt werden.

<sup>1</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. 94, 473, 1935; 95, 687, 1935; insbesondere 99, 729, 1936; 100, 599, 1936; 104, 81, 1936; 104, 592, 1937; 117, 322, 1941; Math. u. Naturwiss. Anz. d. ung. Akademie d. Wiss. LIX, 125, 1940; Nature (London) 137, 950, 1936; 157, 668, 1946; P. Gombás u. Gy. Péter, ZS. f. Phys. 107, 656, 1937.

Mit Hilfe der seither ebenfalls vom Verfasser gegebenen statistischen Formulierung des Besetzungsverbotens der vollbesetzten Quantenzustände von Atomen<sup>2</sup> kann diese Theorie der metallischen Bindung auf eine äusserst einfache Form gebracht werden, die die Grundlage einer sehr einfachen allgemeinen Metalltheorie bildet und deren Anwendung auf verschiedene konkrete Probleme sich ausserordentlich einfach gestaltet.

Das Metallmodell, das die Grundlage dieser Arbeit bildet, ist sehr einfach und anschaulich. Die Alkali- und Erdalkalimetalle, auf die wir uns in dieser Arbeit in erster Linie beschränken, bauen wir aus dem Gitter der statistisch behandelten Metallionen und aus dem Metallelektronengas, bestehend aus den Valenzelektronen, auf. Die Valenzelektronen, auf deren Verhalten es in der Theorie der Metalle gerade ankommt, behandeln wir gesondert von den Rumpfelektronen auf Grund der Wellenmechanik, was sich im Folgenden als wesentlich erweist. Das eingangs erwähnte Neue in dieser Arbeit im Vergleich zu den früheren Arbeiten des Verfassers besteht darin, dass wir die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den Metallionen nicht auf Grund des elektrostatischen Potentials der Ionen, sondern auf Grund eines modifizierten Potentials berechnen, das sich auf die statistische Formulierung des Besetzungsverbotens der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände der Metallatome gründet.

Nach Erörterung einiger mit der Begründung des Modells zusammenhängender allgemeiner Fragen befassen wir uns im Folgenden mit der metallischen Bindung, mit der Berechnung der wichtigsten strukturunempfindlichen Konstanten, mit dem Zusammenhang zwischen dem Druck und der Dichte der Metalle und schliesslich mit der Berechnung der Austrittsarbeit der Elektronen. Die Berechnungen beziehen sich im allgemeinen auf die Alkali- und Erdalkalimetalle mit Ausnahme von *Li* und *Be*; die Ionen der beiden letztgenannten Metalle besitzen nämlich nur je 2 Elektronen, wodurch die auf der statistischen Theorie der Atome beruhende Modifikation des Potentials illusorisch wird.

Durch das Zusammenfügen der freien Metallatome zum metallischen Verbände erfährt bei den einfacheren Metallen (Alkali- und Erdalkalimetallen) nur die Eigenfunktion und die Energie der Valenzelektronen eine wesentliche Änderung, die Verteilung und Energie der Rumpfelektronen bleibt praktisch ungeändert. Unsere wichtigste Aufgabe ist also die Bestimmung der Energie und der Verteilung bzw. der Eigenfunktion der Valenzelektronen im Gitter.

<sup>2</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. 118, 164, 1941.

## 2. §. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN.

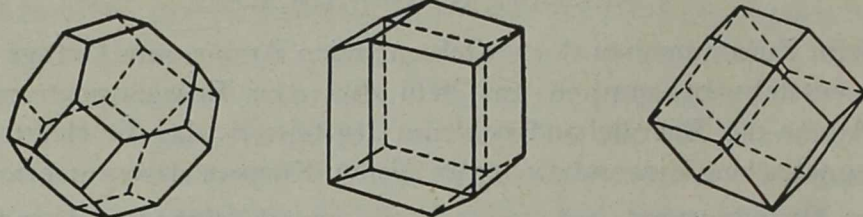
Beim Zusammenbau der einzelnen freien Atome zum Gefüge eines Gitters entsteht bekanntlich aus dem diskreten Energiespektrum der freien Atome das Energiebandspektrum des Gitters, das die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des festen Körpers determiniert.

Im Grundzustand, auf den sich alle unsere folgenden Betrachtungen beziehen, besetzen die Valenzelektronen die energetisch tiefsten Zustände ihres energetisch tiefsten Energiebandes. Zur Bestimmung der Verteilung der Valenzelektronen im Grundzustand im Gitter haben wir die Eigenfunktionen dieser Zustände zu bestimmen. Es ist leicht einzusehen,<sup>3</sup> dass die Eigenfunktion eines Valenzelektrons im Gitter in einem beliebigen Zustand in der allgemeinen Form  $\psi = \omega e^{i(\mathfrak{f}, \mathfrak{r})}$  dargestellt werden kann, wo  $\omega$  eine periodische Funktion des Ortes mit der Periodizität des Gitters,  $\mathfrak{r}$  den Ortsvektor und  $\mathfrak{f}$  den Ausbreitungsvektor bezeichnet; im reziproken Gitter ist  $\mathfrak{f}$  ein ganzzahliger Vektor. Im Grundzustand, wenn sich also die Metallelektronen in den energetisch tiefstmöglichen Zuständen befinden, können wir die Eigenfunktion der Valenzelektronen — jedenfalls für Alkalimetalle — in der Form  $\psi = \omega_0 e^{i(\mathfrak{f}, \mathfrak{r})}$  ansetzen, wo  $\omega_0$  die Funktion  $\omega$  für den tiefsten Energiezustand, also für den unteren Rand des tiefsten Energiebandes der Valenzelektronen bezeichnet. Für diesen Zustand ist  $\mathfrak{f} = 0$ , also  $\psi = \omega_0$ . Die Bestimmung der Verteilung der Valenzelektronen im Gitter im Grundzustand geht also auf die Bestimmung von  $\omega_0$  zurück.

Die Berechnung der Eigenfunktion eines Metallelektrons kann sehr vereinfacht und im Falle eines  $s$ -Termes auf ein Problem mit Kugelsymmetrie zurückgeführt werden. Hierzu ziehen wir nach dem Vorbild von Wigner und Seitz<sup>4</sup> zwischen einem Metallatom und allen seinen Nachbarn die Symmetrieebenen. Diese Ebenen umschliessen ein Polyeder von hoher Symmetrie, dessen Volumen das auf ein Metallatom entfallende Gittervolumen darstellt. Diesen Polyeder nennen wir im Folgenden die ein Metallatom oder Metallion enthaltende Elementarzelle. Für das raumzentriert kubische, das flächenzentriert kubische Gitter und für das Gitter der hexagonal dichtesten Kugelpackung veranschaulichen die Elementarzelle die Figuren 1a, 1b und 1c. Aus diesen Figuren ist zu sehen — was noch durch die Berechnungen bestätigt wird —, dass diese Polyeder in guter Näherung durch Kugeln gleichen Volumens approximiert werden können. Wir nennen im Folgenden diese Kugeln kurz

<sup>3</sup> Man vgl. z. B. H. Fröhlich, Elektronentheorie d. Metalle (Struktur u. Eigenschaften d. Materie Bd. XVIII), Springer, Berlin, 1936.

<sup>4</sup> E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. (2) 43, 804, 1933.



Elementarzellen für einige Gittertypen.

Fig. 1a.  
Raumzentriertes  
kubisches Gitter.

Fig. 1b.  
Flächenzentriertes  
kubisches Gitter.

Fig. 1c.  
Gitter der hexagonal  
dichtesten Kugelpackung.

Elementarkugeln, ihren Radius bezeichnen wir mit  $R$ , ihr Volumen (das Volumen der Elementarzelle) mit  $\Omega$ .

Der Zusammenhang zwischen  $R$  und der Gitterkonstante lässt sich einfach feststellen. Wenn wir den kürzesten Abstand zweier Atome im Gitter mit  $\delta$  bezeichnen, so ist für das raumzentrierte kubische Gitter  $R = \left(\frac{1}{\sqrt{3}\pi}\right)^{1/3} \delta$ , für das flächenzentrierte kubische Gitter  $R = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3} \delta$  und für das Gitter der hexagonal dichtesten Packung  $R = \frac{1}{2} \left(\frac{3\sqrt{3}}{2\pi} \frac{\delta'}{\delta}\right)^{1/3} \delta$ , wo  $\delta'$  im Idealfall durch die Relation  $\delta' = 2 \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \delta$  definiert ist.

Da die Elementarkugel ein Atom, also — wenn wir die Anzahl der Valenzelektronen mit  $z$  bezeichnen — ein  $z$ -fach geladenes positives Metallion und  $z$  Valenzelektronen enthält und das Zentrum der Elementarkugel mit dem Kern zusammenfällt, ist die Elementarkugel nach aussen hin elektrisch neutral. Demzufolge kann man sich bei der Bestimmung der Verteilung und Energie der Metallelektronen auf die Elementarkugel beschränken, wodurch das sehr komplizierte Vielelektronenproblem auf ein  $z$ -Elektronenproblem reduziert wird, das im Falle von  $s$ -Termen — und nur diese kommen im Folgenden in Betracht — kugelsymmetrisch ist.

Die Randbedingungen unseres Problems gestalten sich folgendermassen. Das Gesamtpotential und die Eigenfunktion der Valenzelektronen zeigt in jeder Elementarkugel den gleichen Verlauf, es muss daher die Eigenfunktion mit ihrer erster Ableitung von einer Elementarkugel in die andere stetig übergehen. Hieraus folgt aus Symmetriegründen, dass für den Zustand, der dem unteren Rand des tiefsten Energiebandes der Valenzelektronen entspricht, folgende Bedingung gilt

$$\psi'(R) = 0, \quad (1)$$

wo  $\psi'$  die Ableitung der Eigenfunktion  $\psi$  nach der Entfernung vom Kern,  $r$ , bezeichnet. Die Randbedingung für  $r = 0$  bleibt dieselbe wie beim freien Atom, es muss also  $\psi$  bei  $r = 0$  endlich bleiben.

### 3. §. VERTEILUNG DER VALENZELEKTRONEN IM MODIFIZIERTEN POTENTIALFELD DER METALLIONEN.

Wir wenden uns zunächst dem wichtigen Problem der Bestimmung der Verteilung bzw. der Eigenfunktion der Valenzelektronen im modifizierten Potentialfeld der Metallionen für den Fall der Alkalimetalle zu. Dieses Problem wurde in einer früheren Arbeit<sup>5</sup> des Verfassers ausführlich behandelt und wir verweisen bezüglich der Einzelheiten auf diese Arbeit; es stehe aber hier eine kurze Übersicht der erzielten Ergebnisse, da diese die Grundlage zu unseren weiteren Ausführungen bilden.

Aus der zitierten Arbeit des Verfassers geht hervor, dass man die Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen einfach bestimmen kann, wenn man statt dem elektrostatischen Potential des Metallions ein modifiziertes Potential einführt, welches dem Besetzungsverbot der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände Rechnung trägt. Wie in der zitierten Arbeit aus der statistischen Theorie des Atoms ausgehend gezeigt wurde, kann man nämlich dieses Besetzungsverbot in Bezug auf die Valenzelektronen eines Atoms mit edelgasähnlichem Rumpf dadurch berücksichtigen, dass man zum elektrostatischen Potential des Rumpfes,  $V$ , das Abstossungspotential

$$F = -\gamma_0 \nu^{2/3} \quad (2)$$

hinzuaddiert, wo

$$\gamma_0 = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \varepsilon a_H \quad (3)$$

ist und  $\nu$  die Elektronendichte des Rumpfes,  $\varepsilon$  die positive Elementarladung und  $a_H$  den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. Für das modifizierte Potential<sup>6</sup> ergibt sich daher der Ausdruck

$$\Phi = V + F. \quad (4)$$

<sup>5</sup> P. Gombás, Math. u. Naturwiss. Anz. d. ung. Akademie d. Wiss. LIX, 125, 1940.

<sup>6</sup> Es sei hier kurz darauf hingewiesen, dass sich das modifizierte Potential aus Versuchen mit Röntgenstrahlen oder raschen Elektronenstrahlen nicht bestimmen lässt, da für diese, wie aus der Herleitung von  $F$  (l. c.) folgt,  $F$  verschwindet.



Durch Einführung dieses Potentials gestaltet sich die Bestimmung der Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen ausserordentlich einfach; in diesem Potentialfeld fallen nämlich die für die Durchführung der Berechnungen sehr lästigen Orthogonalitätsbedingungen, denen die Eigenfunktion der Valenzelektronen in Bezug auf die von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände zu genügen hat, fort, da diesen durch das Zusatzpotential  $F$  Rechnung getragen wird. Bei der Berechnung des Grundzustandes der Valenzelektronen hat man also den energetisch *absolut* tiefsten Zustand zu bestimmen. Dies wurde in einigen früheren Arbeiten<sup>7</sup> für freie Atome durchgeführt.

Nun wollen wir dieses modifizierte Potential zur Berechnung des Grundzustandes der Metallelektronen, also zur Berechnung desjenigen Zustandes, der dem unteren Rand des tiefsten Energiebandes der Valenzelektronen entspricht, heranziehen. Dieses Problem unterscheidet sich von dem entsprechenden Problem für das freie Atom nur darin, dass jetzt die Eigenfunktion des gesuchten Zustandes der Randbedingung (1) zu genügen hat, in dem  $R$  einen endlichen Wert hat. Für  $R = \infty$  geht unser Problem in das des freien Atoms über.

Im Falle von Alkalimetallen, auf die wir uns zunächst beschränken, ist es zweckmässig das modifizierte Potential in folgender Form zu schreiben

$$\Phi = \frac{\varepsilon}{r} + \left( V - \frac{\varepsilon}{r} \right) + F, \quad (5)$$

in der das Coulombsche Glied  $\frac{\varepsilon}{r}$  von dem nicht-Coulombschen elektrostatischen Potential  $\left( V - \frac{\varepsilon}{r} \right)$  und dem ebenfalls nicht-Coulombschen Zusatzpotential  $F$  abgesondert wurde. Der nicht-Coulombsche Anteil des Potentials  $V - \frac{\varepsilon}{r} + F$  fällt mit wachsendem  $r$  exponentiell ab. Man kann diesen Potentialanteil aus der Verteilung des Hartreeschen „self-consistent field“ numerisch berechnen und dann zur Vereinfachung der Rechnungen durch einen analytischen Ausdruck approximieren.

Für  $Rb$  ist die potentielle Energie des Valenzelektrons als Funktion von  $r$  in dem aus der Hartreeschen Verteilung<sup>8</sup> berechneten modifizierten

<sup>7</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. 119, 318, 1942. B. Kozma u. A. Kónya, ZS. f. Phys. 118, 153, 1941. Man vgl. auch P. Gombás, Ann. d. Phys. 5. Folge, 35, 65, 1939; 5. Folge, 36, 680, 1939; ZS. f. Phys. 116, 184, 1940.

<sup>8</sup> D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 151, 96, 1935.

Potential mit Ausnahme der kernnahen Gebiete — die hier nicht von Interesse sind — in der Fig. 2 dargestellt. In der Fig. 2 ist auch die potentielle Energie des Valenzelektrons im mittleren Potential

$$\Phi_0 = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \Phi dv = \frac{3}{R_0^3} \int_0^{R_0} \Phi r^2 dr \quad (6)$$

ingezeichnet. Hier bedeutet  $\Omega_0$  das Volumen und  $R_0$  den Radius der Elementarkugel in der stabilen empirischen Gleichgewichtslage. Bei der Berechnung des Integrals über den nicht-Coulombschen Anteil von  $\Phi$  kann man die Integration bis ins Unendliche ausdehnen, da in den Gebieten ausserhalb der Elementarkugel der Integrand wegen des exponentiellen Abfalls sehr klein ist und somit diese Gebiete zum Integral praktisch nichts beitragen.

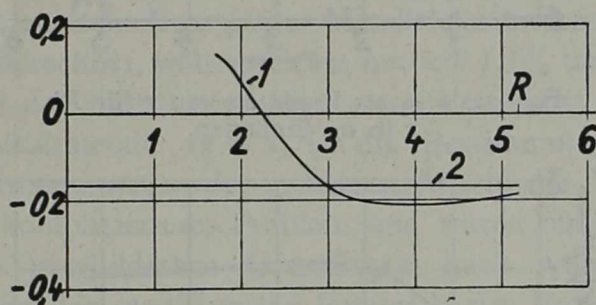


Fig. 2. Potentielle Energie des Valenzelektrons im modifizierten Potentialfeld  $\Phi$  (Kurve 1) und im mittleren modifizierten Potentialfeld  $\Phi_0$  (Kurve 2) für  $Rb$  als Funktion des Kernabstandes.

Abszisse:  $r$  in  $a_H$ -Einheiten.

Ordinate:  $-\Phi\varepsilon$  und  $-\Phi_0\varepsilon$  in  $\varepsilon^2/a_H$ -Einheiten.

Wie aus der Fig. 2 zu sehen ist, kann man das konstante mittlere Potential  $\Phi_0$  zum Ausgangspunkt einer Störungsrechnung machen. Im Falle von  $Rb$  ist nämlich z. B. von  $r \simeq 2,5 a_H$  bis an den Rand der Elementarkugel  $r = R_0 = 5,24 a_H$  also fast in einem Raumteil von 90% der Elementarkugel, die Abweichung des Potentials  $\Phi$  vom mittleren Potential  $\Phi_0$ , also die Differenz  $\varphi_s = \Phi - \Phi_0$  relativ klein, so dass man in diesem Gebiet, also fast in der ganzen Elementarkugel,  $\varphi_s$  als Störungspotential betrachten kann. Für die anderen drei Alkalimetalle  $Na$ ,  $K$  und  $Cs$  liegen ganz analoge Verhältnisse vor.

Aus dem Verlauf von  $\Phi$  ist zu sehen, das es möglich ist die Theorie der Alkalimetalle aus einem Modell gänzlich freier Metallelektronen zu entwickeln und die Abweichungen hiervon, also das Potential  $\varphi_s$ , als

Störung zu betrachten. Aus einer analogen Untersuchung für die Erdalkalimetalle geht hervor, dass dies, wenn auch weniger gut als für die Alkalimetalle, auch für die Erdalkalimetalle zutrifft.

Die Berechnung der Verteilung bzw. der Eigenfunktion der Valenzelektronen auf dieser Grundlage wurde vom Verfasser für Alkalimetalle in einer früheren Arbeit<sup>9</sup> durchgeführt. Wir bezeichnen die gesuchte Eigenfunktion des energetisch tiefsten Zustandes der Valenzelektronen im modifizierten Potentialfeld  $\Phi$  mit  $\psi$  und im konstanten mittleren Potential  $\Phi_0$  mit  $\psi_0$ . Die Eigenfunktion  $\psi_0$  ist eine Konstante und entspricht dem nicht perturbierten Problem, für das das Störungspotential  $\varphi_s = 0$  ist. In der Fig. 3a ist  $\psi/\psi_0$ , in der Fig. 3b die für die Verteilung der Valenz-

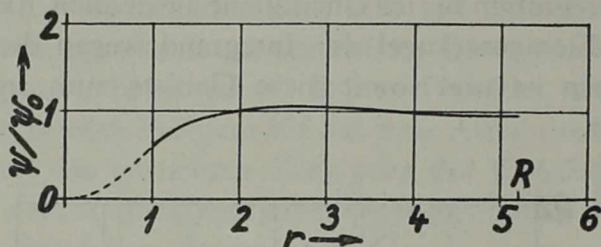


Fig. 3a.  $\psi/\psi_0$  als Funktion von  $r$  für Rb.  
 $r$  in  $a_H$ -Einheiten.

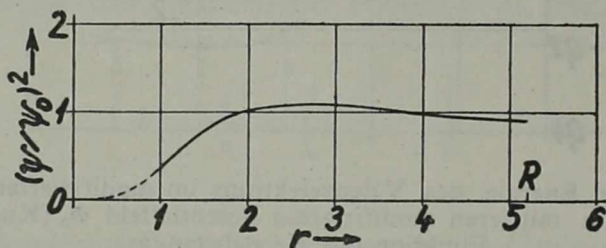


Fig. 3b.  $(\psi/\psi_0)^2$  als Funktion von  $r$  für Rb.  
 $r$  in  $a_H$ -Einheiten.

elektronen im Grundzustand massgebende Funktion  $(\psi/\psi_0)^2$  für Rb dargestellt. Der Verlauf dieser beiden Funktionen für Rb ist auch für die anderen 3 Alkalimetalle Na, K und Cs typisch. Als gemeinsamer Zug für die Alkalimetalle ergibt sich, dass die Eigenfunktion bzw. die Verteilung der Metallelektronen von  $r \sim 1,5 a_H$  bis  $R = R_0$ , also in einem Raumteil von cca 95% der Elementarkugel, praktisch konstant verläuft. Insbesondere ergibt sich, dass die Funktion  $\psi/\psi_0$  bzw. das Quadrat dieser Funktion in der Nähe von  $r \sim 1,5 a_H$  zunächst etwas über 1 ansteigt, im Gebiet zwischen  $r = 1,5 a_H$  und  $r = 3,5 a_H$  ein flaches Maximum aufweist und in den äusseren Gebieten der Elementarkugel etwas unter

<sup>9</sup> P. Gombás, Math. u. Naturwiss. Anz. d. ung. Akademie d. Wiss. LIX, 125, 1940.

1 sinkt. Dies ist im besten Einklang mit dem von Wigner und Seitz für das metallische *Na* auf einem anderen Weg erhaltenen Resultat.<sup>10</sup>

Im Inneren des Atomrumpfes verliert die Störungsrechnung ihre Gültigkeit, da dort  $\varphi_s$  nicht mehr als kleine Störung betrachtet werden kann. Der hypothetische Verlauf der Funktionen  $\psi/\psi_0$  und  $(\psi/\psi_0)^2$  in diesem Raumteil, der uns des Näheren hier nicht interessiert, ist in den Figuren 3a und 3b gestrichelt eingezeichnet. Der Grund dafür, dass die Eigenfunktionen keine Nullstellen besitzen, ist darin zu suchen, dass wir statt dem elektrostatischen Potential das modifizierte Potential zu Grunde legen; dies wurde in einer früheren Arbeit des Verfassers ausführlich diskutiert.<sup>11</sup>

Die Verteilung der Valenzelektronen kann auch auf Grund des im Folgenden herzuleitenden statistischen Ausdruckes der Gitterenergie des Metalles mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens bestimmt werden.<sup>12</sup> Auf diese Weise erhält man ebenfalls ausserhalb des Atomrumpfes eine praktisch konstante Verteilung der Valenzelektronen. Vom Verfasser wurde auch die Energie der Metallelektronen mit dieser genaueren Verteilung berechnet, wobei sich ein nur um 1,7% tieferer Wert ergab als der, welcher der vollkommen konstanten Verteilung entspricht.

Für Erdalkalimetalle ( $z = 2$ ) ist die Bestimmung der Verteilung der Valenzelektronen wegen der grösseren Anzahl der Valenzelektronen ein bedeutend komplizierteres Problem und wurde bis jetzt auf den im Vorangehenden geschilderten Grundlagen noch nicht durchgeführt. Aus dem Verlauf des modifizierten Potentials der Erdalkalitionen ist zu erwarten, dass sich für den Dichteverlauf der Valenzelektronen ein vom konstanten stärker abweichender Verlauf ergeben würde als für die Alkalimetalle, der aber in erster Näherung mit einem konstanten Verlauf noch genügend gut approximiert werden kann.

#### 4. §. DAS STATISTISCHE METALLMODELL.

Auf Grund des im vorangehenden § gewonnenen Resultates für die Verteilung der Metallelektronen und mit Hilfe statistischer Ansätze kann man ein statistisches Metallmodell entwickeln, nach welchem die Alkali- und Erdalkalimetalle aus dem Gitter der positiven Metallionen und aus dem gleichmässig verteilten Elektronengas der Metallelektronen aufgebaut sind. Die Metallelektronen werden von den Metallionen gesondert in Betracht gezogen, was sich im Folgenden als wesentlich erweist.

<sup>10</sup> E. Wigner u. F. Seitz, l. c.

<sup>11</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. 118, 164, 1941.

<sup>12</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. 108, 509, 1938; Math. u. Naturwiss. Anz. d. ung. Akademie d. Wiss. LVI, 417, 1937.

Für die Metallelektronen wird das Besetzungsverbot der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände durch die Annahme in Betracht gezogen, dass sich die Metallelektronen nicht im elektrostatischen, sondern im modifizierten Potentialfeld der Metallionen befinden. Dieses Modell gibt nicht nur eine befriedigende Erklärung der metallischen Bindung, sondern ermöglicht die Berechnung der wichtigsten strukturunempfindlichen Konstanten und die Herleitung wichtiger Zusammenhänge z. B. des Druck-Dichte-Diagramms dieser Metalle. *Empirische oder halbempirische Konstanten werden nirgends zu Hilfe genommen.* Die Resultate sind besonders für Alkalimetalle in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Der Allgemeinheit halber setzen wir voraus, dass das Gitter aus  $z$ -fach geladenen positiven Metallionen aufgebaut ist; dementsprechend befinden sich in jeder Elementarkugel  $z$  Elektronen des Metallelektronengases. Für Alkalimetalle ist  $z = 1$ , für Erdalkalimetalle  $z = 2$  zu setzen. Die Metallelektronen ziehen wir, wie schon gesagt, von den Rumpfelektronen gesondert in Betracht. Die Elektronendichte  $\nu$  des Metallions im Gitter können wir mit der Elektronendichte des freien Ions als identisch betrachten, da sich diese durch den Einbau ins Gitter nur unbedeutend ändert. Die Elektronendichte  $\rho$  des Metallelektronengases kann man nach dem im vorangehenden § gewonnenen Resultat durch eine konstante Verteilung approximieren; wir setzen also

$$\rho = \frac{z}{\Omega} = \frac{3z}{4\pi R^3}. \quad (7)$$

Die gesamte Elektronendichte des Metalls ergibt sich somit aus der Superposition von  $\nu$  und  $\rho$ , wird also durch  $\nu + \rho$  dargestellt. Wie aus den Vorangehenden hervorgeht, gibt der Ausdruck (7) für Alkalimetalle eine sehr gute Näherung, für Erdalkalimetalle ist aber die Näherung weniger gut, dementsprechend kann man für Erdalkalimetalle auch relativ weniger gute Resultate erwarten.

##### 5. §. THEORIE DER METALLISCHEN BINDUNG. BERECHNUNG DER WICHTIGSTEN KONSTANTEN DER ALKALI- UND ERDALKALIMETALLE.

Unsere nächste Aufgabe ist die Berechnung der Gitterenergie  $U$  des Metalles als Funktion von  $R$  am absoluten Nullpunkt der Temperatur, aus der alles Weitere sehr einfach folgt. So entspricht z. B. der stabilen Gleichgewichtslage das Minimum von  $U$  und der Betrag des Minimums

ist die Energie, die man aufzuwenden hat um das Gitter in freie Metallionen und freie Metallelektronen zu zerlegen.

Da die Elementarkugeln nach aussen hin elektrisch neutral sind, genügt es die Energie einer einzigen Elementarkugel zu berechnen, die die Gitterenergie pro Metallatom bzw. pro Elementarkugel darstellt. Diese Energie setzt sich aus der Selbstenergie des Metallelektronengases und aus der Wechselwirkungsenergie des Metallelektronengases mit den Metallionen zusammen.

Wir berechnen zunächst die Selbstenergie des Metallelektronengases. Diese zerfällt in folgende Anteile: die gegenseitige Coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen  $E_C$ , die Fermische kinetische Nullpunktsenergie des Metallelektronengases  $E_K$ , die gegenseitige Austauschenergie der Metallelektronen  $E_A$  und die gegenseitige Correlationsenergie der Metallelektronen  $E_W$ .

Die Energie  $E_C$  ist die elektrostatische Energie einer Kugel vom Radius  $R$ , in der sich eine elektrische Ladung von  $-z\varepsilon$  befindet, die in der Kugel gleichmässig mit der Dichte  $-\rho\varepsilon$  verteilt ist.<sup>13</sup> Bekanntlich ist das

Potential dieser Kugel  $-2\pi\rho\varepsilon\left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right)$ . Es ergibt sich also mit Rücksicht auf (7)

$$E_C = \frac{1}{2} \int_{\Omega} 2\pi\rho\varepsilon\left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right)\rho\varepsilon dv = 4\pi^2\rho^2\varepsilon^2 \int_0^R \left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right)r^2 dr =$$

$$= \frac{3z^2\varepsilon^2}{5} \frac{1}{R}. \quad (8)$$

Für die Fermische kinetische Nullpunktsenergie der Metallelektronen erhält man<sup>14</sup>

$$E_K = \alpha_k \rho^{5/3} \frac{4\pi R^3}{3} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \alpha_k z^{5/3} \frac{1}{R^2} = 1,105 z^{5/3} \varepsilon^2 a_H \frac{1}{R^2}, \quad (9)$$

wo

$$\alpha_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \varepsilon^2 a_H \quad (10)$$

ist.

<sup>13</sup> Die Energie, die sich aus der elektrostatischen Selbstwechselwirkung der Metallelektronen ergibt, kann vernachlässigt werden, da die Anzahl der Metallelektronen im gesamten Metall voraussetzungsgemäss sehr gross, im Idealfall  $\infty$  ist. Ausserdem wird diese Energie durch die im Ausdruck  $E_A$  (siehe weiter unten) inbegriffene Energie des Selbstausstausches der Metallelektronen gerade kompensiert.

<sup>14</sup> Man vgl. z. B. H. Fröhlich, l. c.

Die aus der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung der Metallelektronen resultierende Energie  $E_A$  ergibt sich folgendermassen<sup>15</sup>

$$E_A = -z_a \varrho^{4/3} \frac{4\pi R^3}{3} = -\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} z_a z^{4/3} \frac{1}{R} = -0,4582 z^{4/3} \varepsilon^2 \frac{1}{R}, \quad (11)$$

wo

$$z_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \varepsilon^2 \quad (12)$$

ist.

Die Correlationsenergie der Metallelektronen gibt zur Gitterenergie nur einen relativ geringen Beitrag. Demzufolge ist es gerechtfertigt den Ausdruck<sup>16</sup> für die Correlationsenergie

$$E_W = -z \frac{0,05647 \varrho^{1/3} \varepsilon^2}{\varrho^{1/3} + 0,1216 \frac{1}{a_H} a_H}$$

zu vereinfachen, indem man  $E_W/z$  durch die Tangente in dem für uns wichtigen Dichtegebiet ersetzt; diesem entspricht  $\varrho^{1/3} \simeq 0,15 \frac{1}{a_H}$ . Auf diese Weise lässt sich die Correlationsenergie durch den vollkommen ausreichenden Näherungsdruck

$$E_W = -0,0172z \frac{\varepsilon^2}{a_H} - 0,0577z^{4/3} \varepsilon^2 \frac{1}{R} \quad (13)$$

darstellen, den wir im folgenden gebrauchen wollen.

Ausser diesen Energieanteilen haben wir noch die Wechselwirkungsenergie des gleichmässig verteilten Metallelektronengases mit den Metallionen in Betracht zu ziehen, die zur Gitterenergie einen wesentlichen Anteil liefern. Bei der Berechnung dieser Wechselwirkung legen wir das modifizierte Potential  $\Phi = V + F$  der Metallionen zu Grunde. Da im Falle der Alkali- und Erdalkalimetalle der Grundzustand der Valenzelektronen ein s-Zustand ist, ergibt sich für  $F$  der Ausdruck  $F = -\gamma_0 \nu^{2/3}$ , wo  $\nu$  wieder die Elektronendichte der Metallionen bezeichnet. Wie bei der Bestimmung der Elektronenverteilung ist es auch hier zweckmässig vom elektro-

<sup>15</sup> Man vgl. z. B. H. Fröhlich, l. c.

<sup>16</sup> E. Wigner, Phys. Rev. (2) 46, 1002, 1934.

statischen Potential  $V$  das Coulombsche Potential  $\frac{z \varepsilon}{r}$  der Ionenladung abzuspalten, also  $\Phi$  in folgender Form zu schreiben

$$\Phi = \frac{z \varepsilon}{r} + \left( V - \frac{z \varepsilon}{r} \right) - \gamma_0 \nu^{2/3}. \quad (14)$$

Das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential  $V - \frac{z \varepsilon}{r}$  und das Zusatzpotential  $-\gamma_0 \nu^{2/3}$  fallen mit wachsendem  $r$  exponentiell auf 0 ab.

Gemäss dieser Aufteilung des Potentials  $\Phi$  zerfällt die Wechselwirkungsenergie des Metallelektronengases mit dem Metallion in drei Teile. Diese sind: die elektrostatische Coulombsche Wechselwirkungsenergie  $W_C$  der punktförmigen Ionenladung  $z \varepsilon$  mit dem Metallelektronengas, die elektrostatische nicht-Coulombsche Wechselwirkungsenergie  $W_E$ , die aus dem Eindringen des Metallelektronengases in die Elektronenwolke der Metallionen resultiert, und schliesslich die nicht elektrostatische Energie  $W_K$ , die sich als Folge des Zusatzpotentials  $F = -\gamma_0 \nu^{2/3}$  ergibt.

Für diese Energieanteile erhält man die folgenden Ausdrücke<sup>17</sup>:

$$W_C = - \int_{\Omega} \frac{z \varepsilon}{r} \rho \varepsilon dv = - 4 \pi z \rho \varepsilon^2 \int_0^R r dr = - \frac{3 z^2 \varepsilon^2}{2} \frac{1}{R}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} W_E &= - \int_{\Omega} \left( V - \frac{z \varepsilon}{r} \right) \rho \varepsilon dv = - 4 \pi \rho \varepsilon \int_0^{\infty} \left( V - \frac{z \varepsilon}{r} \right) r^2 dr = \\ &= - 3 z \varepsilon^2 I_E \frac{1}{R^3}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$W_K = \int_{\Omega} F \rho \varepsilon dv = 4 \pi \gamma_0 \rho \varepsilon \int_0^{\infty} \nu^{2/3} r^2 dr = 3 z \varepsilon^2 I_K \frac{1}{R^3}, \quad (17)$$

<sup>17</sup> Die Energiesumme  $E_C + W_C$  wurde mit der Madelung'schen Methode für den raumzentrierten und flächenzentrierten kubischen Gittertyp auch exakt berechnet (man vgl. *K. Fuchs*, Proc. Roy. Soc. London (A) 151, 585, 1935). Es ergibt sich für das raumzentrierte Gitter  $-0,89593 z^2 \varepsilon^2 / R$  und für das flächenzentrierte Gitter  $-0,89586 z^2 \varepsilon^2 / R$ , während wir in unserer Näherung für beide den Wert  $-0,9 z^2 \varepsilon^2 / R$  erhalten, der sich vom exakten um weniger als 0,5% unterscheidet.



wo

$$I_E = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{\infty} \left( V - \frac{z \varepsilon}{r} \right) r^2 dr \quad \text{und} \quad I_K = \frac{\gamma_0}{\varepsilon} \int_0^{\infty} \nu^{2/3} r^2 dr \quad (18)$$

ist. Bei den Integralen in  $W_E$  und  $W_K$  kann man die Integration in der Umgebung der Gleichgewichtslage anstatt auf  $\Omega$  auf den ganzen Raum ausdehnen, da beide Integranden mit wachsendem  $r$  exponentiell auf 0 abfallen und am Rand der Elementarkugel praktisch 0 sind. Die Integrale  $I_E$  und  $I_K$  sind demzufolge unabhängig von  $R$ .

Außer diesen Energieanteilen hat man noch die aus der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Energie  $W_A$  zu berücksichtigen, die ebenfalls aus dem Eindringen des Elektronengases der Metallelektronen in die Elektronenwolke der Ionen resultiert, aber von viel geringerer Bedeutung ist als die Energieanteile  $W_C$ ,  $W_E$  und  $W_K$ . Den Energieanteil  $W_A$  kann man mit der aus diesem Eindringen resultierenden Änderung der Austauschenergie des gesamten Elektronengases gleichsetzen, man erhält so

$$W_A = -z_a \int_{\Omega} \left[ (\nu + \varrho)^{4/3} - \nu^{4/3} - \varrho^{4/3} \right] dv. \quad (19)$$

Mit dieser Formel lässt sich aber  $W_A$  nur dann konsequent berechnen,<sup>18</sup> wenn man für die Elektronendichte  $\nu$  der Metallionen das mit dem Austausch oder mit dem Austausch und Correlation erweiterte statistische Atommodell einsetzt, in welchem der Dichteverlauf bei einer endlichen Grenzdicke  $\nu_0$  abbricht und von dort an 0 ist. Wenn wir also  $W_A$  mit einer bis ins Unendliche auslaufenden Elektronendichte  $\nu$  berechnen wollen, dann darf man in der Formel (19) nur bis zum Grenzradius  $r_g$  integrieren, für den  $\nu = \nu_0$  wird. Da die Korrektur des Dichteverlaufs durch die Correlation hier unwesentlich ist, können wir sie vernachlässigen und wählen in den Folgenden für  $\nu_0$  die Randdicke des nur mit dem Austausch korrigierten statistischen Atommodells, des sogenannten Thomas—Fermi—Diracschen Atommodells, wodurch  $r_g$  für beliebige Dichteverteilungen festgelegt ist. Die Randdicke des Thomas—Fermi—Diracschen Modells beträgt<sup>19</sup>  $\nu_0 = \left( \frac{z_a}{z_k} \right)^3 = 0,002127 \frac{1}{a_H^3}$ . Da im

<sup>18</sup> Man vgl. P. Gombás, ZS. f. Phys. 119, 318, 1942.

<sup>19</sup> Man vgl. H. Jensen, ZS. f. Phys. 93, 232, 1935.

Falle der Alkalimetalle in der Umgebung der Gleichgewichtslage  $\rho \approx \nu_0$  ist und  $\nu$  in dem Gebiet  $r < r_g$  sehr rasch anwächst, kann man den Ausdruck (19) nach  $\rho/\nu$  in eine Reihe entwickeln. Bei Vernachlässigung der Glieder, welche von höherer Ordnung klein sind, ergibt sich

$$W_A = -\frac{4}{3} z_a \int_{r < r_g} \nu^{1/3} \rho \, dV + z_a \int_{r < r_g} \rho^{4/3} \, dV = -3 z \varepsilon^2 I_A \frac{1}{R^3} + \alpha z^{4/3} \varepsilon^2 \frac{1}{R^4}, \quad (20)$$

wo

$$I_A = \frac{4 z_a}{3 \varepsilon^2} \int_0^{r_g} \nu^{1/3} r^2 \, dr \quad \text{und} \quad \alpha = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{z_a}{\varepsilon^2} r_g^3 \quad (21)$$

von  $R$  unabhängige Konstanten sind.

Bei den Erdalkalimetallen ist  $\rho$  in der Umgebung der Gleichgewichtslage in den Randgebieten des Ions grösser als  $\nu$ , die Reihenentwicklung des Integranden nach  $\rho/\nu$  verliert also in den Randgebieten ihre Gültigkeit, man kann aber den Ausdruck (20) trotzdem benutzen, da der hierdurch begangene Fehler wegen der relativ geringen Bedeutung der Energie  $W_A$  im Verhältniss zur gesamten Gitterenergie klein ist.

Die Energieanteile  $W_E$ ,  $W_K$  und  $W_A$  sind durch die räumliche Ausdehnung der Elektronenwolke der Ionen bedingt und würden im Falle punktförmiger Ionen verschwinden.

Die aus der Correlation der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Wechselwirkungsenergie, weiterhin die aus der Polarisation des Rumpfes durch die Metallelektronen resultierende Energie und die van der Waalssche Wechselwirkungsenergie der Rumpfe sind klein und können vernachlässigt werden. Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich in der Umgebung der Gleichgewichtslage die Elektronenwolken der Ionen nicht überlappen. Die Grensradien  $r_g$  der statistischen Thomas—Fermi—Diracschen Ionen sind nämlich immer kleiner als der Radius der Elementarkugel in der Gleichgewichtslage  $R_0$  und die wellenmechanische z. B. Hartreesche Elektronendichte ist bei  $r = R_0$  praktisch 0.

Die Gitterenergie  $U$  des Metalles kann man also durch folgende Summe darstellen

$$U = E_C + E_K + E_A + E_W + W_C + W_E + W_K + W_A. \quad (22)$$

Nach Einsetzen der einzelnen Energieausdrücke erhält man hieraus  $U$  als ein Polynom vierten Grades von  $1/R$ . Es ist also

$$U = A_0 + \frac{A_1}{R} + \frac{A_2}{R^2} + \frac{A_3}{R^3} + \frac{A_4}{R^4}, \quad (23)$$

wo die Konstanten  $A_i$  folgende Bedeutung haben

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= -0,0172 z \varepsilon^2 / a_H, & A_1 &= -\left(\frac{9}{10} z^2 + 0,5159 z^{4/3}\right) \varepsilon^2, \\ A_2 &= 1,105 z^{5/3} \varepsilon^2 a_H, & A_3 &= 3 z \varepsilon^2 (I_K - I_E - I_A), \\ A_4 &= \alpha z^{4/3} \varepsilon^2. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die  $A_i$  sind also von  $R$  unabhängige Konstanten, die alle noch von  $z$  abhängen;  $A_3$  und  $A_4$  sind ausserdem auch noch von der Elektronenverteilung der Metallionen abhängig.  $I_K$ ,  $I_E$ ,  $I_A$  und  $\alpha$  kann man entweder auf Grund des Thomas—Fermi—Diracschen statistischen Modells der Metallionen oder aber auf Grund des wellenmechanischen Dichteverlaufes der Metallionen berechnen.  $I_K - I_E - I_A$  ergibt sich hierbei immer als positiv.

Man gelangt schon zu einer sehr guten Näherung, wenn man die Metallionen mit dem statistischen Thomas—Fermi—Diracschen Modell approximiert. Die Grundgleichung dieses Modells lautet<sup>20</sup>

$$(V - V_0) - \frac{5}{3} z_k v^{2/3} + \frac{4}{3} z_a v^{1/3} = 0, \quad (25)$$

wo

$$V_0 = \frac{z \varepsilon}{r_g} + \frac{z_a^2}{4 z_k \varepsilon} \quad (26)$$

ist. Mit Hilfe von (25) und mit Rücksicht auf den Zusammenhang  $\gamma_0 = \frac{5}{3 \varepsilon} z_k$  ergibt sich

$$I_K - I_E - I_A = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{r_g} \left( \frac{z \varepsilon}{r} - V_0 \right) r^2 dr. \quad (27)$$

Da  $V_0$  eine von  $r$  unabhängige Konstante ist, kann man die Integration sofort ausführen und erhält nach Einsetzen des Ausdrucks (26) für  $V_0$

$$I_K - I_E - I_A = \frac{z r_g^2}{6} - \frac{5 r_g^3}{32 \pi^2 a_H}. \quad (28)$$

<sup>20</sup> Man vgl. z. B. H. Jensen, ZS. f. Phys. 89, 713, 1934; 93, 232, 1935.

Die Grenzradien der Alkali- und Erdalkalitionen im Falle des Thomas—Fermi—Diracschen Modells sind in  $a_H$ -Einheiten in der Tabelle 1 angegeben.<sup>21</sup>

TABELLE 1.

Grenzradien des Thomas—Fermi—Diracschen Modells für Alkali- und Erdalkalitionen in  $a_H$ -Einheiten.

	$r_g$		$r_g$
$Na^+$	2,72	$Mg^{++}$	2,17
$K^+$	3,08	$Ca^{++}$	2,51
$Rb^+$	3,44	$Sr^{++}$	2,88
$Cs^+$	3,59	$Ba^{++}$	3,02

Mit diesen Werten kann man den Ausdruck (28) sofort berechnen, womit nun alle Koeffizienten im Ausdruck der Gitterenergie bekannt sind.

In der Gleichgewichtslage besitzt die Gitterenergie ein Minimum, es ist also dort

$$\frac{dU}{dR} = 0. \quad (29)$$

Nach Einsetzen des Ausdruckes (23) für  $U$  erhält man hieraus eine Gleichung dritten Grades in  $R$ , aus der man den Wert von  $R$  in der Gleichgewichtslage,  $R_0$ , mit Hilfe der Cardanischen Formel bestimmen kann. Durch Einsetzen von  $R_0$  in den Ausdruck von  $U$  ergibt sich die Gitterenergie in der Gleichgewichtslage  $U_0$ . Der Betrag von  $U_0$  setzt sich aus der Sublimationsenergie  $S$  und der Energie zusammen, die man aufzuwenden hat um die  $z$  Valenzelektronen vom freien Atom abzutrennen. Man erhält also für Alkalimetalle

$$S = |U_0| - J_1 \quad (30)$$

und für Erdalkalimetalle

$$S = |U_0| - J_1 - J_2, \quad (31)$$

wo in (30)  $J_1$  die erste Ionisierungsenergie der freien Alkaliatome und in (31)  $J_1$  und  $J_2$  die erste bzw. zweite Ionisierungsenergie der freien Erd-

<sup>21</sup> Man vgl. die Monographie des Verfassers „Die statistische Theorie des Atoms u. ihre Anwendungen“, die demnächst im Verlag Springer (Wien) erscheint.

alkaliatome bezeichnet. Zur Berechnung von  $S$  kann man die experimentellen Werte von  $J_1$  und  $J_2$  heranziehen; man kann aber auch  $J_1$  und  $J_2$  auf theoretischem Wege bestimmen, wodurch man zu einer rein theoretischen Bestimmung von  $S$  gelangt.

Wir haben die Berechnungen für Alkalimetalle ( $z = 1$ ) und für Erdalkalimetalle ( $z = 2$ ) durchgeführt. Die berechneten Werte von  $R_0$ ,  $U_0$ ,  $S$  und soweit sie vorliegen von  $J_1$  und  $J_2$  sind mit den experimentellen Werten in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Bei den theoretischen  $R_0$ -Werten haben wir die durch die Nullpunktschwingung bedingte unbedeutende Korrektur vernachlässigt; die experimentellen Werte<sup>22</sup> von  $R_0$  beziehen sich auf die Temperatur der flüssigen Luft. Die Berechnung von  $J_1$  und  $J_2$  wurde ebenfalls auf Grund des modifizierten Potentials also auf denselben Grundlagen wie die Berechnung von  $U_0$  durchgeführt.<sup>23</sup>  $S$  wurde sowohl mit den empirischen<sup>24</sup> als auch mit den in einigen Fällen vorliegenden theoretischen Werten von  $J_1$  und  $J_2$  berechnet. Als experimentelle Werte der Sublimationsenergie sind die von Rabinowitsch und Thilo<sup>25</sup> auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur umgerechneten Werte angegeben. Die experimentellen Werte von  $U_0$  sind aus diesen  $S$ -Werten und den experimentellen Werten der Ionisierungsenergien nach (30) und (31) berechnet.

TABELLE 2.

Berechnete und beobachtete Werte von  $R_0$ ,  $U_0$ ,  $S$  und  $J_1$  für Alkalimetalle.  
 $R_0$  in A-Einheiten, die Energien  $U_0$ ,  $S$ ,  $J_1$  in kcal/Grammatom-Einheiten.

		Na	K	Rb	Cs
$R_0$	Berechnet .....	2,28	2,51	2,73	2,83
	Beobachtet .....	2,09	2,58	2,77	2,98
$U_0$	Berechnet .....	-141,2	-130,9	-122,1	-119,0
	Beobachtet .....	-148,1	-125,9	-120,7	-113,4
$S$	Berechnet mit $J_{1br.}$	27,9	33,9	—	—
	Berechnet mit $J_{1beob.}$ .....	23,3	31,4	26,3	29,6
	Beobachtet .....	30,2	26,4	24,9	24,0
$J_1$	Berechnet .....	113,3	97,0	—	—
	Beobachtet .....	117,9	99,5	95,8	89,4

<sup>22</sup> Aus Landolt—Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

<sup>23</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. 119, 318, 1942.

<sup>24</sup> Aus Geiger—Scheels, Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl. S. 927, Springer, Berlin, 1933.

<sup>25</sup> E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) 6, 298, 1930.

TABELLE 3.

Berechnete und beobachtete Werte von  $R_0$ ,  $U_0$ ,  $S$ ,  $J_1$  und  $J_2$  für Erdalkalimetalle.  
 $R_0$  in  $\text{\AA}$ -Einheiten, die Energien  $U_0$ ,  $S$ ,  $J_1$ ,  $J_2$  in kcal/Grammatom-Einheiten.

		Mg	Ca	Sr	Ba
$R_0$	Berechnet .....	1,91	2,13	2,38	2,47
	Beobachtet .....	1,77	2,17	2,37	2,47
$U_0$	Berechnet .....	-547,8	-498,9	-455,0	-440,6
	Beobachtet .....	-560,9	-451,7	-422,7	-387,8
$S$	Berechnet mit $J_{1ber.}$ u. $J_{2ber.}$ ..	—	76,3	—	—
	Berechnet mit $J_{1beob.}$ u. $J_{2beob.}$	27,7	86,4	71,5	92,0
	Beobachtet .....	40,8	39,2	39,2	39,2
$J_1$	Berechnet .....	—	136,8	—	—
	Beobachtet .....	175,3	140,3	130,6	119,5
$J_2$	Berechnet .....	—	285,8	—	—
	Beobachtet .....	344,8	272,2	252,9	229,1

Bei den Alkalimetallen, für die die theoretischen Voraussetzungen am besten zutreffen, ist die Übereinstimmung der berechneten Konstanten mit den empirischen sehr gut; die relativ grössere Abweichung bei  $Na$  ist auf die für statistische Ansätze etwas geringe Elektronenzahl des  $Na^+$ -Ions zurückzuführen. Dass die berechneten Werte von  $S$  von den empirischen stärker abweichen als bei  $U_0$ , hat seine Ursache darin, dass sich  $S$  nach (30) als Differenz der cca 5-mal grösseren Werte von  $|U_0|$  und  $J_1$  ergibt, wodurch ein relativ kleiner Fehler in  $U_0$  in  $S$  sehr stark hervortritt. Hierauf ist es auch zurückzuführen, dass sich bei den berechneten  $S$ -Werten kein Gang mit der Ordnungszahl ausprägt, obwohl dieser bei den berechneten  $U_0$ -Werten richtig herauskommt. Bei den Erdalkalimetallen ist die Übereinstimmung der berechneten Konstanten mit den empirischen erwartungsgemäss schlechter als bei den Alkalimetallen, aber immer noch ganz befriedigend; die grosse Abweichung der berechneten  $S$ -Werte von den empirischen ist auf die selben Ursachen zurückzuführen wie bei den Alkalimetallen;  $S$  ergibt sich hier als Differenz zweier cca 10-mal grösserer Energien,  $|U_0|$  und  $J_1 + J_2$ .

Eine weitere wichtige Metallkonstante ist die Kompressibilität,  $\kappa$ , die folgendermassen definiert ist

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{12 \pi R_0} \left( \frac{d^2 U}{d R^2} \right)_{R=R_0} \quad (32)$$

Mit Hilfe des Ausdruckes (23) für  $U$  kann man  $\kappa$  aus dieser Formel einfach berechnen. Mit den theoretischen Werten für  $R_0$  d. h. für den Druck  $P = 0$  erhält man die in den Tabellen 4 und 5 angeführten Werte.

Die berechneten Kompressibilitäten kann man nicht unmittelbar mit den experimentellen Werten vergleichen. Die theoretischen Werte beziehen sich nämlich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur, während die experimentellen für Zimmertemperatur gelten. Dies bedeutet besonders für die Alkalimetalle eine Schwierigkeit, da bei diesen die Kompressibilität eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist; die Kompressibilität der Erdalkalimetalle ändert sich nur wenig mit der Temperatur. Um einen Vergleich vornehmen zu können, extrapolieren wir aus den gemessenen Werten die Kompressibilität auf  $T = 273^\circ$  und  $T = 0^\circ$ ; die wirklichen Werte bei  $T = 0^\circ$  werden zwischen diesen liegen. Die gemessenen Kompressibilitäten<sup>26</sup> sind mit den extrapolierten ebenfalls in den Tabellen 4 und 5 angegeben. Bei  $Rb$  und  $Cs$  sind die experimentellen Daten nicht genügend genau um die Extrapolation durchzuführen. Die empirischen Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle beziehen sich auf  $P = 0$ , die der Alkalimetalle zum Teil auf  $P = 0$  und zum Teil auf relativ kleine Drucke, so dass eine Umrechnung auf  $P = 0$  nicht erforderlich ist.

Die für die Alkalimetalle berechneten  $\kappa$ -Werte sind sehr befriedigend, sie liegen alle zwischen denen der beiden letzten Zeilen der Tabelle 4, also im Intervall, in dem auch die empirischen liegen. Der etwas zu grosse theoretische  $\kappa$ -Wert für  $Na$  ist darauf zurückzuführen, dass der theoretische  $R_0$ -Wert für  $Na$ , mit dem  $\kappa$  berechnet wurde, etwas zu gross ist. Letzten Endes hängt dies damit zusammen, dass das  $Na^+$ -Ion nicht genügend Elektronen besitzt um eine statistische Behandlungsweise des Ions zu rechtfertigen. Die berechneten Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle sind um 20—40% zu klein. Bei diesen Metallen kann man aber auch keine bessere Übereinstimmung erwarten, da die Voraussetzungen, auf denen unser Metallmodell beruht, bei diesen weniger gut zutreffen, als bei den Alkalimetallen.

Bei den bisherigen Berechnungen haben wir das Metallion mit dem Thomas—Fermi—Diracschen Ionmodell approximiert. Man erhält noch genauere Resultate, wenn man für die Elektronenverteilung der Metallionen die genauere Hartree-Focksche Elektronenverteilung<sup>27</sup> zu Grunde legt. In diesem Falle hat man  $r_g$  und die Integrale  $I_E$ ,  $I_K$  und  $I_A$  numerisch oder graphisch zu bestimmen. Diese Grössen und die berechneten Metallkonstanten sind in der Tabelle 6 angegeben, wobei zu bemerken ist, dass

<sup>26</sup> Aus Landolt—Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

<sup>27</sup> D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 166, 450, 1938 ( $K^+$ ); 164, 167, 1938 ( $Ca^{++}$ ).

die Werte von  $S$  mit Hilfe der in den Tabellen 2 und 3 angegebenen theoretischen Werten von  $J_1$  und  $J_2$  bestimmt wurden;  $J_1$  und  $J_2$  sind ebenfalls auf Grund der Hartreeschen bzw. Hartree-Fockschen Elektronenverteilung<sup>28</sup> des  $K^+$  bzw. des  $Ca^{++}$  Ions mit Hilfe des modifizierten Potentialfeldes berechnet worden. Die Gitterenergie als Funktion von  $R$  ist für  $K$  und  $Ca$  in den Figuren 4 und 5 dargestellt.

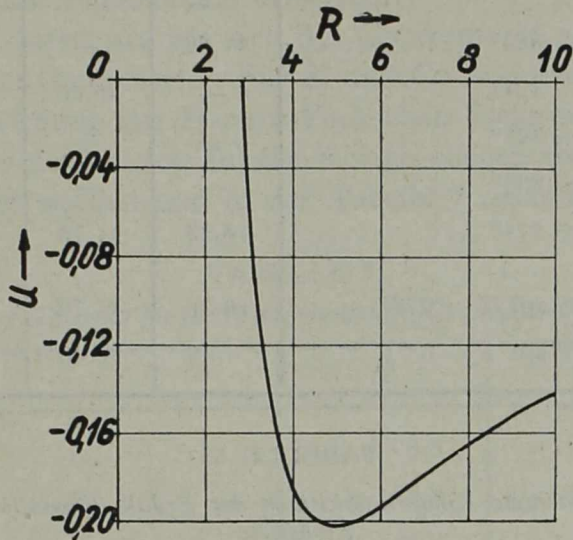


Fig. 4. Die Gitterenergie  $U$  als Funktion von  $R$  für  $K$ .  $R$  in  $a_H$ -Einheiten,  $U$  in  $\epsilon^2/a_H$ -Einheiten.

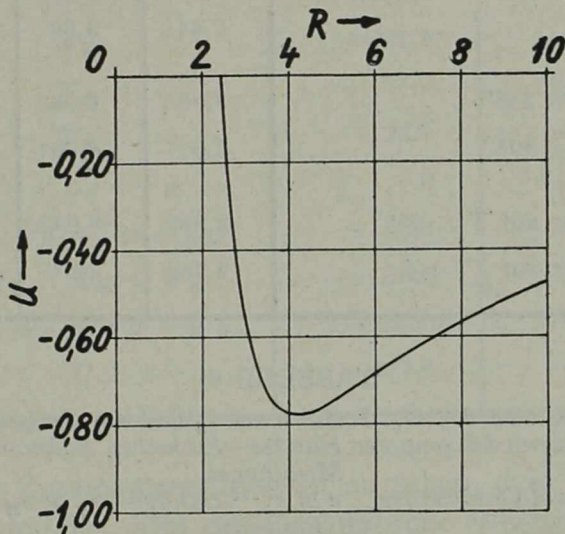


Fig. 5. Die Gitterenergie  $U$  als Funktion von  $R$  für  $Ca$ .  $R$  in  $a_H$ -Einheiten,  $U$  in  $\epsilon^2/a_H$ -Einheiten.

<sup>28</sup> Bei der Berechnung der Ionisierungsenergie des Kaliums wurde statt der Hartree-Fockschen Elektronenverteilung des Ions die Hartreesche Verteilung (*D. R. Hartree*, Proc. Roy. Soc. London (A) 143, 506, 1934) zu Grunde gelegt; der Unterschied zwischen den beiden Verteilungen ist jedoch nicht gross.



TABELLE 4.

Berechnete und beobachtete Kompressibilitäten der Alkalimetalle in  $10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$ -Einheiten.

	Na	K	Rb	Cs
Berechnet .....	15,9	22,6	31,0	35,1
Gemessen bei $T = 325^\circ$ .....	17,82	—	—	—
„ „ $T = 324^\circ$ .....	—	45,60	—	—
„ „ $T = 323^\circ$ .....	—	—	53,0	71,0
„ „ $T = 293^\circ$ .....	—	—	41,0	61,0
„ „ $T = 274^\circ$ .....	16,23	41,75	—	—
Linear extrapoliert auf $T = 273^\circ$ .....	16,20	41,70	33,0	54,0
Linear extrapoliert auf $T = 0^\circ$ .....	7,69	20,65	—	—

TABELLE 5.

Berechnete und beobachtete Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle in  $10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$ -Einheiten.

	Mg	Ca	Sr	Ba
Berechnet .....	2,44	3,69	5,53	6,38
Gemessen bei $T = 348^\circ$ .....	3,055	6,083	8,428	10,84
„ „ $T = 303^\circ$ .....	3,017	6,061	8,346	10,39
Linear extrapoliert auf $T = 273^\circ$ .....	2,992	6,047	8,291	10,09
Linear extrapoliert auf $T = 0^\circ$ .....	2,763	5,917	7,790	7,37

TABELLE 6.

Die berechneten Konstanten  $R_0$ ,  $U_0$ ,  $S$  und  $\kappa$  mit  $r_g$  und den Integralen  $I_E$ ,  $I_K$  und  $I_A$  für K und Ca bei Zugrundelegung der Hartree—Fock'schen Elektronenverteilung für die Metallionen.

$R_0$  in  $\text{Å}^-$ ,  $U_0$ ,  $S$  in kcal/Grammatom-,  $\kappa$  in  $10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$ -,  $r_g$  in  $a_H$ -,  $I_E$ ,  $I_K$  und  $I_A$  in  $a_H^2$ -Einheiten.

	$R_0 (\text{Å}^-)$	$U_0$	$S$	$\kappa$	$r_g (a_H)$	$I_E$	$I_K$	$I_A$
K .....	2,59	—127,0	30,0	26,1	3,08	3,242	7,621	3,019
Ca .....	2,21	—486,8	64,2	4,12	2,77	2,571	6,756	2,367

Die in der Tabelle 6 angeführten Resultate für  $K$  und  $Ca$  kann man mit den entsprechenden empirischen Werten aus den Tabellen 2—5 vergleichen. Wie man sieht, ist bei  $K$  die Übereinstimmung mit der Erfahrung sehr gut und auch bei  $Ca$  ganz befriedigend. In beiden Fällen sind die Resultate, die mit der Hartree-Fock'schen Elektronenverteilung der Metallionen erzielt wurden, besser als die, welche wir mit dem Thomas—Fermi—Dirac'schen Ionenmodell erhielten.

Es ist von Interesse, wie sich die Gitterenergie aus den einzelnen Energieanteilen zusammensetzt. Für  $K$  und  $Ca$  sind diese Energieanteile — bei Zugrundelegung der Hartree-Fock'schen Elektronenverteilung für die Ionen — für den in der Tabelle 6 angegebenen theoretischen Wert von  $R_0$  berechnet worden und in der Tabelle 7 zusammengestellt.

TABELLE 7.

Anteile der Gitterenergie für  $K$  und  $Ca$  in kcal/Grammatom-Einheiten.

	$K$	$Ca$
$E_C$	+ 76,8	+ 360,2
$E_K$	+ 28,8	+ 126,0
$E_A$	— 58,6	— 173,3
$E_W$	— 18,2	— 43,4
$W_C$	— 192,0	— 900,6
$W_E$	— 51,9	— 132,6
$W_K$	+ 121,8	+ 348,5
$W_A$	— 33,7	— 71,6
$E_C + E_A + I_W$	0,0	+ 143,5
$E_C + E_A + I_W + I_K$	+ 28,8	+ 269,5
$W_E + W_K + W_A$	+ 36,2	+ 144,3
$W_C + W_E + W_K + W_A$	— 155,8	— 756,3
$U$	— 127,0	— 486,8

Aus dieser Zusammenstellung ist zu sehen, dass der wesentlichste Teil der Anziehung  $W_C$ , also die Coulombsche Wechselwirkungsenergie zwischen der punktförmigen Ionenladung  $z e$  und dem Metallelektronengas ist. Die klassischen Anziehungsenergien ( $W_C$  und  $W_E$ ) allein reichen aber zum Verständniss der metallischen Bindung nicht aus. Eine Erklärung der Bindung erhält man nur dann, wenn man zu diesen Anziehungsenergien die Austauschenergien  $W_A$  und  $E_A$  hinzunimmt, von denen

besonders  $E_A$  wesentlich ist. Einen relativ kleinen aber nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Bindung liefert die Correlationsenergie  $E_W$ . Unter den Abstossungsenergien ist  $W_K$  der wesentlichste Anteil; diese Energie resultiert aus dem nicht klassischen Zusatzpotential  $F$ , durch das verhindert wird, dass die Metallelektronen in die Rumpfe der Metallatome stürzen. Ohne dieser Energie würde das Metallgitter auf sehr kleine Dimensionen zusammenstürzen. Neben  $W_K$  spielt auch die gegenseitige elektrostatische Coulombsche Abstossungsenergie  $E_C$  der Metallelektronen und die kinetische Nullpunktsenergie  $E_K$  der Metallelektronen eine wichtige Rolle. Ausser den einzelnen Energietermen haben wir in der Tabelle 7 noch die folgenden Energieanteile angegeben: die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen  $E_C + E_A + E_W$ ; die gesamte Selbstenergie (gegenseitige Wechselwirkungsenergie + kinetische Nullpunktsenergie) der Metallelektronen  $E_C + E_A + E_W + E_K$ ; die aus dem Eindringen der Metallelektronen in den Rumpf (also von der räumlichen Ausgedehntheit der Ionen) herrührende Energie  $W_E + W_K + W_A$ , die immer positiv ist, da die positive Energie  $W_K$  überwiegt und schliesslich die gesamte Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen mit den Ionen  $W_C + W_E + W_K + W_A$ . Die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen,  $E_C + E_A + E_W$ , ist bei  $K$  kleiner als 0,03 kcal/Grammatom und wurde in der Tabelle 7 mit 0,0 angegeben. Mit den Ausdrücken (8), (11) und (13) rechnet man leicht nach, dass  $E_C + E_A + E_W$  für alle Alkalimetalle weniger als 2,6 kcal/Grammatom beträgt. Die Ursache dessen ist darin zu suchen, dass bei kleinen Dichten des Metallelektronengases — wie sie bei den Alkalimetallen vorkommen — die Abmessungen des „Loches“, das zufolge der Abdrängung der Elektronen mit parallelem und antiparallelem Spin in der Elektronenverteilung der Metallelektronen entsteht, von der gleichen Grössenordnung ist wie die Elementarkugel.

Der Umstand, dass bei den Alkalimetallen die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen sehr klein ist und in erster Näherung vernachlässigt werden kann, gibt uns die Möglichkeit für die Alkalimetalle einige Vereinfachungen durchzuführen und für diese Metalle einige allgemeine Zusammenhänge herzuleiten. Aus der Tabelle 7 ist nämlich ersichtlich, dass bei  $K$  die Energien  $E_K$  und  $W_A$  für die Gitterenergie von viel geringerer Bedeutung sind als  $W_K$  und  $W_C + W_E$ . Dies ist verständlich, da die im Verhältnis zu  $\nu$  kleine Elektronendichte  $\rho$  in  $E_K$  auf der  $5/3$ -ten Potenz, in  $W_K$  aber linear eingeht und  $W_A$  ihrem Charakter nach eine Korrektionsgrösse ist. Ferner ist aus der Tabelle 7 zu sehen, dass sich für  $K$   $E_K$  und  $W_A$  kompensieren und zwar trifft dies nicht nur für  $r = R_0$  zu, sondern gilt in einer genügend grossen Umgebung von  $R_0$ . All dies gilt nicht nur für  $K$ , sondern trifft auch für  $Na$ ,  $Rb$

und Cs zu. Auf Grund dessen gelangt man also zu dem Resultat, dass im Ausdruck (22) der Gitterenergie für Alkalimetalle die Energie  $E_C + E_A + E_W + E_K + W_A$  klein ist und in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Man kann also im Falle der Alkalimetalle die Gitterenergie in erster Näherung in folgender Form schreiben

$$U = W_C + W_E + W_K = -\frac{C}{R} + \frac{B}{R^3}, \quad (33)$$

wo  $C$  und  $B$  die von  $R$  unabhängigen Konstanten  $C = \frac{3}{2} \varepsilon^2$  und  $B = 3\varepsilon^2 (I_K - I_E)$  bezeichnen.

Mit diesem Ausdruck der Gitterenergie ergibt sich aus (29)

$$R_0 = \left( \frac{3B}{C} \right)^{1/2}. \quad (34)$$

Wenn man im Ausdruck (33)  $R_0$  einsetzt und  $B$  mit Hilfe von (34) eliminiert, so folgt für die Gitterenergie in der Gleichgewichtslage der einfache Näherungsausdruck

$$U_0 = -\frac{\varepsilon^2}{R_0}. \quad (35)$$

Für die Kompressibilität der Alkalimetalle ergibt sich mit (33) und (34) aus (32) der Näherungsausdruck

$$\kappa = \frac{4\pi}{\varepsilon^2} R_0^4. \quad (36)$$

In dieser Näherung ist also die Gitterenergie in der stabilen Gleichgewichtslage zu  $\frac{1}{R_0}$  und die Kompressibilität zu  $R_0^4$  proportional. Dass die einfachen Zusammenhänge (35) und (36) für die in Betracht kommenden Alkalimetalle in guter Näherung erfüllt sind, zeigt die Tabelle 8, in der die mit den empirischen Werten von  $R_0$  aus (35) und (36) berechneten Gitterenergien und Kompressibilitäten angegeben sind, die mit den entsprechenden empirischen Werten aus den Tabellen 2 und 4 gut übereinstimmen. Die einfache Form der Gitterenergie, nach welcher das Anziehungspotential mit  $\frac{1}{R}$  und das Abstossungspotential mit  $\frac{1}{R^3}$  proportional ist, wird also gut bestätigt.

Für die Erdalkalimetalle kann man auch analoge Zusammenhänge herleiten. Hier liegen aber wegen der bedeutend grösseren Dichte der Metallelektronen andere Verhältnisse vor wie bei den Alkalimetallen. Eine so weitgehende Kompensation von Energieanteilen wie bei den

Alkalimetallen findet hier nicht statt. Wie aus der Tabelle 7 für *Ca* zu sehen ist, kompensieren sich hier  $E_K$  und  $E_W + W_A$  und zwar gilt dies, wie man leicht nachrechnet, ebenfalls nicht nur für  $r = R_0$ , sondern in einer genügend grossen Umgebung von  $R_0$ . Es kann also im Ausdruck der Gitterenergie für *Ca* die Energie  $E_K + E_W + W_A$  in erster Näherung vernachlässigt werden und man kann sich überzeugen, das dies auch für *Mg*, *Sr* und *Ba* zutrifft. Die Gitterenergie der in Frage kommenden Erdalkalimetalle kann man also auch in der Form  $-\frac{C}{R} + \frac{B}{R^3}$  darstellen; es ist aber jetzt  $C = \frac{9}{10} z^2 \varepsilon^2 + 0,4582 z \varepsilon^{4/3} = 4,755 \varepsilon^2$  und  $B = 6 \varepsilon^2 (I_K - I_E)$  und man findet

$$U_0 = -\frac{3,17 \varepsilon^2}{R_0} \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{3,96}{\varepsilon^2} R_0^4. \quad (37)$$

Die aus diesen Zusammenhängen mit den empirischen Werten von  $R_0$  berechneten Gitterenergien und Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle befinden sich in der Tabelle 9. Ein Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden gemessenen Werten in den Tabellen 3 und 5 zeigt, dass diese Zusammenhänge befriedigend erfüllt sind.

TABELLE 8.

Alkalimetalle.

$U_0$  und  $\kappa$  aus den Formeln (35) und (36) mit den empirischen Werten von  $R_0$  berechnet.

$U_0$  in kcal/Grammatom- und  $\kappa$  in  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn-Einheiten.

	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
$U_0$	158,8	128,5	119,7	111,4
$\kappa$	10,4	24,2	32,2	42,9

TABELLE 9.

Erdalkalimetalle.

$U_0$  und  $\kappa$  aus den Formeln (37) mit den empirischen Werten von  $R_0$  berechnet.

$U_0$  in kcal/Grammatom- und  $\kappa$  in  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn-Einheiten.

	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>
$U_0$	593,4	484,9	443,7	425,7
$\kappa$	1,69	3,80	5,42	6,39

Die Anwendbarkeit der hier entwickelten Theorie der metallischen Bindung auf die Metalle *Cu*, *Ag*, *Au* und *Zn*, *Cd*, *Hg* wurde noch nicht untersucht. Diese Metalle unterscheiden sich von den Alkalimetallen darin, dass die äussere Elektronenschale ihrer Ionen eine abgeschlossene *d*-Schale und nicht wie bei den Alkaliionen eine edelgasähnliche abgeschlossene (*s*, *p*)-Schale ist. Dies dürfte bei der Berechnung der aus der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierenden Austauschenergie  $W_A$  zu Schwierigkeiten führen, da in diesem Falle die einfache Formel (19) dem spezifisch wellenmechanischen Austauschereffekt wahrscheinlich nicht mehr genügend Rechnung tragen kann. Weiterhin wird man bei diesen Metallen wegen der im Verhältniss zu den Alkaliatomen grösseren Ausdehnung der Rumpfe und der relativ kleineren Gitterkonstanten auch die aus der Überdeckung der Elektronenwolken benachbarter Metallionen resultierende Energie zu berücksichtigen haben.

Es sei noch erwähnt, dass das hier entwickelte Metallmodell für den Fall, dass die Metallionen auf punktförmige Ionenladungen von der Grösse  $z e$  zusammenschrumpfen, instabil wird, was im besten Einklang mit dem empirischen Befund steht. Der Fall  $z = 1$  würde nämlich einem metallischen Hydrogen und der Fall  $z = 2$  einem metallischen Helium entsprechen, die nicht existieren. Die Rechnungen kann man sehr einfach durchführen. Da die aus der räumlichen Ausdehnung der Rumpfe resultierenden Anteile der Gitterenergie verschwinden, ergibt sich für  $U$

$$U = E_C + E_K + E_A + E_W + W_C.$$

Mit diesem Ausdruck erhält man für  $z = 1$  auf dieselbe Weise wie weiter oben

$$R_0 = 1,56 a_H = 0,826 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad U_0 = - 12,82 \text{ e-Volt.}$$

Da die Ionisierungsenergie des freien *H*-Atoms  $J_1 = 13,54$  e-Volt beträgt, ergibt sich für die Sublimationsenergie

$$S = - 0,72 \text{ e-Volt.}$$

Für den Fall  $z = 2$  erhält man

$$R_0 = 1,43 a_H = 0,757 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad U_0 = - 47,52 \text{ e-Volt.}$$

Die Abtrennungsenergie der beiden Elektronen im freien *He*-Atom beträgt  $J_1 + J_2 = 78,63$  e-Volt, womit für die Sublimationsenergie

$$S = - 31,1 \text{ e-Volt}$$

folgt.

Die Sublimationsenergie ergibt sich in beiden Fällen als negativ, was bedeutet, dass das Modell instabil ist, also das Gitter in freie Atome zerfällt. Im Rahmen unseres Metallmodells ist also ein metallisches  $H$  und  $He$  nicht existenzfähig im besten Einklang mit dem experimentellen Befund. Dieses Resultat kann man aber nicht als einen Beweis dafür betrachten, dass ein metallisches  $H$  und  $He$  überhaupt (also auch ausserhalb des Rahmens unseres Modelles) nicht existiert. Hierzu hätte man nämlich zunächst diejenige Elektronenverteilung im Gitter zu bestimmen, die  $U$  zum Minimum macht und die Rechnungen mit dieser durchzuführen.<sup>29</sup> Die Elektronenverteilung kann nämlich für diese Gitter von der konstanten Verteilung der Metallelektronen, die wir für das modifizierte Potentialfeld der Alkaliionen im 2. § gefunden haben, verschieden sein, da hier statt dem flach verlaufenden modifizierten Potential der Metallionen das mit  $r \rightarrow 0$  monoton ansteigende Coulombsche Potential  $\frac{ze}{r}$  steht. Für  $He$  würden sich allerdings Rechnungen dieser Art erübrigen, da bei  $He$  ein metallischer Zustand ab ovo äusserst unwahrscheinlich ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass Hellmann und Kassatotschkin<sup>30</sup> 1 Jahr später als die ersten beiden Arbeiten des Verfassers über die metallische Bindung erschienen sind, mit demselben Modell die wichtigsten Konstanten der Alkalimetalle und einiger Erdalkalimetalle berechnet haben; der einzige Unterschied gegenüber den Arbeiten des Verfassers besteht darin, dass Hellmann und Kassatotschkin für  $\Phi$  einen mit empirischen Parametern von Hellmann angegebenen Ausdruck zugrunde legten, wodurch aber die rein theoretische Basis verloren geht, die gerade bei einer willkürfreien Erklärung der Bindung wesentlich ist.

#### 6. §. DRUCK-DICHTE BEZIEHUNG AM ABSOLUTEN NULLPUNKT DER TEMPERATUR.

Mit dem Ausdruck (23) der Gitterenergie kann man sehr einfach eine Beziehung zwischen dem Metallvolumen oder der Massendichte und dem Druck  $P$  für den absoluten Nullpunkt der Temperatur herleiten. Wenn wir das Volumen der Elementarkugel auch weiterhin mit  $\Omega$  bezeichnen, so ist  $\Omega = \frac{4\pi}{3} R^3$ , also  $d\Omega = 4\pi R^2 dR$  und es gilt am absoluten Nullpunkt der Temperatur die Beziehung

<sup>29</sup> Man vgl. hierzu *E. Wigner* u. *H. B. Huntington*, Journ. Chem. Phys. 3, 764, 1935.

<sup>30</sup> *H. Hellmann* u. *W. Kassatotschkin*, Acta Physicochimica U. R. S. S. 5, 23, 1936; man vgl. auch *H. Hellmann*, Einführung in die Quantenchemie S. 40. Verlag Deuticke, Leipzig u. Wien, 1937.

$$P = - \frac{d U}{d \Omega} = - \frac{1}{4 \pi R^2} \frac{d U}{d R}, \quad (38)$$

aus der sich mit dem Ausdruck (23) für  $U$  der folgende Zusammenhang zwischen  $P$  und  $R$  ergibt

$$P = \frac{1}{4 \pi R^7} (A_1 R^3 + 2 A_2 R^2 + 3 A_3 R + 4 A_4). \quad (39)$$

Aus diesem kann man die Druck-Dichte Beziehung einfach ermitteln. Wir führen hierzu statt  $R$  das relative Volumen  $q = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \left(\frac{R}{R_0}\right)^3$  als unabhängige Variable ein, wo  $\Omega_0 = \frac{4 \pi}{3} R_0^3$  das Volumen der Elementarkugel im Gleichgewichtszustand bezeichnet. Man erhält so zwischen  $P$  und  $q$  den Zusammenhang

$$P = \frac{1}{4 \pi R_0^7 q^{7/3}} (A_1 R_0^3 q + 2 A_2 R_0^2 q^{2/3} + 3 A_3 R_0 q^{1/3} + 4 A_4). \quad (40)$$

Dieser Zusammenhang gibt zugleich die gesuchte Druck-Dichte Beziehung, da  $q = \frac{\Omega}{\Omega_0}$  mit der reziproken relativen Massendichte  $\frac{n_0}{n}$  identisch ist, wo  $n_0$  und  $n$  die Massendichten bezeichnen, die dem Volumen  $\Omega_0$  bzw.  $\Omega$  entsprechen.

Die Formel (40) gilt nur für  $R$ -Werte, bei denen sich die benachbarten Metallionen noch nicht merklich überdecken. Bei  $R$ -Werten, die wesentlich kleiner sind als  $R_0$ , also bei sehr starker Kompression, verliert nämlich der Ausdruck für  $U$  seine Gültigkeit, da sich dann auch die Elektronenwolken benachbarter Metallionen merklich zu überdecken beginnen, woraus eine zusätzliche Abstossung resultiert, weiterhin kann dann auch die Dichteverteilung des Metallelektronengases von der konstanten Verteilung grössere Abweichungen zeigen.

Bei einem Vergleich der Formel (40) mit der Erfahrung hat man zu beachten, dass sich diese auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur bezieht, man hat also diese Formel mit den auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur umgerechneten empirischen Daten zu vergleichen. In Fig. 6 bringen wir einen Vergleich für die Alkalimetalle, bei welchen alle Voraussetzungen, auf denen (40) beruht, am besten erfüllt sind. Für die Koeffizienten  $A_3$  und  $A_4$  wurden die Werte eingesetzt, die man mit



dem Thomas—Fermi—Diracschen Ionenmodell erhält. Für  $R_0$  wurden dementsprechend die theoretischen Werte aus der Tabelle 2 benutzt. Die empirischen Vergleichskurven beziehen sich auf den absoluten Null-

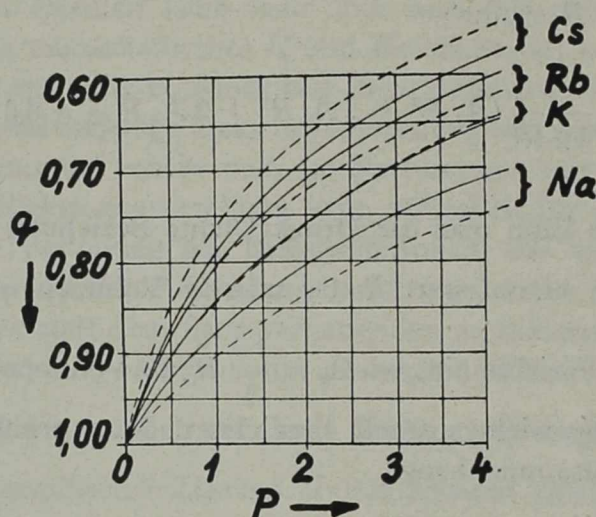


Fig. 6. Zusammenhang zwischen dem relativen Volumen  $q = \Omega/\Omega_0$  und dem Druck  $P$  für die Metalle  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$  und  $Cs$ .  
 ————— theoretisch, - - - - - empirisch.  $P$  in  $10^{10}$   $\text{dyn/cm}^2$ -Einheiten.

punkt der Temperatur, sie wurden von Bardeen<sup>31</sup> aus den Messergebnissen von Bridgman<sup>32</sup> ermittelt. Die Unstetigkeit der empirischen Kurve für  $Cs$  in der Nähe von  $2 \cdot 10^{10}$   $\text{dyn/cm}^2$  entspricht einem Umwandlungspunkt.

Der Vergleich der theoretischen und empirischen Kurven zeigt, dass die Übereinstimmung der Beziehung (40) mit der Erfahrung sehr befriedigend ist. Dies ist umsomehr bemerkenswert, da in (40) die für kleine Fehler sehr empfindliche Ableitung von  $U$  nach  $R$  eingeht. Dass die Abweichungen der theoretischen Kurven für  $Na$  und  $Cs$  grösser sind als für  $K$  und  $Rb$  und im Verhältniss zueinander in entgegengesetzter Richtung liegen, ist darauf zurückzuführen, dass die Abweichungen der theoretischen  $R_0$ -Werte von den empirischen für die erstgenannten beiden Metalle ebenfalls grösser sind als für die letztgenannten und sich auch ihrer Richtung nach ganz entsprechend verhalten.

Mit Hilfe des Zusammenhanges (39) kann man auch die Druckabhängigkeit der Kompressibilität am absoluten Nullpunkt der Temperatur bestimmen. Man hat hierzu die Kompressibilität  $\kappa$  aus der Definitionsgleichung

<sup>31</sup> J. Bardeen, Journ. Chem. Phys. 6, 372, 1938.

<sup>32</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 72, 207, 1938.

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{12 \pi R} \frac{d^2 U}{d R^2}$$

als Funktion von  $R$  zu bestimmen und dann  $\kappa$  mit Hilfe von (39) als Funktion von  $P$  zu berechnen. Wir gehen hierauf nicht näher ein, da sich ein Vergleich mit der Erfahrung — wegen der Unsicherheit der Extrapolation der gemessenen Kompressibilitäten auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur — nicht genügend genau vornehmen lässt.

### 7. §. AUSTRITTSARBEIT.

Die Austrittsarbeit der Elektronen aus einem Metall ist auf zweierlei Ursachen zurückzuführen. Erstens auf die Wechselwirkung des abzutrennenden Elektrons mit den Metallionen und den übrigen Metallelektronen im Metall und zweitens auf eine elektrische Doppelschicht auf der Metalloberfläche, deren Wirkung natürlich nur in der Nähe der Metalloberfläche zu Tage tritt. Tamm und Blochinzev<sup>33</sup> haben auf Grund eines sehr vereinfachten Metallmodells, bei dem alle Elektronen wie in einem statistischen Thomas—Fermischen Atom global statistisch behandelt werden, die Abtrennungsarbeit bei Vernachlässigung der Doppelschicht berechnet. Es wurde also angenommen, dass die Ursache der Austrittsarbeit allein in der Wechselwirkung des abzutrennenden Elektrons mit den Metallionen und den übrigen Metallelektronen besteht. Ihre Resultate für Alkalimetalle stimmen mit dem empirischen Befund gut überein, woraus man folgern kann, dass für die Alkalimetalle die Doppelschicht nur eine geringe Rolle spielt und vernachlässigt werden kann. Der Grundgedanke des von Tamm und Blochinzev zur Berechnung der Austrittsarbeit benutzten Verfahrens besteht darin, dass man die Energie des Gitters berechnet, von dem ein Elektron abgetrennt ist und von diesem die Energie des neutralen Gitters in Abzug bringt; der Betrag dieser Differenz ist die Austrittsarbeit. Dieses Verfahren wurde von Wigner und Bardeen<sup>34</sup> für das wellenmechanische Metallmodell verfeinert und kann in dieser Form auf das hier zugrunde gelegte statistisch-wellenmechanische Modell übertragen werden.

Wir ziehen hierzu ein neutrales Metall in Betracht, das aus  $n$  Metallionen und aus dem Elektronengas der Valenzelektronen aufgebaut ist;  $n$  sei als sehr gross vorausgesetzt. Weiterhin nehmen wir an, dass die

<sup>33</sup> *Ig. Tamm u. D. Blochinzev, ZS. f. Phys. 77, 774, 1932; Phys. ZS. d. Sowjetunion 3, 170, 1933.*

<sup>34</sup> *E. Wigner u. J. Bardeen, Phys. Rev. (2) 48, 84, 1935; J. Bardeen, Phys. Rev. (2) 49, 653, 1936.*

Anzahl der Metallelektronen pro Atom wieder  $z$  und dementsprechend die Ladung eines Metallions  $z \varepsilon = (Z - N) \varepsilon$  ist. Die Anzahl der Metallelektronen im Metall beträgt  $nz$ . Wenn man von diesen ein Metallelektron entfernt, so ändert sich die Anzahl der Metallelektronen pro Atom um  $-\frac{1}{n}$  und die Energie des Metalls pro Atom um  $-\frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial z} \right)_{R=R_0}$ , wo  $U$  auch weiterhin die Gitterenergie pro Elementarkugel also pro Metallatom bezeichnet. Die gesamte Energieänderung des Metalls beim Entfernen eines Elektrons erhält man durch Multiplikation mit  $n$ ; für die Austrittsarbeit  $w$  ergibt sich also beim Fehlen einer Doppelschicht

$$w = - \left( \frac{\partial U}{\partial z} \right)_{R=R_0} \quad (41)$$

Hierbei wurde vernachlässigt, dass im ionisierten Metall die Elementarkugeln nicht mehr neutral sind, sondern einen positiven Ladungsüberschuss von der Grösse  $\frac{\varepsilon}{n}$  besitzen. Die Wirkung dieses Ladungsüberschusses auf die Ladungen einer hervorgehobenen Elementarkugel kann man aber, wenn  $n$  gross ist — was vorausgesetzt wurde — vernachlässigen.

Bei der Differentiation des Ausdruckes (22) bzw. (23) nach  $z$  ist zu beachten, dass im Glied  $W_C$  nicht nur die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom, sondern auch die Anzahl der Elementarladungen der überschüssigen Ionenladung  $Z - N$ , die bei der Differentiation konstant zu halten ist, mit  $z$  bezeichnet wurde. Zur Berechnung von  $w$  aus (41) hat man also in  $U$  den Energieausdruck  $W_C$  in der Form

$$W_C = - \frac{3}{2} (Z - N) z \varepsilon^2 \frac{1}{R}$$

einzusetzen und  $Z$  und  $N$  bei der Differentiation nach  $z$  konstant zu halten. Das im Ausdruck von  $I_E$  bzw. von  $I_K - I_E - I_A$  stehende  $z$  [man vergleiche (18), (27) und (28)] ist ebenfalls mit  $Z - N$  identisch und bei der Differentiation in (41) als eine Konstante zu betrachten.

Mit Rücksicht hierauf erhält man aus (41) nach zweckmässiger Gruppierung der Glieder

$$w = - \frac{1}{z} U_0 - \frac{3}{5} z \varepsilon^2 \frac{1}{R_0} + \frac{1}{3} 0,4582 z^{1/3} \varepsilon^2 \frac{1}{R_0} + \\ + \frac{1}{3} 0,0577 z^{1/3} \varepsilon^2 \frac{1}{R_0} - \frac{2}{3} 1,105 z^{2/3} \varepsilon^2 a_H \frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{3} \alpha z^{1/3} \varepsilon^2 \frac{1}{R_0^4},$$

wo für die Alkalimetalle wieder  $z = 1$  und für die Erdalkalimetalle  $z = 2$  zu setzen ist. Die aus dieser Formel für die Alkalimetalle mit den theoretischen Werten von  $R_0$  und  $U$  aus den Tabellen 2 und 3 berechneten Werte<sup>35</sup> für  $w$  befinden sich zum Vergleich mit den empirischen Daten in der Tabelle 10. Die in dieser Tabelle angeführten empirischen Werte sind Mittelwerte der stark schwankenden Messergebnisse.

TABELLE 10.

*Theoretische und empirische Austrittsarbeiten der Alkalimetalle in e-Volt-Einheiten.*

	Na	K	Rb	Cs
Theoretisch .....	2,11	2,09	2,06	2,05
Empirisch.....	2,3	2,2	2,1	1,9

Abgesehen von dem zu wenig ausgeprägten Gang der theoretischen Austrittsarbeiten mit der Ordnungszahl stimmen die berechneten Austrittsarbeiten mit den empirischen ziemlich gut überein, was darauf hinweist, dass bei diesen Metallen die Doppelschicht an der Metalloberfläche keine bedeutende Rolle spielt. Für die Erdalkalimetalle ergibt sich die theoretische Austrittsarbeit als bedeutend zu klein, woraus man auf einen starken Einfluss der Doppelschicht schliessen muss.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass das auf statistischen Grundlagen entwickelte Metallmodell die wichtigsten Metalleigenschaften nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ sehr befriedigend zu erklären vermag. Es ist zu erwarten, dass man dieses Modell auch noch zur Behandlung weiterer Metallprobleme heranziehen wird können.

<sup>35</sup> Die in den vorläufigen Mitteilungen P. Gombás, Nature (London) 157, 668, 1946 und Mitteilungen der Technischen Hochschule (Budapest) 1, 25, 1947 angeführten theoretischen Werte für  $w$  sind unrichtig; sie wurden irrtümlich um etwa 0,24 e-Volt zu gross angegeben.

# ON THE DYNAMICS OF THE RbI CRYSTAL.

BY T. A. HOFFMANN.

(RECEIVED SEPTEMBER 15, 1946.)

The lattice constant, the compressibility and the infra-red wave-length of the *RbI* crystal are calculated by a statistical atomic model improved by Gombás. The results show, that this model which includes the correlation effect is much more adaptable to problems, where the outer parts of the atoms or ions are of the greatest importance. Estimations are made for the lattice energy and for the ideal tensile strength of the *RbI* crystal on the same basis. All these calculations are made without any empirical or semi-empirical parameter.

## 1. §. INTRODUCTION.

Among the various types of solids the ionic crystals can be dealt with the most easily, for their bond is given, in rough approximation, by the electrostatic forces between the ions. Of course there must be certain repelling forces also besides the Coulomb-forces, in order to make possible a stable position at an equilibrium spacing, where the two forces compensate each other. The first attempts took these repelling forces semi-empirically,<sup>1</sup> for instance, as  $A/r^n$ , or  $Be^{-r/r_0}$ , where  $r$  is the distance of the two ions and  $A$ ,  $B$ ,  $n$ ,  $r_0$  are constants determined by experiments.

Wave mechanics can interpret these repelling forces, but the calculations are, especially for systems containing many electrons, rather lengthy, or need a great mechanical computing apparatus. Therefore these calculations were performed only for crystals built up from ions on the top of the periodic chart:  $LiH^{2, 3}$ ,  $LiF^3$ ,  $NaCl^4$ .

The problem can be dealt with more easily by the statistical atomic model. This model gives the best approximations in the case of noble-gas atoms or noble-gas-like ions for their spherical symmetry. This circumstance will make possible the investigation of the alkali halogenides. The model, being a statistical one, favours evidently systems containing

<sup>1</sup> See, for instance, the article of M. Born and M. Göppert-Mayer in the *Handbuch der Physik* XXIV/2. Second edition, p. 704 and seq.

<sup>2</sup> E. A. Hylleraas, *Zeitschr. f. Phys.* 63, p. 771 (1930).

<sup>3</sup> D. Ewing and F. Seitz, *Phys. Rev.* 50, p. 760 (1936).

<sup>4</sup> R. Landshoff, *Zeitschr. f. Phys.* 102, p. 201 (1936); W. Shockley, *Phys. Rev.* 50, p. 754 (1936).

many electrons. That's why we took the *RbI* crystal as the subject of our investigations.

Jensen<sup>5</sup> has performed calculations for the whole alkali halogenide series by the non-corrected statistical model, further Neugebauer and Gombás<sup>6</sup> for *KCl* and Gombás<sup>7</sup> for *LiBr*, taking into account the electrostatic polarisation.

Jensen has made his calculations by the combination of the Thomas-Fermi-Dirac and the Fermi-Amaldi models. The Gombás model which takes into account the correlation effect improves the models essentially in the outer parts of the atoms or ions. Computing the interaction of ions in crystals, just these outer parts are of the greatest importance and so it is not without interest to calculate the dynamical constants on the basis of the Gombás model.<sup>8</sup>

## 2. §. APPROXIMATION OF THE ELECTRON DENSITIES BY ANALYTICAL FUNCTIONS.

We do not perform the whole calculation starting from the Gombás model, but we use a perturbation method, taking as zero-order results those of Jensen. First of all we make an approximation for the electron density distributions of  $I^-$  and  $Rb^+$  by analytical functions. The interactions of the electron clouds in the crystal lattice result from the double or multiple overlapping of the electron clouds. Thus the integrals occurring at the calculations are to be extended to these overlapping regions only, the outer parts of the ions, and in these parts the densities can be approximated well by analytical functions.

Jensen uses for the density distribution

$$\nu(r) = \nu(\mu x) = \frac{ZN}{4\pi\mu^3(N-1)} \left( \frac{\psi_0 + k\eta}{x} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

where  $Z$  is the atomic number,  $N$  the number of electrons of the ion,

$$\mu = \left( \frac{9\pi^2}{2} \right)^{1/3} \frac{1}{4Z^{1/3}} \left( \frac{N}{N-1} \right)^{2/3} a_H, \quad (2)$$

$\psi_0$  is the solution of the Thomas-Fermi differential equation and  $\eta$  the

<sup>5</sup> H. Jensen, *Zeitschr. f. Phys.* 77, p. 772 (1932); 101, p. 164 (1936). This last article will be cited in the following shortly as „Jensen“.

<sup>6</sup> T. Neugebauer and P. Gombás, *Zeitschr. f. Phys.* 89, p. 480 (1934).

<sup>7</sup> P. Gombás, *Zeitschr. f. Phys.* 92, p. 796 (1934).

<sup>8</sup> P. Gombás, *Zeitschr. f. Phys.* 121, p. 523 (1943).

correction function for ions, both tabulated functions<sup>9</sup>, and finally  $k$  a constant computable from the boundary conditions for each ion separately.<sup>10</sup>

There will be convenient to make an approximation for  $\nu$  in the region used in the form

$$\nu(r) = C \frac{e^{\alpha r}}{r^{3n}}, \quad (3)$$

where  $n$  is an integer. The choice  $3n$  of the exponent in the denominator is convenient, because thus even  $\nu^{1/3}$  has an integer exponent in the denominator, and the occurring integrations can be made in closed forms.

In the following we shall use atomic units throughout, except we state the contrary explicitly. For  $I^-$  we have

$$\begin{aligned} Z_1 = 53, \quad N_1 = 54, \quad \mu_1 = 0,23864, \quad k_1 = 1,15 \cdot 10^{-6}, \\ r_{01} = 5,75, \end{aligned}$$

$r_{01}$  being the radius of the ion. With these values we find

$$\nu_1 = 0,91851 \frac{e^{0,784 r}}{r^6}, \quad (4)$$

as a good approximation in the interval  $1 > r > 6$ .

Similarly for  $Rb^+$  we have

$$\begin{aligned} Z_2 = 37, \quad N_2 = 36, \quad \mu_2 = 0,27072, \quad k_2 = -10,7 \cdot 10^{-6}, \\ r_{02} = 3,65 \end{aligned}$$

and

$$\nu = 2,27402 \frac{e^{-0,89802 r}}{r^3} \quad (5)$$

for the interval  $1 < r < 4$ .

These approximations differ in the average about 5—10% from the true values of  $\nu$  and this is sufficient for our purpose.

<sup>9</sup> E. Fermi, *Zeitschr. f. Phys.* 48, p. 73 (1928); V. Bush and S. Caldwell, *Phys. Rev.* 38, p. 1898 (1931); E. B. Baker, *Phys. Rev.* 36, p. 630 (1931); C. Miranda, *Lincei Rend.* 5, p. 285 (1934); A. Sommerfeld, *Zeitschr. f. Phys.* 78, p. 283 (1932).

<sup>10</sup> H. Jensen, *Zeitschr. f. Phys.* 101, p. 141 (1936).

The electron densities of Gombás could be calculated in a similar way using instead of Jensen's values for  $k$  those of Gombás.<sup>11</sup> Instead of this we start from the electron densities of Jensen. The correction is the difference of  $\nu'$  and  $\nu$  ( $\nu'$  being Gombás's electron density), which is in the first approximation

$$\begin{aligned} \Delta \nu = \nu' - \nu &= \frac{Z N}{4 \pi \mu^3 (N-1)} \left[ \left( \frac{\psi_0 + k' \eta}{x} \right)^{3/2} - \left( \frac{\psi_0 + k \eta}{x} \right)^{3/2} \right] = \\ &= \frac{3 Z N}{8 \pi \mu^3 (N-1)} (k' - k) \frac{\psi_0^{1/2} \eta}{x^{3/2}}. \end{aligned} \quad (6)$$

In the interval  $4 < x < 25$ , where our calculations are made,  $\frac{\psi_0^{1/2} \eta}{x^{3/2}}$  can be taken in an excellent approximation as a linear function of  $x$ , especially

$$\frac{\psi_0^{1/2} \eta}{x^{3/2}} = 0,07477 x + 0,31138. \quad (7)$$

This approximation has a mean error of 5% in the above interval. Gombás gives<sup>12</sup>

$$k'_1 = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ and } k'_2 = -9,8 \cdot 10^{-6}.$$

So we get the following corrections for the electron densities

$$\Delta \nu_1 = 9,9565 \cdot 10^{-5} r + 9,8949 \cdot 10^{-5}, \quad (8)$$

being valid for  $1 < r < 6$ , and

$$\Delta \nu_2 = 5,6917 \cdot 10^{-5} r + 6,4167 \cdot 10^{-5}, \quad (9)$$

in the interval  $1 < r < 4$ .

We have further in the Gombás model

$$r'_{01} = 5,32 \text{ and } r'_{02} = 3,55$$

for  $I^-$  and  $Rb^+$  respectively.

<sup>11</sup> See ref. 8.

<sup>12</sup> See ref. 8.



## 3. §. CALCULATION OF THE LATTICE CONSTANT.

Now we reproduce briefly Jensen's calculations. The *RbI* crystal has a face-centred cubic lattice of the *NaCl* type. The lattice constant being  $\delta$ , the distance of two neighbouring ions of opposite signs is  $\delta$  and that of two neighbouring ions of the same sign is  $\sqrt{2}\delta$ . Each ion has 6 neighbours of the opposite sign and 12 of the same sign. One has to calculate the lattice energy per ion pair. This is the difference between the energy of the ions in the lattice and that of the free ions per ion pair. The cause of this energy change is the electrostatic energy of the ionic charges and the change of energy, which results from the double or multiple overlapping of the electron clouds.

In the case of *RbI* there is a double overlapping between a  $I^-$  and a neighbouring  $Rb^+$  ion and one between two adjacent  $I^-$  ions; there is a threefold overlapping between two neighbouring  $I^-$  ions and a  $Rb^+$  ion. This threefold overlapping extends only over a very small region and so it is negligible. (See figure 1.)

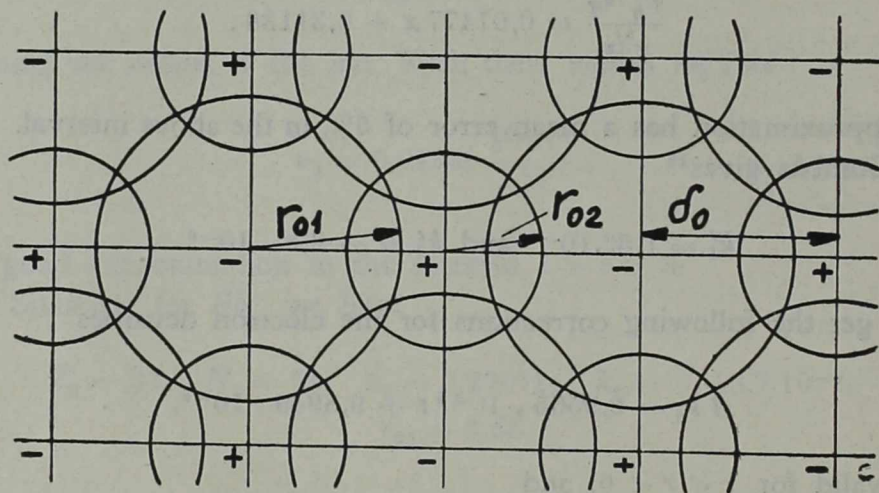


Fig. 1.

As each  $I^-$  has 6 neighbouring  $Rb^+$  ions, the double overlapping between two of them is to be taken 6 times per ion pair. Similarly, as each  $I^-$  has 12 neighbouring  $I^-$  ions, but taking the interaction with each of them each  $I^-$  is counted twice, even this interaction ought to be taken 6 times per ion pair.

The electrostatic energy term of the ionic charges is according to Jensen

$$E_0(\delta) = - \frac{1,7476}{\delta} . \quad (10)$$

The energy resulting from the overlapping of two ions of opposite sign is

$$E_1(\delta) = 6 W_e^{1,2}(\delta) + 6 W_a^{1,2}(\delta) + 6 W_k^{1,2}(\delta), \quad (11)$$

and that from the overlapping of two ions of the same sign is

$$E_2(\delta) = 6 W_e^{1,1}(\sqrt{2}\delta) + 6 W_a^{1,1}(\sqrt{2}\delta) + 6 W_k^{1,1}(\sqrt{2}\delta). \quad (12)$$

We make the approximation, that the densities are additive in the area of the double covering. In this case, if we have an energy density term of the form  $f(\nu)$  at the free ion, this term will contribute to the lattice energy a term

$$F = \int [f(\nu_1 + \nu_2) - f(\nu_1) - f(\nu_2)] d\tau \quad (13)$$

where  $\nu_1$  and  $\nu_2$  are the electron densities of the two ions respectively and the integration is to be extended to the region of the overlapping.

So the meaning of the quantities on the right of (11) and (12) are

$$W_e^{1,2}(\delta) = - \int \nu_1(r_1) \nu_2(r_2) d\tau, \quad (13a)$$

$$W_a^{1,2}(\delta) = - \kappa_a \int [(\nu_1(r_1) + \nu_2(r_2))^{4/3} - \nu_1(r_1)^{4/3} - \nu_2(r_2)^{4/3}] d\tau, \quad (14)$$

$$W_k^{1,2}(\delta) = \kappa_k \int [(\nu_1(r_1) + \nu_2(r_2))^{5/3} - \nu_1(r_1)^{5/3} - \nu_2(r_2)^{5/3}] d\tau, \quad (15)$$

where  $r_1$  and  $r_2$  are the distances of the volume element of the integrand from the two nuclei, which are at a distance of  $\delta$ ,  $\nu_1(r_1)$  and  $\nu_2(r_2)$  are the corresponding electron densities, and the definition of  $\gamma_2$  is

$$\gamma_2(r_2) = V_{e_2}(r_2) + \frac{N_2}{r_2}, \quad (16)$$

where  $N_2$  denotes the number of electrons of the ion with the index 2 and  $V_{e_2}(r_2)$  the electrostatic potential of the electrons of this ion at a distance  $r_2$  from the nucleus of the same ion, further  $\kappa_a$  and  $\kappa_k$  are constants:

$$\kappa_a = 0,74553 \quad \kappa_k = 2,87074.$$

The definitions are similar, if the two ions are of the same kind.

The whole lattice energy is the sum of (10), (11) and (12),

$$E(\delta) = E_0(\delta) + E_1(\delta) + E_2(\delta). \quad (17)$$

The lattice constant in the equilibrium state, is given at zero absolute temperature by the equation

$$\frac{dE}{d\delta} = 0. \quad (18)$$

Jensen's result is in this way

$$\delta_0 = 7,48,$$

which gives a lattice distance 8% larger, than the experimental value.<sup>13</sup>

$$\delta_{exp.} = 6,93.$$

Jensen gets a better result taking into account the van der Waals correction also. The van der Waals energy term is<sup>14</sup>

$$E_{v. d. w.} = \frac{1394}{\delta^6}. \quad (19)$$

Thus the lattice constant decreases to

$$\delta_0 = 7,48,$$

giving a difference of 4,6% only.<sup>15</sup> If we take into the account the van der Waals forces in this way, they have only an informative character, the constant of (19) being not exactly known.

Now we shall calculate the lattice constant by the Gombás model. The lattice energy in the corrected model is

$$E'(\delta) = E_0(\delta) + E'_1(\delta) + E'_2(\delta) = E(\delta) + \Delta E(\delta), \quad (20)$$

where

$$E'_1(\delta) = E_1(\delta) + \Delta E_1(\delta), \quad (21)$$

<sup>13</sup> See ref. 1.

<sup>14</sup> E. J. Mayer, J. Chem. Phys. 1, p. 270 (1933).

<sup>15</sup> There is an obvious misprint in Jensen's Tab. 4., where he gives 3,5% for the deviation. I have overtaken the same error in Phys. Rev. 70, p. 981 (1946).

$$E'_2(\delta) = E_2(\delta) + \Delta E_2(\delta) \quad (22)$$

and so

$$\Delta E(\delta) = \Delta E_1(\delta) + \Delta E_2(\delta). \quad (23)$$

We have further

$$\begin{aligned} \Delta E_1(\delta) = & 6 [W'_e{}^{1,2}(\delta) - W_e{}^{1,2}(\delta)] + 6 [W'_a{}^{1,2}(\delta) - W_a{}^{1,2}(\delta)] + \\ & + 6 [W'_k{}^{1,2}(\delta) - W_k{}^{1,2}(\delta)], \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_2(\delta) = & 6 [W'_e{}^{1,1}(\sqrt{2}\delta) - W_e{}^{1,1}(\sqrt{2}\delta)] + \\ & + 6 [W'_a{}^{1,1}(\sqrt{2}\delta) - W_a{}^{1,1}(\sqrt{2}\delta)] + 6 [W'_k{}^{1,1}(\sqrt{2}\delta) - W_k{}^{1,1}(\sqrt{2}\delta)], \end{aligned} \quad (25)$$

where

$$W_e{}^{1,2}(\delta) = - \int \nu'_1(r_1) \gamma'_2(r_2) d\tau, \quad (26)$$

$$W_a{}^{1,2}(\delta) = - \alpha'_a \int [(\nu'_1(r_1) + \nu'_2(r_2))^{4/3} - \nu'_1(r_1)^{4/3} - \nu'_2(r_2)^{4/3}] d\tau, \quad (27)$$

$$W_k{}^{1,2}(\delta) = \alpha_k \int [(\nu'_1(r_1) + \nu'_2(r_2))^{5/3} - \nu'_1(r_1)^{5/3} - \nu'_2(r_2)^{5/3}] d\tau \quad (28)$$

and

$$\gamma'_2(r_2) = V'_{e2}(r_2) + \frac{N_2}{r_2}. \quad (29a)$$

In (26)—(28) the integrals are to be extended to regions with limiting radii  $r'_{01}$  and  $r'_{02}$  respectively, and with a nuclear distance  $\delta$ , whereas (13)—(15) to regions with  $r_{01}$ ,  $r_{02}$  and  $\delta$ . We have further

$$\alpha'_a = 1,13 \alpha_a = 0,84245.$$

The lattice constant,  $\delta'_0$ , is given by the equation

$$\frac{dE'}{d\delta} = 0. \quad (30)$$

Now we can take Jensen's  $\delta_0$  as a good first approximation. So  $\delta'_0$  can be written in the form

$$\delta'_0 = \delta_0 + \Delta \delta_0, \quad (31)$$

where  $\Delta \delta_0$  is so small against  $\delta_0$  that its second or higher powers can be neglected. We can write therefore

$$\begin{aligned} \left[ \frac{dE'}{d\delta} \right]_{\delta=\delta'_0} &= \left[ \frac{dE}{d\delta} \right]_{\delta=\delta'_0} + \left[ \frac{d\Delta E}{d\delta} \right]_{\delta=\delta'_0} = \left[ \frac{dE}{d\delta} \right]_{\delta=\delta_0} + \\ &+ \Delta \delta_0 \left[ \frac{d^2 E}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta_0} + \left[ \frac{d\Delta E}{d\delta} \right]_{\delta=\delta_0} + \Delta \delta_0 \left[ \frac{d^2 \Delta E}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta_0} \end{aligned} \quad (32)$$

From (18), (30) and (32) we have finally

$$\Delta \delta_0 = - \frac{\left[ \frac{d\Delta E}{d\delta} \right]_{\delta=\delta_0}}{\left[ \frac{d^2 E}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta_0} + \left[ \frac{d^2 \Delta E}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta_0}} \quad (33)$$

The value of  $\left[ \frac{d^2 E}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta_0}$  can be taken, as we shall see later, from Jensen's article and so we have to calculate only  $\left[ \frac{d\Delta E}{d\delta} \right]_{\delta=\delta_0}$  and  $\left[ \frac{d^2 \Delta E}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta_0}$ .

$\Delta E_1$  and  $\Delta E_2$  can be transformed to the following form:

$$\Delta E_1 = 6 \int_{(1)} F_1(r_1, r_2) d\tau + 6 \int_{(2)} F_2(r_1, r_2) d\tau, \quad (34)$$

$$\Delta E_2 = 6 \int_{(3)} F_3(r_1, r_2) d\tau + 6 \int_{(4)} F_4(r_1, r_2) d\tau, \quad (35)$$

where the region (1) means the shaded part of figure 2, with  $r_{01}$ ,  $r_{02}$  and  $\delta_0$ , (2) the same with  $r'_{01}$ ,  $r'_{02}$ , and  $\delta_0$ , (3) that with  $r_{01}$ ,  $r_{01}$  and  $\sqrt{2} \delta_0$  and finally (4) that with  $r'_{01}$ ,  $r'_{01}$  and  $\sqrt{2} \delta_0$ . The functions  $F$  are the following

$$\begin{aligned} F_1(r_1, r_2) &= \nu_1(r_1) \gamma_2(r_2) + \alpha_a \left[ (\nu_1(r_1) + \nu_2(r_2))^{4/3} - \nu_1(r_1)^{4/3} - \nu_2(r_2)^{4/3} \right] - \\ &- \alpha_k \left[ (\nu_1(r_1) + \nu_2(r_2))^{5/3} - \nu_1(r_1)^{5/3} - \nu_2(r_2)^{5/3} \right], \end{aligned} \quad (36)$$

$$F_2(r_1, r_2) = -\nu'_1(r_1) \gamma'_2(r_2) - \alpha'_a \left[ (\nu'_1(r_1) + \nu'_2(r_2))^{4/3} - \nu'_1(r_1)^{4/3} - \nu'_2(r_2)^{4/3} \right] +$$

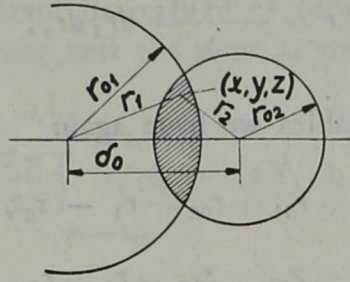


Fig. 2.

$$+ \kappa_k \left[ \left( \nu'_1(r_1) + \nu'_2(r_2) \right)^{5/3} - \nu'_1(r_1)^{5/3} - \nu'_2(r_2)^{5/3} \right], \quad (37)$$

$$F_3(r_1, r_2) = \nu_1(r_1) \gamma_1(r_2) + \kappa_a \left[ \left( \nu_1(r_1) + \nu_1(r_2) \right)^{4/3} - \nu_1(r_1)^{4/3} - \nu_1(r_2)^{4/3} \right] - \\ - \kappa_k \left[ \left( \nu_1(r_1) + \nu_1(r_2) \right)^{5/3} - \nu_1(r_1)^{5/3} - \nu_1(r_2)^{5/3} \right], \quad (38)$$

$$F_4(r_1, r_2) = - \nu'_1(r_1) \gamma'_1(r_2) - \kappa'_a \left[ \left( \nu'_1(r_1) + \nu'_1(r_2) \right)^{4/3} - \nu'_1(r_1)^{4/3} - \nu'_1(r_2)^{4/3} \right] + \\ + \kappa'_k \left[ \left( \nu'_1(r_1) + \nu'_1(r_2) \right)^{5/3} - \nu'_1(r_1)^{5/3} - \nu'_1(r_2)^{5/3} \right]. \quad (39)$$

According to Jensen, we introduce a set of new variables in the integrals:

$$r_1^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad (40)$$

$$r_2^2 = (\delta_0 - x)^2 + y^2 + z^2, \quad (41)$$

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{z}{y}. \quad (42)$$

The limits of integration are in the new variables for instance at the region (1)

$$0 \leq \vartheta \leq 2\pi, \quad \delta_0 - r_2 \leq r_1 \leq r_0, \quad \delta_0 - r_{01} \leq r_2 \leq r_{02},$$

and the volume element is

$$d\tau = dx dy dz = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r_1, r_2, \vartheta)} dr_1 dr_2 d\vartheta = \frac{r_1 r_2}{\delta_0} dr_1 dr_2 d\vartheta. \quad (43)$$

The integration with respect to  $\vartheta$  can be carried out immediately, since the model has a cylindric symmetry:

$$d\tau = \frac{2\pi r_1 r_2}{\delta_0} dr_1 dr_2. \quad (44)$$

With two new variables we have again

$$\xi = r_{01} + r_{02} - r_1 - r_2, \quad (45)$$

$$\eta = r_{01} - r_{02} - r_1 + r_2, \quad (46)$$

and the new limits

$$-\xi \leq \eta \leq \xi, \quad 0 \leq \xi \leq r_{01} + r_{02} - \delta_0,$$

and the volume element

$$d\tau = \frac{2\pi r_1 r_2}{\delta_0} dr_1 dr_2 = \frac{2\pi r_1 r_2}{\delta_0} \frac{\partial(r_1, r_2)}{\partial(\xi, \eta)} d\xi d\eta = -\frac{\pi r_1 r_2}{\delta_0} d\xi d\eta. \quad (47)$$

The integrals of (34) and (35) are now

$$J_1 = \int_{(1)} F_1(r_1, r_2) d\tau = \frac{\pi}{\delta_0} \int_0^{r_{01} + r_{02} - \delta_0} d\xi \int_{-\xi}^{\xi} [r_1 r_2 F_1(r_1, r_2)]_{r_1 = r_{01} - \frac{\xi + \eta}{2}}^{r_2 = r_{02} - \frac{\xi - \eta}{2}} d\eta, \quad (48)$$

$$J_2 = \int_{(2)} F_2(r_1, r_2) d\tau = \frac{\pi}{\delta_0} \int_0^{r'_{01} + r'_{02} - \delta_0} d\xi \int_{-\xi}^{\xi} [r_1 r_2 F_2(r_1, r_2)]_{r_1 = r'_{01} - \frac{\xi + \eta}{2}}^{r_2 = r'_{02} - \frac{\xi - \eta}{2}} d\eta, \quad (49)$$

$$J_3 = \int_{(3)} F_3(r_1, r_2) d\tau = \frac{\pi}{\sqrt{2}\delta_0} \int_0^{2r_{01} - \sqrt{2}\delta_0} d\xi \int_{-\xi}^{\xi} [r_1 r_2 F_3(r_1, r_2)]_{r_1 = r_{01} - \frac{\xi + \eta}{2}}^{r_2 = r_{01} - \frac{\xi - \eta}{2}} d\eta, \quad (50)$$

$$J_4 = \int_{(4)} F_4(r_1, r_2) d\tau = \frac{\pi}{\sqrt{2}\delta_0} \int_0^{2r'_{01} - \sqrt{2}\delta_0} d\xi \int_{-\xi}^{\xi} [r_1 r_2 F_4(r_1, r_2)]_{r_1 = r'_{01} - \frac{\xi + \eta}{2}}^{r_2 = r'_{01} - \frac{\xi - \eta}{2}} d\eta. \quad (51)$$

The first and second derivatives of (48) to (51) with respect to  $\delta$  are at  $\delta = \delta_0$ , (which are here the same as the derivatives with respect to  $\delta_0$ ),

$$\frac{d J_1}{d \delta_0} = -\frac{J_1}{\delta_0} - \frac{2 \pi}{\delta_0} \int_{\delta_0 - r_{01}}^{r_{01}} r_2 (\delta_0 - r_2) F_1 (\delta_0 - r_2, r_2) dr_2, \quad (52)$$

$$\frac{d J_2}{d \delta_0} = -\frac{J_2}{\delta_0} - \frac{2 \pi}{\delta_0} \int_{\delta_0 - r'_{01}}^{r'_{01}} r_2 (\delta_0 - r_2) F_2 (\delta_0 - r_2, r_2) dr_2, \quad (53)$$

$$\frac{d J_3}{d \delta_0} = -\frac{J_3}{\delta_0} - \frac{2 \pi}{\delta_0} \int_{\sqrt{2} \delta_0 - r_{01}}^{r_{01}} r_2 (\sqrt{2} \delta_0 - r_2) F_3 (\sqrt{2} \delta_0 - r_2, r_2) dr_2, \quad (54)$$

$$\frac{d J_4}{d \delta_0} = -\frac{J_4}{\delta_0} - \frac{2 \pi}{\delta_0} \int_{\sqrt{2} \delta_0 - r'_{01}}^{r'_{01}} r_2 (\sqrt{2} \delta_0 - r_2) F_4 (\sqrt{2} \delta_0 - r_2, r_2) dr_2, \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 J_1}{d \delta_0^2} = & -\frac{2}{\delta_0} \frac{d J_1}{d \delta_0} + \frac{2 \pi}{\delta_0} (\delta_0 - r_{01}) r_{01} F_1 (r_{01}, \delta_0 - r_{01}) - \\ & - \frac{2 \pi}{\delta_0} \int_{\delta_0 - r_{01}}^{r_{01}} r_2 \left[ F_1 + r_1 \frac{\partial F_1}{\partial r_1} \right]_{r_1 = \delta_0 - r_2} dr_2, \end{aligned} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 J_2}{d \delta_0^2} = & -\frac{2}{\delta_0} \frac{d J_2}{d \delta_0} + \frac{2 \pi}{\delta_0} (\delta_0 - r'_{01}) r'_{01} F_2 (r'_{01}, \delta_0 - r'_{01}) - \\ & - \frac{2 \pi}{\delta_0} \int_{\delta_0 - r'_{01}}^{r'_{01}} r_2 \left[ F_2 + r_1 \frac{\partial F_2}{\partial r_1} \right]_{r_1 = \delta_0 - r_2} dr_2, \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 J_3}{d \delta_0^2} = & -\frac{2}{\delta_0} \frac{d J_3}{d \delta_0} + \frac{2 \sqrt{2} \pi}{\delta_0} (\sqrt{2} \delta_0 - r_{01}) r_{01} F_3 (r_{01}, \sqrt{2} \delta_0 - r_{01}) - \\ & - \frac{2 \sqrt{2} \pi}{\delta_0} \int_{\sqrt{2} \delta_0 - r_{01}}^{r_{01}} r_2 \left[ F_3 + r_1 \frac{\partial F_3}{\partial r_1} \right]_{r_1 = \sqrt{2} \delta_0 - r_2} dr_2, \end{aligned} \quad (58)$$

$$\frac{d^2 J_4}{d \delta_0^2} = -\frac{2}{\delta_0} \frac{d J_4}{d \delta_0} + \frac{2 \sqrt{2} \pi}{\delta_0} (\sqrt{2} \delta_0 - r'_{01}) r'_{01} F_4 (r'_{01}, \sqrt{2} \delta_0 - r'_{01}) -$$



$$-\frac{2\sqrt{2}\pi}{\delta_0} \int_{\sqrt{2}\delta_0 - r'_{01}}^{r'_{01}} r_2 \left[ F_4 + r_1 \frac{\partial F_4}{\partial r_1} \right]_{r_1 = \sqrt{2}\delta_0 - r_2} dr_2. \quad (59)$$

The integrals occurring in (56) to (59) vanish in a good approximation. In the integral of (56), for example, we have approximately

$$F_1(r_1, r_2) + r_1 \frac{\partial F_1(r_1, r_2)}{\partial r_1} = F_1(2r_1, r_2). \quad (60)$$

Since the relation  $\delta_0 - r_{02} \leq r_1 \leq r_{01}$  holds in this integral, and since we have  $r_{01} < 2(\delta_0 - r_{02}) \leq 2r_1$  from the numerical data, (60) means by the definition (36) of  $F_1$ , that

$$F_1(2r_1, r_2) = 0. \quad (61)$$

This and a similar treatment with the other integrals gives for (56) to (59)

$$\frac{d^2 J_1}{d\delta_0^2} = -\frac{2}{\delta_0} \frac{dJ_1}{d\delta_0} + \frac{2\pi}{\delta_0} r_{01} (\delta_0 - r_{01}) F_1(r_{01}, \delta_0 - r_{01}), \quad (62)$$

$$\frac{d^2 J_2}{d\delta_0^2} = -\frac{2}{\delta_0} \frac{dJ_2}{d\delta_0} + \frac{2\pi}{\delta_0} r'_{01} (\delta_0 - r'_{01}) F_2(r'_{01}, \delta_0 - r'_{01}), \quad (63)$$

$$\frac{d^2 J_3}{d\delta_0^2} = -\frac{2}{\delta_0} \frac{dJ_3}{d\delta_0} + \frac{2\sqrt{2}\pi}{\delta_0} r_{01} (\sqrt{2}\delta_0 - r_{01}) F_3(r_{01}, \sqrt{2}\delta_0 - r_{01}), \quad (64)$$

$$\frac{d^2 J_4}{d\delta_0^2} = -\frac{2}{\delta_0} \frac{dJ_4}{d\delta_0} + \frac{2\sqrt{2}\pi}{\delta_0} r'_{01} (\sqrt{2}\delta_0 - r'_{01}) F_4(r'_{01}, \sqrt{2}\delta_0 - r'_{01}). \quad (65)$$

In the integrals (52) to (55) there occur terms of the form  $(\nu_1(r_1) + \nu_2(r_2))^\alpha$  or  $(\nu_1(r_1) + \nu_1(r_2))^\alpha$ . These can be simplified by the following method. In (52), for instance, the density of  $Rb^+$  is very large against that of  $I^-$  in nearly 82% of the region of integration. (See figure 3.) In these parts we have

$$\begin{aligned} (\nu_1(r_1) + \nu_2(r_2))^\alpha &= \nu_2(r_2)^\alpha \left( 1 + \frac{\nu_1(r_1)}{\nu_2(r_2)} \right)^\alpha = \nu_2(r_2)^\alpha + \\ &+ \alpha \nu_1(r_1) \nu_2(r_2)^{\alpha-1}. \end{aligned} \quad (66)$$

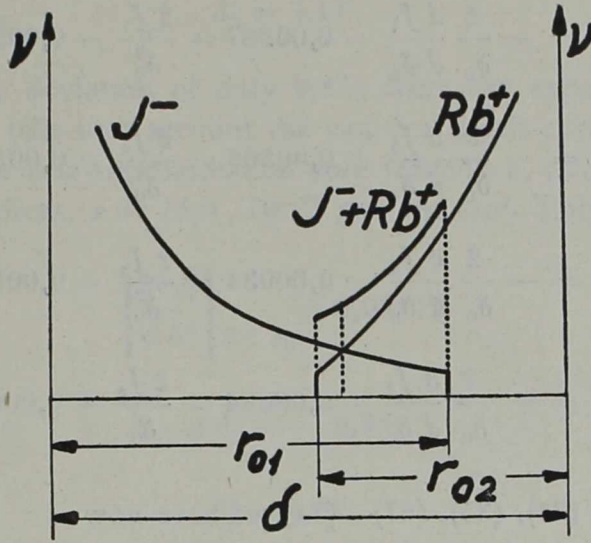


Fig. 3.

If we keep valid this expression for the remaining 18% also, we do not make a great mistake regarding the smallness of the region of integration and regarding that the largest amount of the difference from the exact value is less than 12% for  $\alpha = 4/3$  and less than 26% for  $\alpha = 5/3$ . So we can use in the integral of (52) the expansion (66).

In (53) we have even a more convenient feature. The regions of integration are here still smaller. Here we have to make an expansion in  $\Delta v/\nu$  also, which is allowed always since  $\Delta v \ll \nu$ .

In (54) and (55) we cut the region of integration into two equal parts at  $\delta_0/\sqrt{2}$ ; the integrals in each part are the same and so we can take twice the integral in one part. But in one part one  $\nu$  is always larger than the other and so the expansions are valid.

So we have finally the following numerical results:

$$\frac{d J_1}{d \delta_0} = - \frac{J_1}{\delta_0} + 0,00855, \quad (67)$$

$$\frac{d J_2}{d \delta_0} = - \frac{J_2}{\delta_0} - 0,00048, \quad (68)$$

$$\frac{d J_3}{d \delta_0} = - \frac{J_3}{\delta_0} - 0,00588, \quad (69)$$

$$\frac{d J_4}{d \delta_0} = - \frac{J_4}{\delta_0} - 0,00004, \quad (70)$$

$$\frac{d^2 J_1}{d \delta_0^2} = - \frac{2}{\delta_0} \frac{d J_1}{d \delta_0} - 0,00287 = \frac{2 J_1}{\delta_0^2} - 0,00515, \quad (71)$$

$$\frac{d^2 J_2}{d \delta_0^2} = - \frac{2}{\delta_0} \frac{d J_2}{d \delta_0} + 0,00565 = \frac{2 J_2}{\delta_0^2} + 0,00579, \quad (72)$$

$$\frac{d^2 J_3}{d \delta_0^2} = - \frac{2}{\delta_0} \frac{d J_3}{d \delta_0} - 0,00034 = \frac{2 J_3}{\delta_0^2} + 0,00123, \quad (73)$$

$$\frac{d^2 J_4}{d \delta_0^2} = - \frac{2}{\delta_0} \frac{d J_4}{d \delta_0} + 0,00084 = \frac{2 J_4}{\delta_0^2} + 0,00085. \quad (74)$$

From (33), (23), (34), (35), (67)—(74) we have now

$$\Delta \delta_0 = - \frac{\frac{\Delta E}{\delta_0} + 0,01290}{\left[ \frac{d^2 E}{d \delta^2} \right]_{\delta = \delta_0} + \frac{2 \Delta E}{\delta_0^2} + 0,01632}. \quad (75)$$

$\left[ \frac{d^2 E}{d \delta^2} \right]_{\delta = \delta_0}$  can be taken from Jensen's compressibility (see loc. cit.). Namely

$$\left[ \frac{d^2 E}{d \delta^2} \right]_{\delta = \delta_0} = \frac{18 \delta_0}{\kappa}, \quad (76)$$

$\kappa$  meaning the compressibility. Jensen gives  $\kappa = 15,5 \cdot 10^{-12} \text{ g}^{-1} \text{ cm sec}^2$  and so

$$\left[ \frac{d^2 E}{d \delta^2} \right]_{\delta = \delta_0} = 0,02948.$$

Estimations show that  $\Delta E/\delta_0$  and  $2 \Delta E/\delta_0^2$  give a contribution of only about 10% and 2% respectively to the numerically evaluated terms of (75). This means that, if we neglect these terms, we make a mistake of 12% in  $\Delta \delta_0$ , i. e. a mistake of 0,4% in  $\delta'_0$ , enlarging  $\Delta \delta_0$ . For  $\Delta \delta_0$  we have thus finally

$$\Delta \delta_0 = - (0,28 + 0,03) = - 0,31,$$

i. e. for the lattice constant

$$\delta'_0 = 7,17.$$

This value has a deviation of only 3,4% from the experimental value.

Now if we take into account the van der Waals correction also, we have to use in the first approximation only Jensen's  $\kappa$ , calculated with the van der Waals forces,  $\kappa = 13,0 \cdot 10^{-12} \text{ g}^{-1} \text{ cm sec}^2$ . This gives

$$\left[ \frac{d^2 E}{d \delta^2} \right]_{\delta = \delta_0} = 0,03407$$

and so

$$\Delta \delta_0 = - 0,28$$

and

$$\delta'_0 = 6,97,$$

giving only 0,6% deviation from the experimental data. Naturally the same note is valid here as in Jensen's work according to the use of the van der Waals forces.

The correction of the lattice energy results chiefly from that of  $\delta_0$  in the Coulomb term. This gives a correction of nearly 4% to Jensen's lattice energy. The exact computation of the energy would mean the evaluation of two further double integrals.

#### 4. §. THE COMPRESSIBILITY AT ZERO ABSOLUTE TEMPERATURE.

Using the preceding method we can calculate other important properties of the *RbI* crystal too. The definition of the compressibility being, for instance,

$$\kappa' = - \frac{1}{V} \frac{dV}{dP}, \quad (77)$$

where  $V$  is the volume per ion pair, and since at zero absolute temperature

$$P = - \frac{dE'}{dV}, \quad (78)$$

we have

$$\frac{1}{\kappa'} = - V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2 E'}{dV^2}. \quad (79)$$

In our case of a face-centred cubic lattice there is

$$V = 2 \delta^3 \quad (80)$$

and so

$$\frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{18 \delta} \left( -\frac{2}{\delta} \frac{d E'}{d \delta} + \frac{d^2 E'}{d \delta^2} \right) \quad (81)$$

In the equilibrium state we have by (30)

$$\frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{18 \delta'_0} \left[ \frac{d^2 E'}{d \delta^2} \right]_{\delta = \delta'_0} \quad (82)$$

Here we can be content by taking the new value for  $\delta'_0$ , where it occurs explicitly, and substituting the old  $\delta = \delta_0$  instead of  $\delta = \delta'_0$  in the derivatives. Thus

$$\frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{18 \delta'_0} \left[ \frac{d^2 E}{d \delta^2} \right]_{\delta = \delta_0} + \frac{1}{18 \delta'_0} \left[ \frac{d^2 \Delta E}{d \delta^2} \right]_{\delta = \delta_0}, \quad (83)$$

i. e. we have the following values:

$$\alpha' = 9,56 \cdot 10^{-12} \text{ g}^{-1} \text{ cm sec}^2$$

without the van der Waals forces and

$$\alpha' = 8,45 \cdot 10^{-12} \text{ g}^{-1} \text{ cm sec}^2$$

with the van der Waals forces.

These results cannot be compared directly with the experimental value because these are referring to the zero absolute temperature, while the experimental one refers to room temperature or higher temperatures. So the real value lies between that for  $T = 273^\circ$  and that linearly extrapolated to  $T = 0^\circ$ .

$$\alpha_{273^\circ} = 9,4 \cdot 10^{-12} \text{ g}^{-1} \text{ cm sec}^2,$$

$$\alpha_{0^\circ} = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ g}^{-1} \text{ cm sec}^2.$$

As we see, the  $\alpha'$  calculated with the van der Waals forces lies exactly in the middle of the two boundaries.

##### 5. §. THE INFRA-RED WAVE-LENGTH.

We can calculate the infra-red frequency of the crystal too. The infra-red vibration of the alkali halogenide ionic lattices consists of the relative vibration of two lattices. We shall consider namely

the lattices consisting of the same kind of ions as rigid and let make little oscillations of the two lattices about the equilibrium state in the sense marked by the arrows in figure 4.

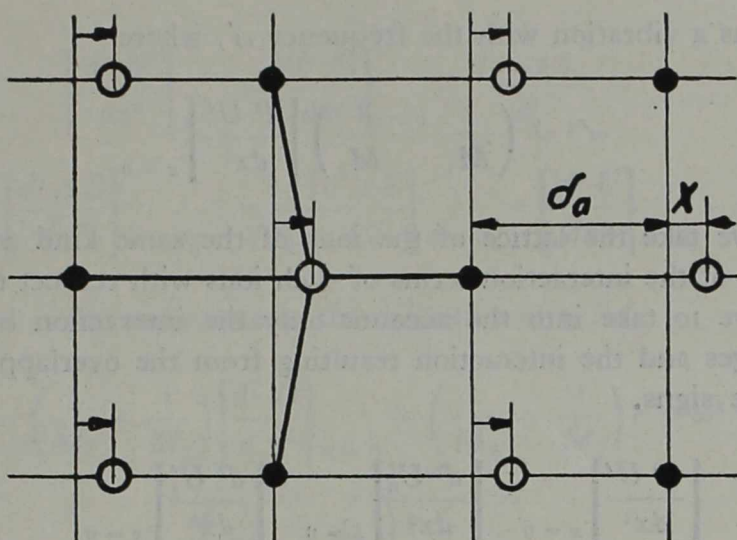


Fig. 4.

Denoting the elongation from the equilibrium position by  $x$  and the whole lattice energy per ion pair by  $U'(x)$ , we have in the equilibrium state

$$\left[ \frac{dU'(x)}{dx} \right]_{x=0} = 0 \quad (84)$$

and at a point  $x$  near  $x = 0$

$$-\frac{dU'(x)}{dx} = - \left[ \frac{dU'}{dx} \right]_{x=0} - x \left[ \frac{d^2U'}{dx^2} \right]_{x=0} = -x \left[ \frac{d^2U'}{dx^2} \right]_{x=0} \quad (85)$$

This force acts on an ion pair. If we take the centre of mass of the two ions as fixed, we have to introduce the reduced mass by

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}, \quad (86)$$

$M_1$  and  $M_2$  being the masses of the two ions respectively. So the equation of motion becomes

$$M \ddot{x} = -x \left[ \frac{d^2U'}{dx^2} \right]_{x=0}, \quad (87)$$

i. e.

$$\ddot{x} + \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left[ \frac{d^2 U'}{dx^2} \right]_{x=0} x = 0. \quad (88)$$

This means a vibration with the frequency  $\omega'$ , where

$$\omega'^2 = \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left[ \frac{d^2 U'}{dx^2} \right]_{x=0}. \quad (89)$$

As we take the lattice of the ions of the same kind as rigid, the derivatives of the interaction terms of such ions with respect to  $x$  vanish. So we have to take into the account only the interaction between the ionic charges and the interaction resulting from the overlapping of ions of opposite signs.

$$\left[ \frac{d^2 U'}{dx^2} \right]_{x=0} = \left[ \frac{d^2 U'_0}{dx^2} \right]_{x=0} + \left[ \frac{d^2 U'_1}{dx^2} \right]_{x=0}, \quad (90)$$

$$\left[ \frac{d^2 U'_0}{dx^2} \right]_{x=0} = -\frac{2\pi}{3\delta_0^3} = \left[ \frac{d^2 U_0}{dx^2} \right]_{x=0} + \frac{2\pi A\delta_0}{\delta_0^4}, \quad (91)$$

denoting Jensen's quantities without comma. As we can see in figure 4, the distances from the right and left neighbours are

$$\delta = \delta'_0 - x \quad \text{and} \quad \delta = \delta'_0 + x$$

respectively and from the other four neighbours

$$\delta = \sqrt{\delta_0'^2 + x^2} = \delta'_0 + \frac{x^2}{2\delta'_0}.$$

So we have

$$U'_1 x = \frac{1}{6} E'_1 (\delta'_0 - x) + \frac{1}{6} E'_1 (\delta'_0 + x) + \frac{2}{3} E'_1 \left( \delta'_0 + \frac{x^2}{2\delta'_0} \right). \quad (92)$$

Differentiating twice with respect to  $x$  and taking  $x = 0$ :

$$\left[ \frac{d^2 U'_1}{dx^2} \right]_{x=0} = \frac{1}{3} \left[ \frac{d^2 E'_1}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta'_0} + \frac{2}{3\delta'_0} \left[ \frac{d E'_1}{d\delta} \right]_{\delta=\delta'_0}. \quad (93)$$

Substituting  $\delta_0$  instead of  $\delta_0'$  in the derivatives,

$$\left[ \frac{d^2 U_1'}{dx^2} \right]_{x=0} = \left[ \frac{d^2 U_1}{dx^2} \right]_{x=0} + \frac{1}{3} \left[ \frac{d^2 \Delta E}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta_0} + \frac{2}{3 \delta_0'} \left[ \frac{d \Delta E}{d\delta} \right]_{\delta=\delta_0} \quad (94)$$

and finally

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d^2 U'}{dx^2} \right]_{x=0} &= \left[ \frac{d^2 U}{dx^2} \right]_{x=0} + \frac{2 \pi \Delta \delta_0}{\delta_0^4} + \\ &+ \frac{1}{3} \left[ \frac{d^2 \Delta E}{d\delta^2} \right]_{\delta=\delta_0} + \frac{2}{3 \delta_0'} \left[ \frac{d \Delta E}{d\delta} \right]_{\delta=\delta_0} = \left[ \frac{d^2 U}{dx^2} \right]_{x=0} + \varepsilon, \end{aligned} \quad (95)$$

which serves at the same time as the definition of  $\varepsilon$ . So

$$\begin{aligned} \omega'^2 &= \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left[ \frac{d^2 U}{dx^2} \right]_{x=0} + \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \varepsilon = \omega^2 + \\ &\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \varepsilon. \end{aligned} \quad (96)$$

On the other hand we have

$$\omega'^2 = (\omega + \Delta \omega)^2 = \omega^2 + 2 \omega \Delta \omega \quad (97)$$

and so from (96) and (97):

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{\varepsilon}{2\omega^2} = \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{\lambda^2 \varepsilon}{8 \pi^2 c^2} \quad (98)$$

and

$$\begin{aligned} \lambda' &= \frac{2 \pi c}{\omega'} = \frac{2 \pi c}{\omega} - \\ - \frac{2 \pi c \Delta \omega}{\omega^2} &= \lambda \left( 1 - \frac{\Delta \omega}{\omega} \right) = \lambda - \frac{1}{8 \pi^2 c^2} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \lambda^3 \varepsilon. \end{aligned} \quad (99)$$

So we have instead of Jensen's

$$\lambda = 215 \cdot 10^{-4} \text{ cm and } \lambda = 195 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

without and with the van der Waals correction respectively

$$\lambda' = 82 \cdot 10^{-4} \text{ cm and } \lambda' = 24 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$



the experimental value being

$$\lambda_{exp} = 29 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

We can make a rough approximation of the mechanical strength too, but the results cannot be compared with the experimental value, since the theoretical and experimental circumstances are very different.

## 6. §. SUMMARY.

The table below shows Jensen's results and those, which I have got, together with their percentual deviation from the experimental values.<sup>16</sup>

		Lattice constant ( $10^{-8}$ cm)	Compressibility at $T = 0^{\circ}$ ( $10^{-19}$ cm <sup>3</sup> /dyne)	Infra-red wave-length ( $10^{-4}$ cm)	Tensile strength at $T = 0^{\circ}$ ( $10^{10}$ dyne/cm <sup>2</sup> )
Without van der Waals correction	Calc. by Jensen .....	3,96 8,0%	15,5 82,4%	215 66,6%	—
	Calc. here .....	3,79 3,4%	9,56 12,5%	82 36,4%	2,63
With van der Waals correction	Calc. by Jensen .....	3,84 4,6%	13,0 52,9%	195 51,2%	—
	Calc. here .....	3,69 0,6%	8,45 0,6%	124 3,9%	1,52
Experimental values .....		3,67	$\left\{ \begin{array}{l} 9,4 \\ 7,6 \end{array} \right.$	129	—

As we see, Jensen's calculations with the Fermi-Amaldi model show fairly large percentual deviations from the experimental results. This is caused by the unsatisfactory description of the outer parts of the ions in the model used. In the Gombás model we take into account the correlation effect also, which improves the results extremely well, so that we may conclude, that in a similar treatment of the alkali halogenides there is no need of a further improvement of the statistical model.

The present work was performed in the Physical Institute of the Hungarian University for Technical and Economic Sciences. I wish to express my thanks to Prof. P. Gombás for his kind encouraging to solve this problem and for his valuable advises.

<sup>16</sup> The table of results given in Phys. Rev. 70, p. 981 (1946) by the author is somewhat corrected here, further see footnote 15.



Kiadásért felelős: Novobátzky Károly.

---

47.928 — Egyetemi Nyomda Budapest. (Felelős: Tirai Richárd.)



## CONTENTS

	Page
Zur Theorie der Metalle . . . . .	P. GOMBÁS 1
On the Dynamics of the RbI Crystal . . . . .	T. A. HOFFMANN 34

309.320

HUNGARICA  
ACTA  
PHYSICA

AUCTORITATE  
ACADEMIAE SCIENTIARUM  
HUNGARICAE

EDIDIT

K. NOVOBÁTZKY

VOL. I., NO. 3.

BUDAPESTINI

---

MCMXLVIII

The HUNGARICA ACTA PHYSICA are being published by the *Hungarian Academy of Sciences* in Budapest, edited by Prof. Ch. Novobátsky (Budapest).

The HUNGARICA ACTA PHYSICA will be issued in fascicles not tied to any fixed dates; 6 fascicles will go to a volume. The HUNGARICA ACTA PHYSICA are obtainable through all booksellers.

Manuscripts in a form ready for printing should be sent to Prof. Ch. Novobátsky, Director of the Institute of Theoretical Physics, Budapest, VIII. Eszterházy-u. 5—7. Only papers not published as yet elsewhere, written in English, French or German, and dealing with subjects belonging to the field of Physics or to neighbouring fields will be accepted for publication.

Of their papers to be published, authors will receive galley-proofs. Subsequent alterations of text, in so far as they exceed 10% of the typesetting cost, will be charged to the author.

Authors will receive 100 reprints of their papers free of cost.

#### THE ADMINISTRATION OF THE ACADEMY Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

HUNGARICA ACTA PHYSICA, éditées par l'*Académie Hongroise des Sciences* de Budapest, sont dirigées par M. Ch. Novobátsky, professeur à l'Université de Budapest.

HUNGARICA ACTA PHYSICA apparaissent périodiquement; six fascicules forment un volume. HUNGARICA ACTA PHYSICA sont accessibles par chaque librairie.

Les manuscrits prêts à tirer en anglais, en français ou en allemand doivent être envoyés à M. Ch. Novobátsky, Directeur de l'Institut de Physique Théorique, Budapest, VIII, Eszterházy-u. 5—7.

Des oeuvres inédites du domaine de la physique et des sciences apparentées y seront admises.

Les auteurs reçoivent l'épreuve de leur ouvrage. Si les frais des changements ultérieurs du texte dépassent 10% des frais de composition, ils seront supportés par l'auteur.

Les auteurs reçoivent de leur ouvrage à titre gratuit 100 tirages.

#### L'ADMINISTRATION DE L'ACADÉMIE Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA werden durch die *Ungarische Akademie der Wissenschaften* in Budapest herausgegeben und von Prof. Dr. K. Novobátsky (Budapest) redigiert.

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA erscheinen zwangslos in Heften; 6 Hefte bilden einen Band. Die HUNGARICA ACTA PHYSICA sind durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Druckfertige Manuskripte sind an Prof. Dr. K. Novobátsky, Direktor des Instituts für theoretische Physik, Budapest, VIII, Eszterházy-u. 5—7. zu senden. Aufgenommen werden Arbeiten in englischer, französischer oder deutscher Sprache aus dem Gebiet der Physik und aus den Nachbargebieten, die vorher nicht veröffentlicht wurden.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten eine Fahrenkorrektur. Nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfasser in Rechnung gestellt.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten 100 Sonderdrucke unengeltlich.

#### DIE GESCHÄFTSFÜHRUNG DER AKADEMIE Budapest, V., Akadémia-utca 2.

## ON THE ROTATIONAL CONSTANT $B_J$ OF MOLECULAR ENERGY LEVELS.

J. G. VALATIN.

(RECEIVED 8. VI. 1946)

The importance of the rotational constants  $B_J = \frac{\partial E}{\partial J(J+1)}$  is emphasised, these being quantities resulting directly from band spectra as combination differences and being more characteristic than the constants appearing in the power series expansion of  $E = E(J(J+1))$  at  $J=0$ . Neglecting the coupling between rotation and electronic motion  $B_J$  can be interpreted as the quantum mechanical average value of  $\frac{1}{r^2}$  in the given molecular state, this being still valid also in the case of strong homogeneous perturbations. Taking into account the coupling between rotation and electronic motion the interpretation has an approximate validity.

A clear view of the energy system of a molecule can be afforded only possessing a suitable rotational analysis. An energy scheme drawn in the energy  $-J(J+1)$  system often gives very precious informations about the structure of the molecule and enables a good survey. As often emphasised by Schmid and Gerő,<sup>1</sup> the rotational structure and effects of perturbations can be explained in an especially characteristic way by means of the direction tangents of the curves  $E = E(J(J+1))$ , that is by means of the corresponding derivative functions. The aim of this note is to stress this opinion from a theoretical point of view.

Namely as it becomes evident from simple considerations, this derivative function measures the mean value of  $\frac{1}{r^2}$  in the molecular state, — the reciprocal value of the square of internuclear distance, — this being the case also with strong homogeneous perturbations. Thus we have an illustrative way of description by means of quantities which result as direct experimental values from molecular spectra as combination differences.

Let us write the wave equation of the diatomic molecule in the form

$$\{T_r + T_e + U\} \Psi(x_i, r, \vartheta, \psi, \varphi) = E \Psi(x_i, r, \vartheta, \psi, \varphi) \quad (1)$$

<sup>1</sup> See for instance, R. Schmid and L. Gerő, Ann. d. Phys., (5), 33, 70, 1938



where  $T_r$  represents the relative kinetic energy of the nuclei,  $T_e$  the kinetic energy of the electrons, and  $U$  gives the interactions between all particles.  $x_i$  symbolises the coordinates of all the electrons in a reference system the origin of which is taken from the first nucleus, its  $z$  axis being in the direction of the nuclear axis,  $r$  represents the nuclear distance, and the axes of the reference system are given with respect to the directions of an inertia system by the Eulerian angles  $\vartheta$ ,  $\psi$ ,  $\varphi$ . As can easily be shown<sup>2</sup> the nuclear kinetic energy can be written as

$$T_r = \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L_x^2 + L_y^2 - L_z^2}{r^2} - 2 \frac{L_x M_x + L_y M_y}{r^2} + \frac{J(J+1)}{r^2} \right) \quad (2)$$

where  $\mu$  is the reduced mass of the nuclei,  $L_x, L_y, L_z$  are the components of the resultant electronic angular momentum in  $\frac{h}{2\pi}$  units along the corresponding axes,  $M_x, M_y, M_z$  are the components of the total angular momentum of the molecule. We have for the square of the total angular momentum simultaneously with wave equation (1) the equation

$$M^2 \Psi = J(J+1) \Psi \quad (3)$$

which can be written with the chosen variables in a form containing only differential operators with respect to the angles  $\vartheta$ ,  $\psi$ ,  $\varphi$ . Since  $M^2$  representing a constant of motion commute with the energy operator, the energy values can be characterised by definite values of  $J(J+1)$ , and specialising suitably the properties of a molecular state the corresponding energy values can be given as functions  $E = E(J(J+1))$ .

Expanding this function in power series in the neighbourhood of  $J(J+1) = 0$  we get its usual form

$$E_J = E_{J=0} + B J(J+1) - D (J(J+1))^2 + \dots \quad (4)$$

in which the first two terms dominate, having a nearly linear relation. The usual experimental procedure is the determination of the constants  $B, D, \dots$ , of this expansion with the aid of the available data. But we can also carry out the expansion in the neighbourhood of another  $J = J'$  value getting

$$E_J = E_{J'} + B_{J'} \{J(J+1) - J'(J'+1)\} - D_{J'} \{J(J+1) - J'(J'+1)\}^2 + \dots \quad (5)$$

where according to the expansion into Taylor series

$$B_{J'} = \left( \frac{\partial E}{\partial J(J+1)} \right)_{J=J'}$$

gives the tangent of the energy curve in the point corresponding to  $J = J'$ , and the value of  $B_{J'}$  results directly from band spectra as a combination difference, yielding the practically identical tangents of the corresponding chords. For instance in the simplest case when the band has only a  $P$  and an  $R$  branch, we get in emission with respect to the upper state

$$B_J = \frac{E_{J+1} - E_{J-1}}{4J+2} = \frac{\Delta_2 F'(J)}{4J+2} = \frac{R(J) - P(J)}{4J+2} \quad (6)$$

But while these  $B_J$  values are direct results of measurement and can be given also in the case of perturbations, the coefficients of the expansion (4) are always calculated values and are less characteristic than the totality of  $B_J$ .

In order to interpret the rotational constant  $B_J$  let us write the energy operator in the form  $H_\Omega + H_{L,M}$ , where

$$H_{L,M} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{1}{r^2} (L_x M_x + L_y M_y) \quad (7)$$

is the part of  $T$ , in (2) which still contains angular variables, representing a coupling between rotation and electronic motion. Neglecting this interaction let us suppose wave functions

$$\Psi_\Omega(x_i, r, \vartheta, \psi, \varphi) = \Phi_\Omega^J(x_i, r) \Theta_\Omega^{J,M}(\vartheta, \psi, \varphi) \quad (8)$$

where  $\Theta_\Omega^{J,M}$  is a solution of equation (3), and  $-i\frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_\Omega = L_z \Psi_\Omega = \Omega \Psi_\Omega$ . With respect to  $\Phi_\Omega^J(x_i, r)$  we get the equation

$$H_\Omega \Phi_\Omega^J(x_i, r) = \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L_x^2 + L_y^2 - L_z^2}{r^2} \right) + T_e + U + J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{1}{r^2} \right\} \Phi_\Omega^J(x_i, r) = E \Phi_\Omega^J(x_i, r) \dots \quad (9)$$

the eigenvalues  $E$  and eigenfunctions  $\Phi_{\Omega}^J(x_i, r)$  of which can now be regarded as functions of the parameter  $J(J+1)$ .

Differentiating equation (9) with respect to this parameter we can write

$$\frac{\partial H_{\Omega}}{\partial J(J+1)} \Phi_{\Omega}^J + H_{\Omega} \frac{\partial \Phi_{\Omega}^J}{\partial J(J+1)} = \frac{\partial E}{\partial J(J+1)} \Phi_{\Omega}^J + E \frac{\partial \Phi_{\Omega}^J}{\partial J(J+1)}$$

Multiplying from the left with  $\bar{\Phi}_{\Omega}^J$  and integrating over  $x_i, r$  the second terms on both sides gives integrals owing to the Hermitian property of  $H_{\Omega}$ , and with correspondingly normalised  $\Phi_{\Omega}^J$  we get

$$\begin{aligned} B_J &= \frac{\partial E}{\partial J(J+1)} = \int \bar{\Phi}_{\Omega}^J \frac{\partial H_{\Omega}}{\partial J(J+1)} \Phi_{\Omega}^J dx_i dr = \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \int \bar{\Phi}_{\Omega}^J \frac{1}{r^2} \Phi_{\Omega}^J dx_i dr \end{aligned} \quad (10)$$

Since an averaging with respect to  $\Theta_{\Omega}^{J,M}(\vartheta, \psi, \varphi)$  does not influence this result, from the standpoint of equation (9)  $B_J$  gives exactly the mean value of  $\frac{1}{r^2}$  in the energy states of the molecule. The result holds also in the case of strong homogeneous perturbations, since the neglected term (7) representing a coupling only between states with different  $\Omega$ , perturbations between states with equal  $\Omega$  are already included in the solutions of equation (9).

Figure 1. shows the schematic energy curves of the two  $^1\Sigma$  terms of the  $AgH$  molecule, taken from the paper of Gerő and Schmid.<sup>3</sup> The dotted lines indicate the course of the corresponding unperturbed energy values. The  $B_J$  values give also in the case of these strong perturbations the mean value of  $\frac{1}{r^2}$  in the corresponding energy states, the rotational constants of the perturbed states having intermediate values between the corresponding values of the unperturbed levels. As expressed in a very illustrative way by R. Schmid, in perturbations owing to the coupling of the states corresponding to levels coming accidentally in the closeness of each other, the nuclei seems to attempt to balance the differences between the nuclear distances of the uncoupled states and occupy in this way an intermediate average position, the mean nuclear distance of the perturbed states being intermediate between those of the unperturbed

<sup>3</sup> L. Gerő and R. Schmid, Z. f. Phys., 121, 459, 1943.

ones. This can be seen still clearer in the case of less strong perturbations where the interaction takes place practically only between the states of two energy levels, and holds also in the case of rotational perturbations.

Since equation (9) contains  $J(J+1)$  only as a parameter, disregarding that  $J(J+1)$  admits only discrete values, we can consider the energy operator from the point of view of this equation as a function of a continuously variable parameter, and can apply the rule of Neumann and Wigner<sup>4</sup> according to which eigenvalues differing at some value of the parameter do neither coincide by a variation of the parameter, and consequently the energy curves do not cross each other. This is shown by Figure (1) where instead of the dotted crossing curves we have the full energy curves which do not cross in the function of  $J(J+1)$ . But while in this case we can apply this rule, it can in no way be applied to the potential curves of the molecule, since from the point of view of the energy operator containing also differential operator with respect to  $r$  the nuclear distance  $r$  cannot be regarded as a parameter. Also in the case of the mentioned example of the  $AgH$  molecule represented by figure (1), the unperturbed levels of the  $^1\Sigma_a$  state begin lower and tend to a higher atomic term combination, than the levels of the  $^1\Sigma_b$  state, — as it can be concluded from the far smaller values of the constants  $B$  and  $\omega_e$  of the  $^1\Sigma_b$  state—, the potential curves which characterise always the unperturbed electronic states do not obey a non-crossing rule.<sup>2</sup>

The effect of the neglected term (7) is the coupling of states with different  $\Omega$ , owing to which the wave functions of the energy states will be generally of the form  $\Psi = \sum c_{\Omega} \Psi_{\Omega}$  where  $\Psi_{\Omega}$  is a function factorisable according to (8), its first factor being in general already a linear combination of the eigenfunctions of equation (9). The energy values as eigenvalues of the operator  $H_{\Omega} + H_{L,M}$  can also now be given in function of  $J(J+1)$ , but the former relation between  $B_J$  and the mean value of  $\frac{1}{r^2}$  has only an approximate validity. The value of  $B_J$  slightly depends from  $J$  also through  $H_{L,M}$  and is not rigorously proportional with the mean value of  $\frac{1}{r^2}$ . But from considerations concerning the orders of magnitude it can be concluded that the approximation is a rather good one, whereas the investigation of the variation of the  $B_J$  values gives in any case a very sensible method to the experimental detection of perturbations also in the case of rotational perturbations.<sup>5</sup>

<sup>4</sup> J. v. Neumann and E. Wigner, Phys. Zeitschr., 30, 467, 1929.

<sup>5</sup> L. Gerő, Z. f. Phys., 93, 669, 1935.

In calculations concerning molecular fine structure as for instance the rotational distortion of spin multiplets, the expression of the mean value of  $\frac{1}{r^2}$  often occurs. In the case of negligible coupling between rotation and electronic motion this would be rigorously identical with the empirically determinable value of  $B_J$ , but it can always be determined approximately as a corresponding average value from the constants of the component levels. In calculations with respect to higher  $J$  values, if this means a difference, rather this  $B_J$  value should be taken into account instead of the constant  $B$  of expression (4).

*Institute of Experimental Physics  
Hungarian University for Technical  
and Economic Sciences, Budapest.*

# ON THE FINE STRUCTURE OF ${}^4\Sigma$ STATES OF DIATOMIC MOLECULES

A. BUDÓ AND I. KOVÁCS.

DEPARTMENT OF THEORETICAL PHYSICS, UNIVERSITY OF BUDAPEST, HUNGARY  
(RECEIVED 10. XII. 1947)

The influence of the spin-orbit coupling on the multiplet structure of the  ${}^4\Sigma$  states is investigated. This coupling gives for the four energy levels expressions of the same form as that arise from two other causes usually accepted, namely, spin-spin interaction and coupling between the angular momentum  $K$  and the total spin  $S$  of the molecule.

The multiplet structure of  $\Sigma$  states of diatomic molecules can be ascribed partly to the spin-spin interaction of the uncompensated electrons,<sup>1</sup> partly to the cosine coupling between the angular momentum vector  $\vec{K}$  and the spin vector  $\vec{S}$ .<sup>2</sup> These assumptions lead for the four energy levels  $F_i(K)$  of a  ${}^4\Sigma$  state, in first approximation, to the following expressions<sup>3</sup>:

$$F_i(K) = BK(K+1) + f_i(K) \quad (1)$$

where

$$\begin{aligned} f_1(K) &= -\frac{3}{2} \varepsilon \left(1 - \frac{3}{2K+3}\right) + 3\gamma K, \\ f_2(K) &= \frac{3}{2} \varepsilon \left(1 + \frac{3}{2K+3}\right) + \gamma(K-3), \\ f_3(K) &= \frac{3}{2} \varepsilon \left(1 - \frac{3}{2K-1}\right) - \gamma(K+4), \\ f_4(K) &= -\frac{3}{2} \varepsilon \left(1 + \frac{3}{2K-1}\right) - 3\gamma(K+1). \end{aligned} \quad (2)$$

(The indices 1, ..., 4 refer, according to the usual notation, to the states  $J = K + \frac{3}{2}$ , ...,  $J = K - \frac{3}{2}$ ; the constants  $\varepsilon$  and  $\gamma$  measure the spin-spin and  $(\vec{K}, \vec{S})$  interactions respectively.) These formulae have been

<sup>1</sup> H. A. Kramers, Zeits. f. Phys. 53, 422, (1929).

<sup>2</sup> J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 33, 467, (1929).

<sup>3</sup> A. Budó, Zeits. f. Phys. 105, 73, (1937).

confirmed by the analysis of the  ${}^4\Sigma - {}^4\Pi$  bands of the  $0_2^+$  molecule.<sup>4</sup>

Besides the two interactions mentioned above, one may expect also a splitting of a  ${}^4\Sigma$  state by the spin-orbit coupling  $\Sigma a_i (\overline{l_i s_i})$ , because this coupling involves an influence of other molecular states ( ${}^4\Pi, {}^4\Sigma', {}^2\Pi, {}^2\Sigma$  states) on the  ${}^4\Sigma$  state.<sup>5</sup> When we consider first the influence of a single  ${}^4\Pi$  state, the splitting (due to this effect) of the  ${}^4\Sigma$  state in question can be calculated easily on the ground of the theory of  $A$ -type doubling in  $\Pi^4$  states.<sup>6</sup> According to this theory, the interactions between the  ${}^4\Sigma$  and  ${}^4\Pi$  levels are represented by two matrices (obtained by starting from Hund's case  $a$ ), the one of which being

$$\begin{array}{l}
 {}^4\Pi_{1/2} \\
 {}^4\Pi_{3/2} \\
 {}^2\Pi_{1/2} \\
 {}^2\Pi_{3/2} \\
 {}^4\Sigma_{1/2} \\
 {}^4\Sigma_{3/2}
 \end{array}
 \left| \begin{array}{ccccccc}
 B(x - \frac{19}{4}) + \frac{3}{2}A & B\sqrt{3(x - \frac{15}{4})} & 0 & 0 & \eta\sqrt{x - \frac{15}{4}} & 0 \\
 B\sqrt{3(x - \frac{15}{4})} & B(x + \frac{5}{4}) + \frac{1}{2}A & 2B\sqrt{x - \frac{3}{4}} & 0 & \sqrt{3}\zeta & \eta\sqrt{x - \frac{3}{4}} \\
 0 & 2B\sqrt{x - \frac{3}{4}} & B(x + \frac{13}{4}) - \frac{1}{2}A & B\sqrt{3(x + \frac{1}{4})} & 0 & 2\zeta + (-1)^x\eta\sqrt{x + \frac{1}{4}} \\
 0 & 0 & B\sqrt{3(x + \frac{1}{4})} & B(x + \frac{5}{4}) - \frac{3}{2}A & (-1)^x\eta\sqrt{x - \frac{3}{4}} & (-1)^x\sqrt{3}\zeta \\
 \eta\sqrt{x - \frac{15}{4}} & \sqrt{3}\zeta & 0 & (-1)^x\eta\sqrt{x - \frac{3}{4}} & \nu + B'(x - \frac{3}{4}) & B'\sqrt{3(x - \frac{3}{4})} \\
 0 & \eta\sqrt{x - \frac{3}{4}} & 2\zeta + (-1)^x\eta\sqrt{x + \frac{1}{4}} & (-1)^x\sqrt{3}\zeta & B'\sqrt{3(x - \frac{3}{4})} & \nu + B'[x + \frac{13}{4} + \epsilon \\
 & & & & & + (-1)^x(2J + 1)]
 \end{array} \right| \quad (3)$$

Here is  $x = J(J + 1)$ ,  $\nu$  the energy difference between the  ${}^4\Pi$  and  ${}^4\Sigma$  states, and the constants  $\eta$  and  $\zeta$  have the meaning

$$\begin{aligned}
 \eta &= 2(BL_y)({}^4\Pi; {}^4\Sigma) ; \zeta = \xi + \eta ; \\
 \xi &= \frac{1}{3}(a_1 l_{1y} + a_2 l_{2y} + a_3 l_{3y})({}^4\Pi; {}^4\Sigma).
 \end{aligned}$$

The other matrix differs from (3) only that it has  $-(-1)^x$  instead of  $(-1)^x$ . [ $(-1)^x = \pm 1$  for  $\Sigma^+$  and  $\Sigma^-$  states respectively.]

To obtain the energy levels of the  ${}^4\Sigma$  state we diagonalize first the part of the above matrices referring to  ${}^4\Sigma$  [so we get the levels of  ${}^4\Sigma$  belonging to Hund's case  $b$ ], then, to the transformed matrices, we apply the perturbation theory. The first approximation gives for the  ${}^4\Sigma$  levels expressions of the same form as (1) and (2) where now  $B = B' -$

<sup>4</sup> T. E. Nevin, Phil. Trans. Roy Soc. London, A. 237, 471, (1938).

<sup>5</sup> For the analogous problem of  ${}^3\Sigma$  states see M. H. Hebb, Phys. Rev. 49, 610, (1936). We use here the spin-orbit coupling the more general expression  $\Sigma a_i (\overline{l_i s_i})$ , instead of  $A(\overline{L S})$ .

<sup>6</sup> A. Budó and I. Kovács, Physik. Zeitschr. 45, 122, (1944).

$\frac{2|\eta|^2}{\nu}$  and the constants  $\varepsilon'$ ,  $\gamma'$  (playing the rôle of  $\varepsilon$ ,  $\gamma$ ) are

$$\varepsilon' = \frac{|\xi|^2}{\nu}, \quad \gamma' = \frac{\xi^* \eta + \xi \eta^*}{\nu}$$

When we take into account the influence of the remaining  ${}^4\Pi$  states and, by similar calculations, the influence of the  ${}^2\Pi$ ,  ${}^2\Sigma$  and  ${}^4\Sigma'$  states, we find finally the remarkable result that in first approximation the spin-orbit coupling yields for the  ${}^4\Sigma$  levels expressions of exactly the same form as (1) and (2).<sup>5</sup> With other words, the fine structure of  ${}^4\Sigma$  states, caused by the simultaneous effect of all the three interactions (spin-spin,  $(\vec{K}, \vec{S})$  and spin-orbit), is given by formulae (1) and (2), where the constants  $\varepsilon$  and  $\gamma$  include several constants of different meaning, due to the different causes of the fine structure.



## THE PROPERTIES OF PHOTONS AND DE BROGLIE WAVES.

BY A. KOMJÁTHY IN BUDAPEST.

Our aim is to give a new demonstration of the properties of photons and De Broglie waves.

We start from the following fundamental relation of the special relativity theory:

$$|p|^2 - \frac{E^2}{c^2} + m_0^2 c^2 = 0 \quad (1)$$

where  $|p|$  is the absolute value of the momentum of the particle,  $E$  and  $m$  being the energy resp. the rest-mass of it.  $c$  is the velocity of light.

Following the usual method of the wave mechanics we form an operator putting in 1. for  $p_x, p_y, p_z$  resp.  $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$ . We obtain so the following operator:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \Delta - \frac{E^2}{c^2} + m_0^2 c^2 \quad (2)$$

where  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  represents the usual Laplace operator.

We will define the photon by the following three postulates:

- a) it must fulfil the exigencies of the special relativity theory
- b) its rest-mass is zero
- c) its De Broglie wave must fulfil the usual equation of the electromagnetic waves.

In 2. putting  $m_0 = 0$  we obtain the following operator for the photon:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \Delta - \frac{E^2}{c^2}$$

Let us apply it to the function  $\Psi(x, y, z, t) = \varphi(t) \Phi(x, y, z)$ , so we obtain the following differential equation for  $\Phi$ :

$$\Delta \Phi + \frac{4\pi^2 E^2}{h^2 c^2} \Phi = 0 \quad (3)$$

Let  $\varphi$  be a solution of 3. According to c)  $\Psi$  must fulfil the relativistically invariant wave equation:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = c^2 \Delta \Psi \quad (4)$$

According to the relations  $\Psi = \varphi \Phi$  and  $\Delta \Psi = \varphi \Delta \Phi = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2 c^2} \varphi \Phi$  we obtain for  $\varphi$ :

$$\frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \frac{4\pi^2 E^2}{h^2} \varphi = 0 \quad (5)$$

whose solution is  $\varphi = e^{\frac{2\pi i E t}{h}}$ .  $\tau$  being a time-period it must fulfil the following relation:

$$\frac{2\pi E \tau}{h} = 2\pi$$

that is:

$$\frac{E \tau}{h} = 1$$

We obtain from that the following formula  $E = \frac{h}{\tau} = h\nu$ , which is the fundamental relation of a photon, having the energy  $E$  and the frequency  $\nu$ .

Let us define the De Broglie wave by the following three postulates:

a')  $m_0 \neq 0$

b') the particle must fulfil the exigencies of the special relativity theory

c') its De Broglie wave must satisfy the wave equation of the optics 6., the phase speed  $u$  being indefinite for the present:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = u^2 \Delta \Psi \quad (6)$$

If in 2. we put  $m_0 \neq 0$  with the help of 1. the operator takes the form

$$\Delta + \frac{4\pi^2}{h^2} \left( \frac{E^2}{c^2} - m_0^2 c^2 \right) = \Delta + \frac{4\pi^2}{h^2} |p|^2 \quad (7)$$

Let us apply 7. to the function  $\Psi(x, y, z, t) = \varphi(t) \Phi(x, y, z)$  so we obtain the following differential equation for  $\Phi$  :

$$\Delta \Phi + \frac{4\pi^2}{h^2} |p|^2 \Phi = 0 \quad (8)$$

Let  $\Phi$  be a solution of 8. According to c')  $\Psi$  must fulfil the equation 6.

With regard to the relations  $\Psi = \varphi \Phi$  and  $\Delta \Psi = -\frac{4\pi^2}{h^2} |p|^2 \Psi$  we obtain for  $\varphi$  with the help of 6. the following differential equation:

$$\frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} u^2 |p|^2 \varphi = 0 \quad (9)$$

whose solution is  $\varphi = e^{\frac{2\pi i}{h} u |p| t}$ .  $\tau$  being a time-period it must fulfil the following relation:  $\frac{2\pi u \tau |p|}{h} = 2\pi$

that is: 
$$\frac{u \tau |p|}{h} = 1 \quad (10)$$

The wave length being defined as the product of phase speed and time-period, we get from 10.

$$\lambda = \frac{h}{|p|} = \frac{h}{\sqrt{E^2/c^2 - m_0^2 c^2}} \quad (11)$$

In 11. putting for  $E$  the expression  $\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$  we obtain

$$\lambda = \frac{h \sqrt{1 - v^2/c^2}}{m_0 v} \quad (12)$$

Supposing  $v \ll c$  we get the famous De Broglie relation

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}$$

Our demonstration gives — logically — the wave length of De Broglie wave, the wave length being the only physically measurable quantity apart from the case of the light.

For the determination of the phase speed  $u$  we need besides the three foregoing postulates a new hypothesis. The following seems to be the most natural: the velocity of the particle is identical with the group speed of the De Broglie wave of the particle, all the more, because in the optics the group speed is regarded as representing the speed of the energy of radiation, and in the case of De Broglie waves the energy of the wave is to be found always at the same place, where the moving particle is.

The definition of the group speed is the following:

$$u - \lambda \frac{d u}{d \lambda} = u^* \quad (13)$$

$u$  representing the phase speed,  $u^*$  and  $\lambda$  being resp. the group speed and the wave length.

Let us take  $v$  from 12. We get

$$v = \frac{h c}{\sqrt{m_0^2 c^2 \lambda^2 + h^2}}$$

Supposing  $v = u^*$  we obtain from 13. the following differential equation:

$$u - \lambda \frac{d u}{d \lambda} - \frac{h c}{\sqrt{m_0^2 c^2 \lambda^2 + h^2}} = 0 \quad (14)$$

whose solution is

$$u = \frac{c^2}{v} \quad (15)$$

$c$  representing the velocity of light,  $v$  being the velocity of the particle.

Multiplying both sides of 15. with  $1/\lambda$  we get:

$$\frac{u}{\lambda} = v = \frac{c^2}{\lambda v} \quad (16)$$

Regarding 12. we get:

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = h v \quad (17)$$

According to the special relativity theory we have  $\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = E = m c^2$  where  $m$  represents the mass of the particle moving with the velocity  $v$ . Regarding 17. we obtain the following relation:

$$E = m c^2 = h \nu$$

postulated by De Broglie as his starting hypothesis.

Let us take  $e^{\frac{2\pi i}{h} u|p|t}$   $\Phi$  as the solution of 6. We get for  $\Phi$ :

$$\Delta \Phi + \frac{4\pi^2}{h^2} |p|^2 \Phi = 0 \quad (18)$$

Regarding 11. and 12., 18. appears as follows:

$$\Delta \Phi + \frac{4\pi^2 m_0^2 v^2}{h^2 (1 - v^2/c^2)} \Phi = 0$$

Supposing  $v \ll c$  we obtain:

$$\Delta \Phi + \frac{4\pi^2 m_0^2 v^2}{h^2} \Phi = 0$$

or in other form

$$\Delta \Phi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E' - V) \Phi = 0$$

which is Schrödinger's equation.

Budapest, 10. V. 1946.

## ON KRONIG'S THEORY OF RELAXATION AND ITS APPLICATION TO THE CASE OF POLAR LIQUIDS.

A. BUDÓ

(RECEIVED 17. XII. 1946)

On the basis of Kronig's theory of relaxation the question is investigated, under which conditions there occurs only one relaxation time and under which conditions several ones. The obtained formulae lead directly, by application of some laws of the Brownian movement, to the result of Debye's theory and of its generalisations due to Perrin and Budó, respectively.

Kronig's theory of relaxation<sup>1</sup> may be outlined as follows. Let a system consisting of  $N$  particles (molecules) be in statistical equilibrium configuration, determined by Boltzmann's distribution law. If the numbers  $N_l$  of particles having the energies  $W_l$  ( $l = 1, 2, \dots, N$ ) are changed, caused by a perturbation  $F$  (e. g. by an electric or magnetic field), and if  $A_{lm}$  denotes the probability of transition between the states  $l$  and  $m$  per unite time, then

$$\frac{d N_l}{dt} = \sum_{m \neq l} \left( N_m A_{ml} - N_l A_{lm} \right) \quad (l = 1, 2, \dots, N) .$$

Using the fact that  $F$  is small in the practically important cases and that in the case of equilibrium

$$N_l^0 A_{lm}^0 = N_m^0 A_{ml}^0 , \quad (1)$$

Kronig has obtained for the deviations  $n_l = N_l - N_l^0$  the following system of differential equations

$$\frac{dn_l}{dt} = \sum_{m \neq l} \left[ n_m A_{ml}^0 - n_l A_{lm}^0 - N_m^0 A_{ml}^0 \left( \frac{\partial}{\partial F} \frac{W_l - W_m}{k T} \right)_0 F \right] \quad (2)$$

$$(l = 1, 2, \dots, N) ,$$

where the indices 0 relate to the case  $F = 0$  and it is  $n_1 + n_2 + \dots + n_N = 0$ .

<sup>1</sup> R. de L. Kronig, Physik. Zeitschr. 39, 823, 1938.

The homogenous equations obtained from (2) by substituting  $F = 0$ , must inform about the dependence of the  $n_i$  upon the time if the perturbation were suddenly removed. In the most simple case of only two states we have the solution (the time measured from the removal of  $F$ )

$$n_1 = -n_2 = n_1^0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \left( \text{with } \frac{1}{\tau} = A_{21}^0 + A_{12}^0 \right)$$

which shows the meaning of the relaxation time  $\tau$ . Kronig did not consider further consequences of the equations (2); this will be given below.

The substitution of the expressions  $n_l = a_l e^{-\lambda t}$  ( $l = 1, 2, \dots, N$ ) in the homogenous equations belonging to (2) leads to the characteristic equation for  $\lambda$

$$\Phi(\lambda) \equiv \begin{vmatrix} -\sum_{m \neq 1} A_{1m}^0 + \lambda & \dots & A_{N1}^0 \\ \vdots & & \vdots \\ A_{1N}^0 & \dots & -\sum_{m \neq N} A_{Nm}^0 + \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

Considering the dependence of the  $n_i$  upon the time, it is important to note that the roots of (3) are real and positive, apart from the root  $\lambda = 0$ .<sup>2</sup> Namely, if we multiply the 1<sup>st</sup>, ...,  $N^{\text{th}}$  column of the determinant respectively with  $N_1^0, \dots, N_N^0$ , then it becomes symmetrical because of (1), and in the diagonal elements the coefficients of  $\lambda$  are  $N_1, \dots, N_N$ . To this case one can apply a well-known algebraic theorem<sup>3</sup> according to which the roots are real. Furthermore, expanding  $\Phi(\lambda)$  in powers of  $\lambda$ , one can prove that in the equation  $\frac{\Phi(\lambda)}{\lambda} = 0$   $N - 1$  changes of sign occur<sup>4</sup> and so all the  $N - 1$  roots are positive. Therefore the reciprocals of all the roots can be regarded as relaxation times.

Thus the general solution of the homogenous equations, i. e. the solution which can be adapted to any kind of initial values of  $n_1, \dots, n_N$  (these fulfilling only the condition  $n_1 + \dots + n_N = 0$ ), contains  $N - 1$  relaxa-

<sup>2</sup> We suppose that the root  $\lambda = 0$  be simple; otherwise, as one could prove, the elements  $A_{lm}^0$  of at least one row of (3) must vanish; then the  $A_{ml}^0$  vanish likewise and so we should consider by (2) less than  $N$  states.

<sup>3</sup> See e. g. O. Perron, Algebra II., 1927, p. 14.

<sup>4</sup> The coefficient of  $\lambda^{N-1-k}$  in this equation is the sum of the principal minors with  $k$  rows of the determinant  $\Phi(0)$ . It may be proved by total induction that the sign of these minors is equal to  $(-1)^k$ .

tion times (more correctly: at most  $N - 1$  different relaxation times).<sup>5</sup> But because of the physical meaning of the  $n_l$ 's it is permissible to consider only that initial values  $n_1^0, \dots, n_N^0$  which are determined by assuming that the system is, at the moment  $t = 0$  when  $F$  is removed, in the equilibrium distribution belonging to a constant perturbation  $F$ . Then,  $F$  being small by supposition,

$$n_l = N_l - N_l^0 = N' \begin{pmatrix} -\frac{W_l}{kT} & -\frac{W_l^0}{kT} \\ e & e \\ \sum e & \sum e \end{pmatrix} = N' \frac{\partial}{\partial F} \begin{pmatrix} -\frac{W_l}{kT} \\ e \\ \sum e \end{pmatrix} F.$$

The evaluation gives

$$n_l^0 = -\frac{N_l^0}{kT} (w_l - \bar{w}) F \quad (l = 1, 2, \dots, N), \quad (4)$$

where  $w_l$  means the increase of the energy of the  $l^{\text{th}}$  state in the field  $F = 1$  and  $\bar{w}$  is the average value of the  $w_i$ , i. e.

$$w_l = \left( \frac{\partial W_l}{\partial F} \right)_0, \quad \bar{w} = \frac{\sum N_i^0 w_i}{N'}. \quad (5)$$

We may now seek, when is the behaviour of the system described with the aid of only one relaxation time. Substituting the expressions

$$n_l = -\frac{N_l^0}{kT} (w_l - \bar{w}) F e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (l = 1, 2, \dots, N) \quad (6)$$

in the homogenous equations belonging to (2), and taking (1) into account, we obtain

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\sum A_{lm}^0 (w_l - w_m)}{w_l - \bar{w}} \quad (l = 1, 2, \dots, N). \quad (7)$$

The nominator is because of the definition of the  $A_{lm}^0$  the mean decrease

<sup>5</sup> The particular solution belonging to the root  $\lambda = 0$  is, because of  $n_1 + \dots + n_N = 0$ , trivial.



of  $w$  (we shall note it with  $\overline{\Delta w_l}$ ) defined above (per unite time). Therefore: when the quotients  $\frac{\Delta w_l}{w_l - \bar{w}}$  have for all  $l$  the same value, we may say  $\frac{\overline{\Delta w}}{w - \bar{w}}$ , then the solution of the homogenous problem is given by (6) and the relaxation time is

$$\tau = \frac{w - \bar{w}}{\overline{\Delta w}} . \quad (8)$$

When the condition just mentioned is satisfied, the solution of the original nonhomogenous problem in the case of the most interesting periodic field  $F_0 e^{i\omega t}$  is seen to be (apart from a term decreasing exponentially in time):

$$n_l = - \frac{N_l^0 (w_l - \bar{w})}{kT} \cdot \frac{F_0 e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau} \quad (l = 1, 2, \dots, N) . \quad (9)$$

It is easily seen that the obtained results can be generalized as follows: When the quantities  $w_l - \bar{w}$  calculated for the given problem can be written in the form

$$w_l - \bar{w} = v_l^{(1)} + v_l^{(2)} + \dots + v_l^{(r)} \quad (l = 1, 2, \dots, N) \quad (10)$$

with  $r$  (but not less) linearly independent systems  $v_l^{(1)}, \dots, v_l^{(r)}$  ( $l = 1, 2, \dots, N$ ) of the kind that the condition mentioned after (7) is fulfilled for all  $v_i^{(i)}$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ), then one obtains  $r$  different relaxation times

$$\tau_1 = \frac{v^{(1)}}{\overline{\Delta v^{(1)}}}, \dots, \tau_r = \frac{v^{(r)}}{\overline{\Delta v^{(r)}}} \quad (11)$$

and the solution is in the case of a field  $F_0 e^{i\omega t}$  (apart from terms decreasing exponentially in the time)

$$n_l = - \frac{N_l^0}{kT} \left[ \frac{v_l^{(1)}}{1 + i\omega\tau_1} + \dots + \frac{v_l^{(r)}}{1 + i\omega\tau_r} \right] F_0 e^{i\omega t} \quad (l = 1, 2, \dots, N) . \quad (12)$$

The obtained results will be applied in the following to the dielectric relaxation in polar liquids. The mean dipole moment  $\bar{m}$  due to the orienta-

tion of a molecule having the permanent moment  $\mu$  is given in a field  $F^0 e^{i\omega t}$  according to Debye's well known theory<sup>6</sup> by the expression

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \frac{F_0 e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau} \tag{13}$$

with the relaxation time  $\tau = \frac{\rho}{2kT}$ , where  $\rho$  is the coefficient of friction for the rotation. Debye's original theory regards the molecule as a rigid spherical body. It has been generalized from the point of view of the form and structure of the single molecule in two lines: one of these generalizations, due to Perrin<sup>7</sup>, uses as model for the molecule the ellipsoid; the other, given by Budó,<sup>8</sup> takes into account molecules which have free

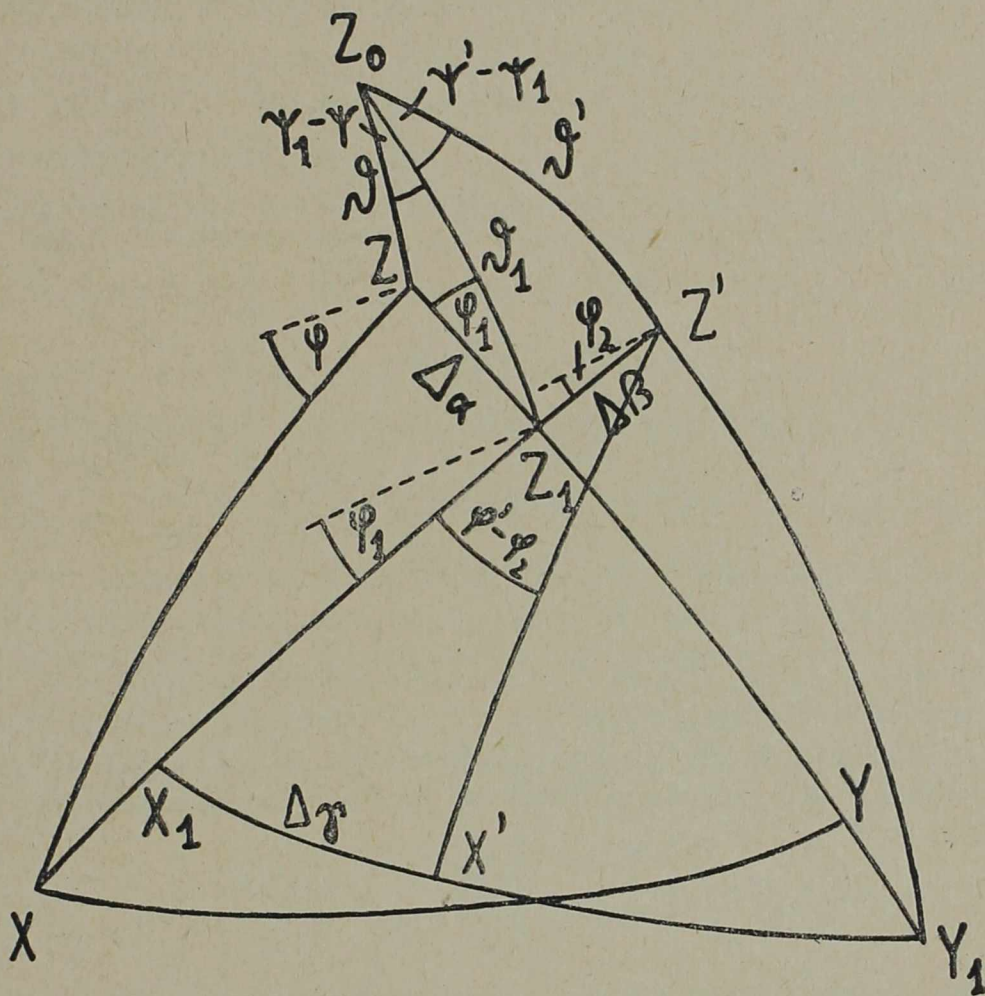


Fig. 1.

<sup>6</sup> P. Debye, Polar Molecules, Chap. V.  
<sup>7</sup> F. Perrin, Journ. Phys. (7) 5, 497, 1934.  
<sup>8</sup> A. Budó, Physik. Zeitschr. 39, 706, 1938.

rotating groups. We shall show that the results of these theories follow directly from our formulae, if one makes use of some familiar laws of the Brownian movement.

We shall begin directly with the ellipsoid model. Let  $X, Y, Z$  be a set of axes which lie fixed respectively in the directions of the half principal axes  $a, b, c$  of the ellipsoid. The position of the axes  $X, Y, Z$  relative to the set of axes  $X_0, Y_0, Z_0$  fixed in space can be specified by the Eulerian angles  $\vartheta, \psi, \varphi$  where  $\vartheta$  is the angle between the  $Z$  and  $Z_0$  axes, while  $\psi, \varphi$  are respectively the angles between the nodal line and the  $X_0$  and  $X$  axes. If we suppose the field in the  $Z_0$  direction and if  $\mu_a, \mu_b, \mu_c$  denote respectively the components of the dipole moment  $\mu$  referring to the axes  $X, Y, Z$ , then the potential energy of  $\mu$  in the field  $F$  is:  $-F \mu \cos(\mu, F) = -F(\mu_a \sin \vartheta \sin \varphi + \mu_b \sin \vartheta \cos \varphi - \mu_c \cos \vartheta)$  (see fig. 1.) and hence, according to (5)

$$w_{\vartheta \varphi} = \mu_a \sin \vartheta \sin \varphi + \mu_b \sin \vartheta \cos \varphi - \mu_c \cos \vartheta, \quad \bar{w} = 0. \quad (14)$$

Furthermore, expanding  $w_{\vartheta \varphi} - w_{\vartheta' \varphi'}$  in powers of  $\vartheta' - \vartheta = \Delta \vartheta$  and  $\varphi' - \varphi = \Delta \varphi$  (up to and including the second order terms), we obtain

$$\begin{aligned} \overline{\Delta w_{\vartheta \varphi}} = & -\mu_a \left[ \cos \vartheta \sin \varphi \overline{\Delta \vartheta} + \sin \vartheta \cos \varphi \overline{\Delta \varphi} - \frac{1}{2} \sin \vartheta \sin \varphi (\overline{\Delta \vartheta^2} + \right. \\ & \left. + \overline{\Delta \varphi^2}) + \cos \vartheta \cos \varphi \overline{\Delta \vartheta \Delta \varphi} - \right. \\ & -\mu_b \left[ \cos \vartheta \cos \varphi \overline{\Delta \vartheta} - \sin \vartheta \sin \varphi \overline{\Delta \varphi} - \frac{1}{2} \sin \vartheta \cos \varphi (\overline{\Delta \vartheta^2} + \right. \\ & \left. + \overline{\Delta \varphi^2}) - \cos \vartheta \sin \varphi \overline{\Delta \vartheta \Delta \varphi} - \right. \\ & \left. -\mu_c \left[ \sin \vartheta \overline{\Delta \vartheta} + \frac{1}{2} \cos \vartheta \overline{\Delta \vartheta^2} \right] \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

The average values  $\overline{\Delta \vartheta}$  etc. can be expressed by the averages of the squares of the rotational angles  $\Delta \alpha, \Delta \beta, \Delta \gamma$  referring respectively to the rotations about the  $X, Y, Z$  axes. These averages (per unit time) are, according to the generalized theory of the Brownian movement due to Perrin,<sup>7</sup>

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Delta \alpha^2} = \frac{2kT}{\rho_a}, \quad \overline{\Delta \beta^2} = \frac{2kT}{\rho_b}, \quad \overline{\Delta \gamma^2} = \frac{2kT}{\rho_c}, \\ \text{while } \overline{\Delta \alpha} = \overline{\Delta \beta} = \overline{\Delta \gamma} = \overline{\Delta \alpha \Delta \beta} = \overline{\Delta \beta \Delta \gamma} = \overline{\Delta \gamma \Delta \alpha} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Here  $\rho_a, \rho_b, \rho_c$  are respectively the coefficients of friction belonging to the rotations about the  $X, Y, Z$  axes. In order to express  $\Delta \vartheta$  and  $\Delta \varphi$  by

$\Delta\alpha, \Delta\beta, \dots, \Delta\gamma^2$  let us transport the ellipsoid from the initial position described by  $\vartheta, \psi, \varphi$  into another position  $(\vartheta', \psi', \varphi')$  with the following three rotations (see fig. 1.) 1. Rotation  $\Delta\alpha$  about the  $X$  axis, then the set of axes  $X, Y, Z$  goes over to the set  $X, Y_1, Z_1$  the position of which should be specified by  $\vartheta_1, \psi_1, \varphi_1$  (shortly:  $XYZ \rightarrow XY_1Z_1 (\vartheta_1 \psi_1 \varphi_1)$ ). 2. Rotation  $\Delta\beta$  about the  $Y_1$  axis, then  $XY_1Z_1 \rightarrow X_1Y_1Z'$  ( $\vartheta' \psi' \varphi_2$ ). 3. Rotation  $\Delta\gamma$  about the  $Z'$  axis, then  $X_1Y_1Z' \rightarrow X'Y'Z'$  ( $\delta' \psi' \varphi'$ ). In order to evaluate  $\Delta\vartheta$  we use the relations obtained from the spherical triangles  $Z_0Z_1Z'$  and  $Z_0ZZ_1$ :

$$\cos \vartheta' = \cos \vartheta_1 \cos \Delta\beta + \sin \vartheta_1 \sin \Delta\beta \cos \left( \frac{\pi}{2} - \varphi_1 \right), \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \cos \vartheta_1 &= \cos \vartheta \cos \Delta\alpha + \sin \vartheta \sin \Delta\alpha \cos (\pi - \varphi), \\ \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1 &= \sin \vartheta \sin (\pi - \varphi). \end{aligned} \quad (18)$$

Substitution of (18) in (17) gives

$$\begin{aligned} \cos \vartheta' &= \cos \vartheta \cos \Delta\alpha \cos \Delta\beta - \sin \vartheta \cos \varphi \sin \Delta\alpha \cos \Delta\beta + \\ &+ \sin \vartheta \sin \varphi \sin \Delta\beta. \end{aligned} \quad (19)$$

From this we may express  $\cos \vartheta'$  as a power series in  $\Delta\alpha$  and  $\Delta\beta$  up to and including the second order terms. On the other hand, if we substitute the expression  $\Delta\vartheta = a_1 \Delta\alpha + a_2 \Delta\beta + \dots + a_5 \Delta\beta^2$  in  $\cos \vartheta' = \cos (\vartheta + \Delta\vartheta) = \cos \vartheta - \sin \vartheta \Delta\vartheta - \frac{1}{2} \cos \Delta\vartheta^2$ , then we obtain for  $\cos \vartheta'$  another power series in  $\Delta\alpha, \Delta\beta$ . The comparison of the two series gives us the values of  $a_1, \dots, a_5$ . We find so for  $\Delta\varphi$  and likewise, after rather long calculations, for  $\Delta\varphi$  the results

$$\left. \begin{aligned} \Delta\vartheta &= \cos \varphi \Delta\alpha - \sin \varphi \Delta\beta + \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \vartheta (\sin^2 \varphi \Delta\alpha^2 + \cos^2 \varphi \Delta\beta^2) + \\ &+ \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \cos \varphi \Delta\alpha \Delta\beta, \\ \Delta\varphi &= \Delta\gamma - \operatorname{ctg} \vartheta (\sin \varphi \Delta\alpha + \cos \varphi \Delta\beta) + \\ &+ \frac{1}{2} (1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \vartheta) \sin \varphi \cos \varphi (\Delta\alpha^2 - \Delta\beta^2) + \\ &+ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} (\cos^2 \varphi - \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi) \Delta\alpha \Delta\beta. \end{aligned} \right\} (20)$$

With these values and by (16) the averages occurring in (15) become

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Delta \vartheta} &= k T \operatorname{ctg} \vartheta \left( \frac{\sin^2 \varphi}{\rho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\rho_b} \right), \\ \overline{\Delta \varphi} &= k T (1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \vartheta) \sin \varphi \cos \varphi \left( \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_b} \right), \\ \overline{\Delta \vartheta^2} &= 2 k T \left( \frac{\cos^2 \varphi}{\rho_a} + \frac{\sin^2 \varphi}{\rho_b} \right), \\ \overline{\Delta \varphi^2} &= 2 k T \left[ \frac{1}{\rho_c} + \operatorname{ctg}^2 \vartheta \left( \frac{\sin^2 \varphi}{\rho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\rho_b} \right) \right], \\ \overline{\Delta \vartheta \Delta \varphi} &= 2 k T \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \cos \varphi \left( \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_a} \right), \end{aligned} \right\} (21)$$

and with these (15) reduces to the form

$$\begin{aligned} \overline{\Delta w_{\vartheta \varphi}} &= k T \left[ \mu_a \left( \frac{1}{\rho_b} + \frac{1}{\rho_c} \right) \sin \vartheta \sin \varphi + \right. \\ &\left. + \mu_b \left( \frac{1}{\rho_c} + \frac{1}{\rho_a} \right) \sin \vartheta \cos \varphi - \mu_c \left( \frac{1}{\rho_a} + \frac{1}{\rho_b} \right) \cos \vartheta \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

If we compare this equation with (14) we see that the conditions mentioned after (10) are fulfilled for  $r = 3$  and so the three different relaxation times are given by

$$\frac{1}{\tau_a} = k T \left( \frac{1}{\rho_b} + \frac{1}{\rho_c} \right), \quad \frac{1}{\tau_b} = k T \left( \frac{1}{\rho_c} + \frac{1}{\rho_a} \right), \quad \frac{1}{\tau_c} = k T \left( \frac{1}{\rho_c} + \frac{1}{\rho_b} \right). \quad (23)$$

The mean dipole moment can be calculated on the basis of the definition

$$\bar{m} = \frac{\int (N_{\vartheta \varphi}^0 + n_{\vartheta \varphi}) \mu \cos(\mu, F) d \Omega}{\int (N_{\vartheta \varphi}^0 + n_{\vartheta \varphi}) d \Omega}$$

with the aid of (12), (10), (14) and with  $d \Omega = \sin \vartheta d \vartheta d \psi d \varphi$ ; we obtain

$$\bar{m} = \frac{F_0 e^{i \omega t}}{3 k T} \left[ \frac{\mu_a^2}{1 + i \omega \tau_a} + \frac{\mu_b^2}{1 + i \omega \tau_b} + \frac{\mu_c^2}{1 + i \omega \tau_c} \right], \quad (25)$$

in agreement with Perrin's result<sup>7</sup> which includes, of course, the result (13) of Debye's original theory in the case  $\rho_a = \rho_b = \rho_c$ .

As regards the other generalization, we consider here only the case in which the molecule consists of only two rotating polar groups and the form of the molecule can be regarded as symmetrical about the common rotational axis of the groups. This axis should be chosen as the  $Z$  axis. Let  $\mu_{c1}$  and  $\mu_a$  denote the components parallel and perpendicular to the  $Z$  axis, of the dipole moment of the group 1,  $\mu_{c2}$  and  $\mu'_a$  those of the group 2 and let  $\mu_{c1} + \mu_{c2} = \mu_c$ . Because of our assumption we can choose the direction of  $\mu_a$  as the  $X$  axis (i. e.  $\mu_b = 0$ ) and take  $\rho_a = \rho_b = \rho$ . The coefficient  $\rho$  refers, of course, to the molecule as a whole, while the coefficients of friction of the group 1 and 2 may be called  $\rho_c$  and  $\rho'_c$ . Besides the angles  $\vartheta$ ,  $\psi$ ,  $\varphi$  specifying the position of the group 1 we must introduce another angle  $\varphi'$  belonging to  $\mu'_a$  and defined similarly as  $\varphi$ . Then, of course, all the above formulae remain in force (with the simplifications  $\mu_b = 0$ ,  $\rho_a = \rho_b = \rho$ ), we must only complete them with terms belonging to the group 2. The terms which must be added respectively to the right hand side of the equations (14) and (15) are

$$\mu'_a \sin \vartheta \sin \varphi', \quad (26)$$

$$\begin{aligned} & - \mu'_a [\cos \vartheta \sin \varphi' \overline{\Delta \vartheta} + \sin \vartheta \cos \varphi' \overline{\Delta \varphi'} - \\ & - \frac{1}{2} \sin \vartheta \sin \varphi' (\overline{\Delta \vartheta^2} + \overline{\Delta \varphi'^2}) + \cos \vartheta \cos \varphi' \overline{\Delta \vartheta \Delta \varphi'} . \end{aligned} \quad (27)$$

The latter can be evaluated if one takes into account that the rotations  $\Delta \gamma'$  of the group 2 about the  $Z$  axis are entirely independent from those of the group 1 and so (16) can be completed with  $\overline{\Delta \gamma'^2} = \frac{2kT}{\rho'_c}$ ,  $\overline{\Delta \gamma'} = \overline{\Delta \alpha \Delta \gamma'} = \dots = \overline{\Delta \gamma \Delta \gamma'} = 0$ . It is to be seen that  $\overline{\Delta \varphi'}$  can be obtained from  $\overline{\Delta \varphi}$  given in (20) by substituting  $\Delta \gamma'$  instead of  $\Delta \gamma$  in it. Then the average values in (27) become (using also (21) with  $\rho_a = \rho_b = \rho$ )

$$\begin{aligned} \overline{\Delta \vartheta} &= \frac{kT}{\rho} \operatorname{ctg} \vartheta, \quad \overline{\Delta \varphi'} = 0, \quad \overline{\Delta \vartheta^2} = \frac{2kT}{\rho}, \\ \overline{\Delta \varphi'^2} &= 2kT \left( \frac{1}{\rho'_c} + \frac{\operatorname{ctg}^2 \vartheta}{\rho} \right), \quad \overline{\Delta \vartheta \Delta \varphi'} = 0 \end{aligned} \quad (28)$$

and with these one obtains for (27):

$$\mu'_a kT \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'_c} \right) \sin \vartheta \sin \varphi' .$$

A comparison with (26) gives us the third relaxation time  $\tau'_a$ , the first two being given by  $\tau_a$  and  $\tau_c$  in (23) for  $\varrho_a = \varrho_b = \varrho$ ; then

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{2kT}{\varrho}, \quad \frac{1}{\tau_a} = kT \left( \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_c} \right), \quad \frac{1}{\tau'_a} = kT \left( \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_c} \right) \quad (29)$$

and the mean moment (evaluated similarly as in (24), (25)) becomes

$$\bar{m} = \frac{F_0 e^{i\omega t}}{3kT} \left[ \frac{\mu_c^2}{1 + i\omega\tau_c} + \frac{\mu_a^2}{1 + \omega i\tau_a} + \frac{\mu_a'^2}{1 + i\omega\tau'_a} \right], \quad (30)$$

a result which agrees with them obtained in another way, cf. reference<sup>8</sup>.

*Institute of Physics,  
High School (Tanárképző Főiskola),  
Szeged.*

# SOME IMPROVEMENTS IN THE HOT-WIRE ANEMOMETRY

BY L. I. G. KOVÁSZNAY D. SC. (ENG.)

BUDAPEST.

## SUMMARY.

Dynamical characteristics of the hot wire are introduced into the theory taking into consideration the reaction of heating current fluctuation upon the hot wire caused even by the resistance fluctuation of the wire itself. Loss of sensitivity and variation of time constant depend on the design of heating circuit. Square current waves are applied to hot wire for the survey of compensation performance and measurement of time constant. Oscillograph records show a lack of form true response of compensated amplifiers used formerly. Author elaborated a compensated amplifier based upon a new working principle. The amplifier has two separate stages which are working parallelly, both of them satisfying simple requirement for frequency characteristics. The compensation is controlled by varying the amplification ratio of the two stages by means of a simple potentiometer.

## INTRODUCTION.

The hot wire anemometer is most likely the unique tool for recording the speed fluctuation and measuring of statistical quantities (root mean square, correlation coefficient etc.) in turbulent flow.

The hot wire anemometer consists of a fine platinum (Wollaston) wire heated electrically and exposed to an airstream. The wire loses heat by convection and consequently its temperature and therefore electrical resistance varies in the rhythm of airspeed, so the a. c. potential drop across the wire corresponds to the turbulent velocity fluctuation.

L. V. King (reference 1.) elaborated a theory on the forced convection of heat from thin wires and he proposed too the use of the heated wire as anemometer.

By the pick up of velocity fluctuation the thermal capacity of the wire, being small but not negligible, complicates the performance and the loss of response increases rapidly with frequency and wire diameter respectively.



H. L. Dryden calculated as first the thermal lag effect and its dependence on the geometrical and physical data. He suggested and later elaborated a method for the compensation of the distortion caused by the thermal lag. Turbulence investigations were initiated in Hungary at 1939 and the hot wire technique was introduced by the author during the war. The equipment carried-out by the author represents some improvement compared to H. L. Dryden's apparatus as for working principle as for technical lay-out.

Theoretical investigations have shown that some parasitic effects are not negligible as e. g. the changes of time constant caused by heating circuit reaction. The determination for time constant used up to date does not satisfy the requirements of accuracy. A perpetual survey of thermal lag compensation is suitable. Both problem may be solved by means of square form waves which are familiar in the wireless and television technique for testing of electrical fourpoles.

The theoretical and experimental work was carried out in the Institute for Aerodynamics of the University for Technical and Economic Sciences Budapest during the years 1940—42 and the author wishes to acknowledge the initiation and valuable assistance granted by Prof. E. Abody — Anderlik, director of the Institute for Aerodynamics.

Present paper is condensed from the inaugural dissertation of the author published in Hungarian in 1943 (reference 7.).

### 1. EQUATION OF STATE.

The rate of change of the energy accumulated in the mass of the wire is equal with the difference of the electrically introduced heat and the heat loss due to forced convection

$$\frac{dQ}{dt} = J^2 R - H \quad (1) \quad \text{where}$$

$Q$  heat contents of the wire

$t$  time

$J$  heating current

$R$  electrical resistance of the wire

$H$  heat loss due to forced convection according to the formulae of L. V. King (reference 1.)

$$H = l(\theta - \theta_0)(\beta \sqrt{v} - \gamma) \quad \text{where}$$

- $l$  length of the wire  
 $\theta$  temperature of the wire averaged over length  
 $\theta_0$  temperature of the airstream (room temperature)  
 $\beta$  and  $\gamma$  convection constants defined by L. V. King.

Using the wire as anemometer it is suitable to introduce new variables and constants more convenient for calibration purposes.

These are:

- $R_0$  resistance of the wire at temperature  $\theta_0$  (cold resistance)  
 $\alpha$  temperature coefficient of resistivity of the platinum; hence

$$R = R_0 [1 + \alpha (\theta - \theta_0)]$$

Equation (1) can be written for unit length and the heat contents expressed with temperature and thermal capacity. Using electrical units (1 Wattsec = 4.2 cal.)

$$4.2 m \sigma \frac{d\theta}{dt} = J^2 r_0 [1 - \alpha (\theta - \theta_0)] - (\theta - \theta_0) (\beta \sqrt{v} + \gamma) \quad (2)$$

where

- $m$  the mass of the wire per unit length  
 $\sigma$  specific heat of platinum  
 $r_0$  resistance of the wire per unit length at temperature  $\theta_0$

When the airspeed is given as a function of the time  $v = v(t)$ ; equation (2) gives the temperature  $\theta = \theta(t)$  likewise a function of the time. Introducing new variables and constants, equation (2) will take a more simple form. Let us denote

$$\frac{R - R_0}{R_0} = a \quad \text{resistance ratio.}$$

It is used in the computations in place of temperature, because it is a readily measurable quantity

- $y = \sqrt{v}$  used instead of airspeed  
 $q = J^2$  used instead of heating current

$$C = \frac{\beta}{\alpha r_0} \quad \text{and} \quad y_0 = \frac{\gamma}{\beta} \quad \text{are the modified convection constants}$$

$$n = \frac{4.2 m \sigma}{\alpha r_0} \quad \text{thermal lag constant.}$$

With the substitution of the above given quantities equation (2) becomes

$$n \frac{da}{dt} = q(1+a) - ac(y+y_0) \quad (3)$$

We also see from equation (3) that the hot wire used as anemometer is entirely characterised by only four independent constants. They vary with different power of the diameter and one of them ( $R_0$ ) is proportional to the wire length

$$R_0 \approx \frac{e}{d^2} \quad c \approx d^{2.5} \quad y_0 \approx d^{-0.5} \quad n \approx d^4$$

The knowledge of the convection constant  $c$  is not required for the measurement of velocity fluctuation. The thermal lag constant  $n$  is an individual value for each wire, independent from the heating conditions (Do not confound it with time constant  $M$  defined by H. L. Dryden, which does not characterise the wire but the heating conditions). See later equation (18).

Accurate measurements show L. V. King's formulae have a small scale effect, consequently the critical Reynolds number values of the cylinder mark the validity of the above obtained equations. The convection constants  $\beta$  and  $\gamma$  or  $c$  and  $y_0$  have discontinuous changes on the limits  $\frac{vd}{\nu} = 10$  and  $\frac{vd}{\nu} = 40$ . The air flow has great changes on these limits, especially at  $\frac{vd}{\nu} = 40$ , where the Kármán vortex sheet appears. To avoid irregularities in the response we have to use thin wires to not exceed the limit  $\frac{vd}{\nu} = 40$ .

## 2. STEADY COOLING, CALIBRATION.

When either the airspeed or the heating current is varied but only very slowly, so the temperature of the wire follows closely their changes and we can neglect the left hand side of equation (3) then

$$q(1+a) - ac(y+y_0) = 0 \quad (4)$$

Solving equation (4) for the singular variables

$$\begin{aligned}
 a(q, y) &= \frac{q}{c(y + y_0) - q} \\
 q(y, a) &= \frac{ac(y + y_0)}{a + 1} \\
 y(q, a) &= \frac{(1 + a)q}{ac} - y_0
 \end{aligned}
 \tag{4a}$$

Corresponding to the three equations we have three kinds of characteristics:  $a = \text{constant}$ ;  $q = \text{constant}$  and  $y = \text{constant}$  respectively. The characteristics of the second kind are used for calibration. The wire forms one arm of a Wheatstone bridge, its temperature, therefore resistance is maintained constant. The balance of the bridge requires the regulation of heating current depending on the airspeed. Plotting the square of heating current needed for the balance against the square root of air velocity we get a straight line (Figure 1.), which cuts on the abscissa the value of the modified

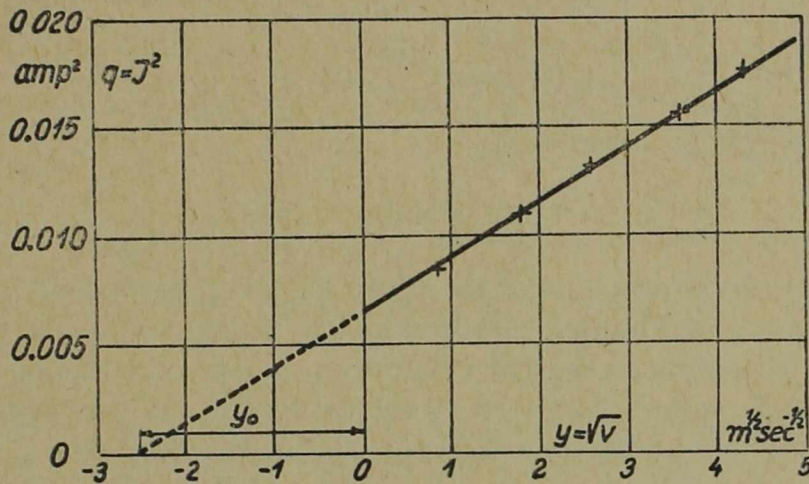


Fig. 1.

convection constant  $y_0$ . The other modified convection constant is also calculable from the slope.

Equation (4) also permits the determination of the resistance of the wire on room temperature (cold resistance  $R_0$ ) without the use of high sensitive galvanometer. When the airspeed is maintained constant (or zero)

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} - \frac{q}{R_0 c (y + y_0)}
 \tag{4b}$$

The reciprocal of the resistance is a linear function of the square of heating current. When the heating current tends to be zero the resis-

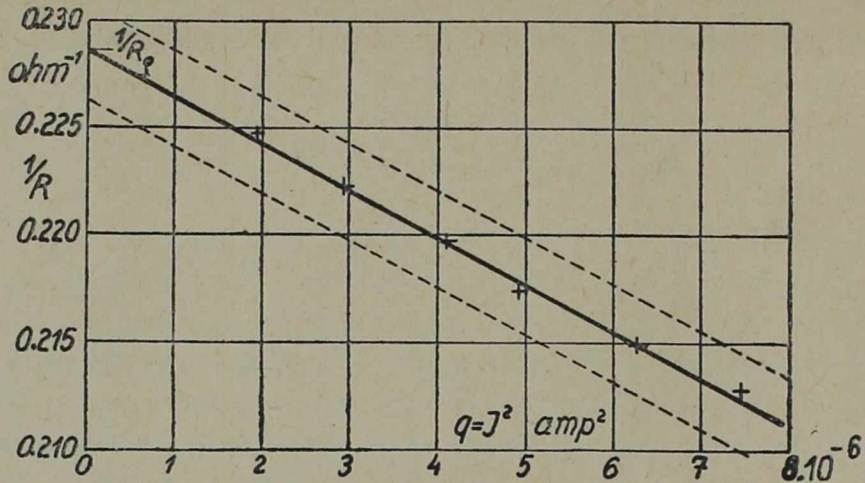


Fig. 2.

tance of the wire approaches more quickly to the desired cold resistance (Figure 2. The dotted lines show the limits of  $\pm 1$  percent error).

We need also two derivatives for the later computations

$$\left(\frac{\partial a}{\partial q}\right)_y = \frac{a(a+1)}{q} \quad (5) \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_q = -\frac{a^2 c}{q} \quad (6)$$

### 3. DYNAMIC CHARACTERISTIC.

When the temperature of the wire fluctuates following the variation of the airspeed, the heating current does not remain unchanged but also fluctuates depending on the data of supplying circuit. The heating current (Figure 3.) is somewhat affected by the changes in the resistance of the wire and so the current is a function of the resistance ratio  $a$

$$J = J(R) \quad \text{or} \quad q = q(a)$$

but

$$a = a(q, y)$$

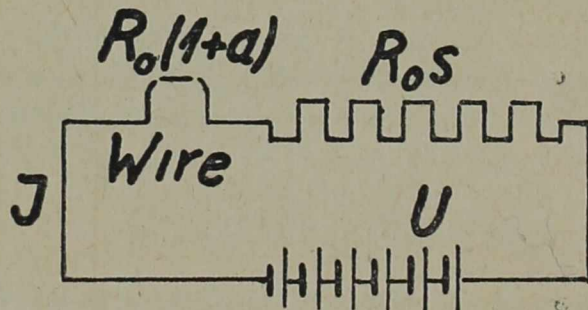


Fig. 3.

the resulting characteristic differs from the  $q = \text{constant}$  static one and may be termed "dynamic characteristic" because of similarity to the effect of radio tubes. The slope of this dynamic characteristic is smaller than that of static one (Figure 4.).

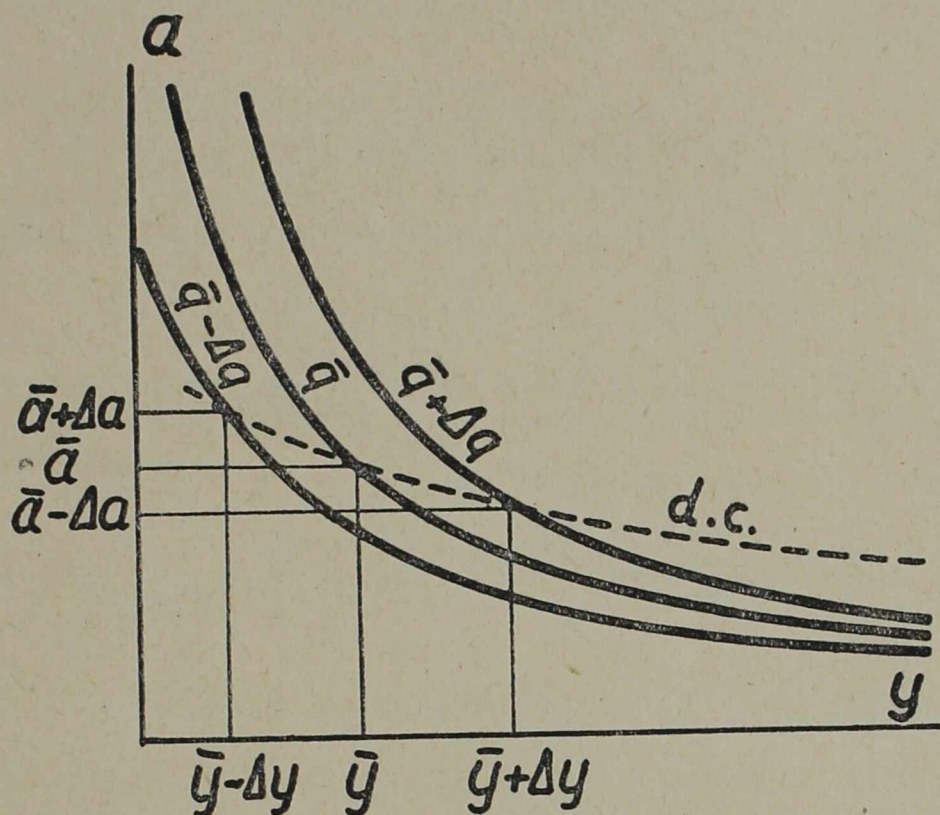


Fig. 4.

Since the hot wire technique is used at present most likely for the pick up of turbulent velocity fluctuations it will be sufficient to restrict our considerations only to fluctuations being small compared to the mean values. Laborious calculations show the error of the response of the hot wire method due to the neglected terms of second and higher degree to be less than 0,5 percent until velocity fluctuation does not exceed 10 percent of the mean velocity.

Dividing every variable into two parts as usual and denoting the mean value by a bar and the fluctuation by  $\Delta$  respectively, then we have

$$a = \bar{a} + \Delta a; \quad q = \bar{q} + \Delta q; \quad y = \bar{y} + \Delta y; \quad P = \bar{P} + \Delta P$$

the average value of the fluctuations is — per definitionem — equal zero.

When the terms of second and higher degree are neglected the mean values satisfy equation (4)

$$0 = \bar{q}(1 + \bar{a}) - \bar{a}c(\bar{y} + y_0) \quad (7)$$

So we can substitute mean values in the formulae derived from equation (4) concerning the steady cooling.

For the calculation of the effect of supplying circuit let introduce the voltage ratio

$$e = \frac{\bar{P}}{u} = \frac{\text{mean potential drop across the wire}}{\text{voltage of the heating battery supply}} \quad (8)$$

The derivatives characterising the heating circuit can be easily computed from Figure 3.

$$\left(\frac{\partial J}{\partial a}\right)_s = -\frac{\bar{J}}{1 + \bar{a}} e; (S = \text{const}) \quad (9) \quad \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_s = -\frac{2\bar{q}}{1 + \bar{a}} e \quad (10)$$

Subtracting equation (7) from (3) we have

$$n \frac{d \Delta a}{dt} = (\bar{a} + 1) \Delta q + [\bar{q} - c(\bar{y} + y_0)] \Delta a - \bar{a}c \Delta y \quad (11)$$

using  $\Delta q = \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_s \Delta a$  and equations (5) and (6) resp.

$$\Delta a + \frac{1}{1 - \left(\frac{\partial a}{\partial q}\right)_y \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_s} \frac{\bar{a}n}{\bar{q}} \frac{d \Delta a}{dt} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\partial a}{\partial q}\right)_y \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_s} \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_q \Delta y \quad (12)$$

The second left hand side term shows the thermal lag. The resistance fluctuation would be proportional to the airspeed fluctuations without the effect of thermal lag. Let us denote this fluctuation  $\Delta a_v$  and term "virtual fluctuation" of the resistance ratio. This value is also measurable, when the changes are very slow and the thermal capacity of the wire does not cause any lag.

$$\Delta a_v = \Delta a \quad \text{when} \quad \frac{d \Delta a}{dt} = 0$$

$$\Delta a_v = \frac{1}{1 - \left(\frac{\partial a}{\partial q}\right)_y \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_s} \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_q \Delta y \quad (13)$$

The slope of dynamic characteristic is reduced by the factor

$$\frac{1}{1 - \left(\frac{\partial a}{\partial q}\right)_y \left(\frac{\partial q}{\partial a}\right)_s} = \frac{1}{1 + 2\bar{a}e} \quad (13a)$$

calculated using equation (8) and (10).

If the voltage of supplying battery was not chosen high enough compared to the mean potential drop across the wire, sensitivity loses a considerable amount, especially when we use high working temperatures.

#### 4. SENSITIVITY OF THE HOT WIRE METHOD.

Since the a. c. voltage got from the hot wire is fed into an amplifier, we have to calculate the a. c. potential drop across the wire caused by velocity fluctuation

$$\Delta P = R_0 (1 + \bar{a}) \Delta J + R_0 \bar{J} \Delta a$$

using equations (8) and (9)

$$\Delta P = R_0 \bar{J} (1 - e) \Delta a \quad (14)$$

Introducing again in a similar way the "virtual fluctuation" of potential drop denoted

$$\Delta P_v = R_0 \bar{J} (1 - e) \Delta a_v \quad (15)$$

substituting in equation (13) it becomes

$$\frac{\Delta P_v}{P} = - \frac{\bar{a} E z}{2} \frac{\Delta v}{\bar{v}} \quad (16)$$

where  $E = \frac{1 - e}{1 + 2\bar{a}e}$  and  $z = \frac{\bar{y}}{\bar{y} + y_0} = \frac{1}{1 + \frac{y_0}{\bar{v}}}$

$E$  shows the effect of supplying circuit,  $z$  depends on the mean velocity and convection constant  $y_0$ . An example will show the order of errors, when we neglect the supplying circuit effect. Let be  $R_0 = 5 \Omega$ ;  $R = 10 \Omega$ ;  $\bar{J} = 0,1 A$ ;  $U = 10 V$ , consequently  $Q = 1,0$ ;  $\bar{P} = 1 V$ ;



$e = 0,1$ , then we obtain  $E = 0,750$  and the factor  $\frac{1}{1 + 2\bar{a}e} = 0,835$ . (See Table II.) Naturally a lack of sensitivity 25 percent or a difference in time constant 16,5 percent is absolutely not negligible. The use of low working temperatures and high voltage supplying batteries diminishes the effect, but we can not reduce the error more than 1 percent unless the battery voltage is raised to  $U = 300$  V, which would cause additional complications of apparatus.

#### 6. THERMAL LAG.

With the use of equations (14); (13a); (15) and (16) the equation (12) takes the form

$$M \frac{d \Delta P}{dt} + \Delta P = \Delta P_v \quad (17) \quad \text{where}$$

$$M = \frac{1}{1 + 2\bar{a}e} \frac{\bar{a}n}{q} \quad (18)$$

the value of time constant  $M$  differs from H. L. Dryden's calculated value, though the equation (17) has the same form.

$$M_{\text{Dryden}} = \frac{\bar{a}n}{q} ; \quad \frac{M}{M_{\text{Dryden}}} = \frac{1}{1 + 2\bar{a}e} \quad (19)$$

Using high tension battery for heating circuit supply the difference between the two time constant value vanishes and the ratio  $\frac{1}{1 + 2\bar{a}e}$  becomes unity. Table II gives the ratio of the two time constant.

(17) is a linear differential equation. Hence the equation can be solved by means of a sum of sinusoidal terms. When the fluctuation of the airspeed is sinusoidal so is also the potential drop

$$\Delta v(t) = A' \cdot e^{i\omega t} ; \quad \Delta P_v(t) = A e^{i\omega t} ; \quad \Delta P(t) = B e^{i(\omega t + \varphi)}$$

$$\frac{B}{A} = \frac{1}{\sqrt{1 + M^2 \omega^2}} ; \quad \varphi = \tan^{-1} M \omega$$

The phase time  $\tau$  is more convenient instead of phase angle  $\varphi$  is aspect of form-true response.

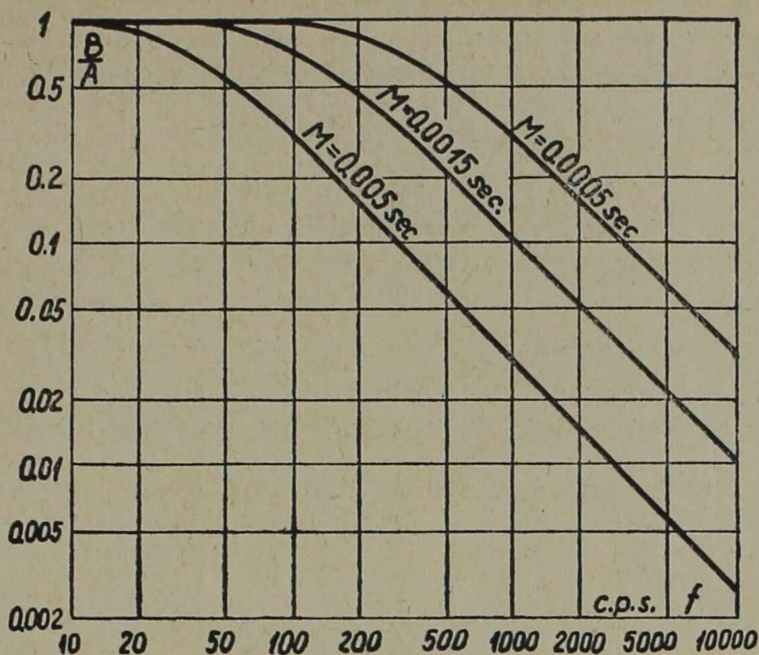


Fig. 5.

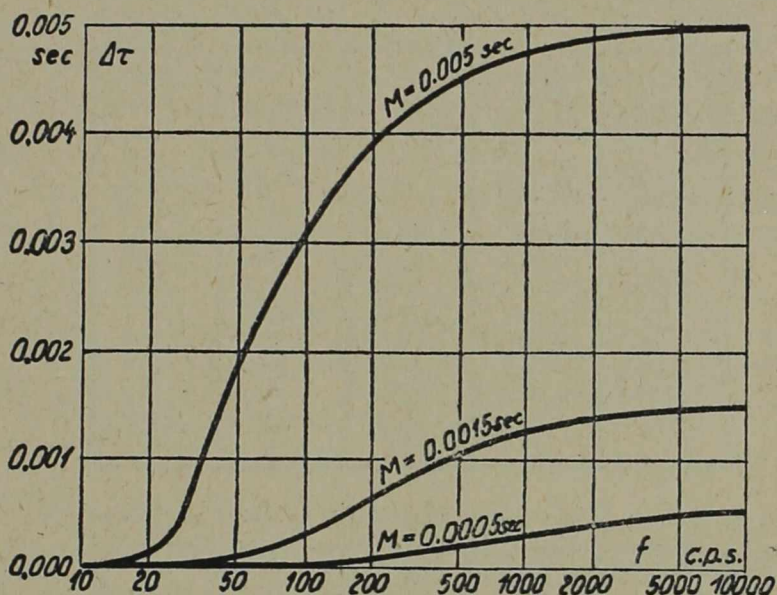


Fig. 6.

$$\tau = \frac{\varphi}{\omega} \quad \text{and} \quad \tau \rightarrow \tau_0 \quad \text{when} \quad \omega \rightarrow 0$$

by hot wires  $\tau_0 = M$

Defining the phase time difference

$$\Delta\tau = \tau_0 - \tau \tag{20}$$

the phase response of the wire is represented in the form of phase time difference being a quantity on which depends the true response.

Figures 5 and 6 show the frequency characteristics of three wires having different diameters consequently different time constant values. The values are tabulated in Table I.

TABLE I.

a)  $0,5 \cdot 10^{-3}$  sec corresponds to  $d = 0,004$  millimeter.

f c. p. s.	B/A	$\varphi$ degrees	$\tau$ $10^{-3}$ sec	$\Delta \tau$ $10^{-3}$ sec
10	0,999	1,8	0,500	0,000
20	0,998	3,6	0,500	0,000
50	0,988	8,0	0,494	0,006
100	0,954	17,5	0,496	0,014
200	0,847	32,2	0,447	0,053
500	0,537	57,5	0,320	0,180
1.000	0,302	72,4	0,201	0,299
2.000	0,156	81,0	0,112	0,388
5.000	0,063	86,4	0,048	0,452
10.000	0,032	99,2	0,024	0,476

b)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  sec corresponds to  $d = 0,007$  millimeter.

f c. p. s.	B/A	$\varphi$ degrees	$\tau$ $10^{-3}$ sec	$\Delta \tau$ $10^{-3}$ sec
10	0,996	5,4	1,500	0,000
20	0,983	10,7	1,486	0,014
50	0,903	25,4	1,413	0,087
100	0,729	43,2	1,200	0,300
200	0,469	62,0	0,860	0,640
500	0,208	78,0	0,433	1,067
1.000	0,106	83,5	0,232	1,268
2.000	0,052	87,0	0,121	1,379
5.000	0,021	88,5	0,049	1,451
10.000	0,010	89,2	0,025	1,475

c)  $5,0 \cdot 10^{-3}$  sec corresponds to  $d = 0,010$  millimeter.

f c. p. s.	B/A	$\varphi$ degrees	$\tau$ $10^{-3}$ sec	$\Delta \tau$ $10^{-3}$ sec
10	0,954	18,0	4,970	0,030
20	0,847	32,3	4,880	0,120
50	0,537	57,5	3,190	1,810
100	0,302	72,4	2,010	2,990
200	0,156	81,0	1,125	3,875
500	0,063	86,4	0,480	4,520
1.000	0,032	88,2	0,245	4,755
2.000	0,016	89,0	0,124	4,876
5.000	0,006	89,6	0,050	4,950
10.000	0,003	89,7	0,025	4,975

TABLE II.

$\bar{P}$ Volts	U = 10 V		U = 20 V		U = 50 V		U = 100 V	
	a = 0,5	a = 1	a = 0,5	a = 1	a = 0,5	a = 1	a = 0,5	a = 1
0,1	0,990	0,980	0,995	0,990	0,998	0,996	0,999	0,998
0,2	0,980	0,961	0,990	0,980	0,996	0,992	0,998	0,996
0,5	0,952	0,910	0,975	0,952	0,990	0,980	0,995	0,990
1,0	0,910	0,835	0,952	0,910	0,980	0,961	0,990	0,980
2,0	0,835	0,714	0,910	0,835	0,961	0,925	0,980	0,961
5,0	0,714	0,500	0,835	0,714	0,910	0,835	0,952	0,910

The values give the correction for time constant  $\frac{1}{1 + 2ae}$  computed from dynamic characteristics.

#### 7. COMPENSATION.

H. L. Dryden (reference 2.) and independently M. Ziegler (reference 3.) have used as first the electrical compensation for repairing the lack of frequency response of hot wires due to thermal capacity. The compensation circuit of H. L. Dryden consists from a resistance-inductance fourpole having the same time constant as the wire has and it is connected between two amplifier stages (Figure 7.). It is of great importance that the whole

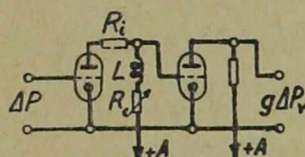


Fig. 7.

compensating circuit has to represent a near non-inductive load. This fact dictates the use of great plate resistor; or high internal resistance pentodes (in the later case  $R_i$  symbolises the internal resistance of the tube). The time constant for which the compensation is satisfied is  $M = L/R_c$  and its control is made by means of the resistance  $R_c$ .

The inductance is represented by a coil without iron core. When inductance coil is switched off, the amplifier becomes of a normal uniform-frequency-response type. The amplification of the amplifier varies with compensation control. Thorough investigations show some disadvantages of this inductance type compensation:

1. great dimensions of the coil consequently great sensitivity against parasitic magnetic fields.

2. resonance in the working frequency range due to distributed capacity of inductance coil.

3. amplification is affected by time constant control, different amplification factors correspond to each time constant value, that fact complicates the evaluation of measured data.

4. any improvement of the compensated frequency characteristics by means of additional corrective circuits is possible only when every of those are controlled in synchronism with time constant control.

5. the form-true response is not perfect because of resonance peaks, even when the resonance is out of working frequency range.

M. Ziegler's compensation system is very similar (resistance capacitance fourpole) and did not prove superior of H. L. Dryden's one.

Author elaborated a compensation system based on a different working principle. The a. c. potential drop across the hot wire would be the virtual potential fluctuation  $\Delta P_v$  if the thermal capacity had not cause any lag; but the lag reduce this a. c. voltage and we can fed into amplifier input only the distorted  $\Delta P$  value. From equation (17) it may see that the missing part of a. c. voltage is proportional to the derivative of the distorted a. c. voltage

$$\Delta P_v - \Delta P = M \frac{d}{dt} \Delta P$$

To obtain a perfect compensation we have to amplify the distorted  $\Delta P$  and to add the differentiated voltage (generated and amplified separately). The schematic arrangement is shown in Figure 8. When the

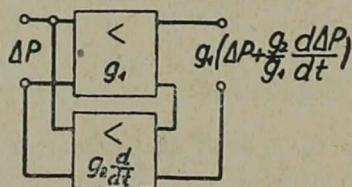


Fig. 8.

amplification factors of the two independent amplifier are so adjusted their ratio be equal with the time constant of the wire, the compensation becomes perfect. When

$$\frac{g_2}{g_1} = M$$

then

$$P_{output} = g_1 \Delta P + g_2 \frac{d \Delta P}{dt} = g_1 \Delta P_v$$

The amplifier consists of two stages, their inputs are connected parallel and their outputs are in series. Author used a non loaded high quality transformer as differentiating element (Figure 9.). The primary windings are connected in the plate circuit of a high internal resistance H. F. penthode. The current in the primary windings is in phase with

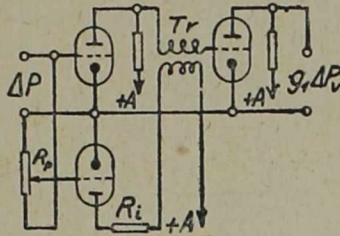


Fig. 9.

grid voltage and consequently e. m. f. of the secondary is proportional to the derivative of primary current, until the secondary of the transformer is not loaded (the small cathode-grid capacity can be neglected). Hence the output voltage is a magnified value of the derivative  $\frac{d \Delta P}{dt}$ . The compensation control is made by means of the potentiometer  $R_p$ .

A more detailed wiring diagram of the author's compensated amplifier is given in Figure 14 of reference 7.

The above mentioned compensation principle has some advantages:

1. Two independent stages, both has simple requirements for the frequency response. Direct stage has to be of uniform response; differentiating stage in turn a response linear with frequency and phase lag  $\frac{\pi}{2}$  independent from frequency. The performance of differentiating stage were investigated by means of an integrating fourpole which consists of a resistance-capacitance voltage divider (potentiometer). Further details in reference 7.

2. The stages can be surveyed and controlled independently from each other.

3. Time constant control is made by means of a simple potentiometer which regulates the amplification of the differentiating stage. When direct stage amplification is also varied (by steps), the range of time constant control becomes more extent.

4. Time constant control does not affect the amplification. Differentiating stage adds only the missing part of voltage.

5. The scale of time constant control is calibrated by means of a simple amplification measurement. Only two readings of outputmeter are needed for every calibration point.

6. Form true response. The response of the two stages can be improved independent from each other by inserting additional corrective circuits, which do not affect the performance of the other stage.

It has to mention that independently by from the working principle every compensation system has, its limits in frequency range. Since the response of the wire decreases rapidly with frequency the input voltage

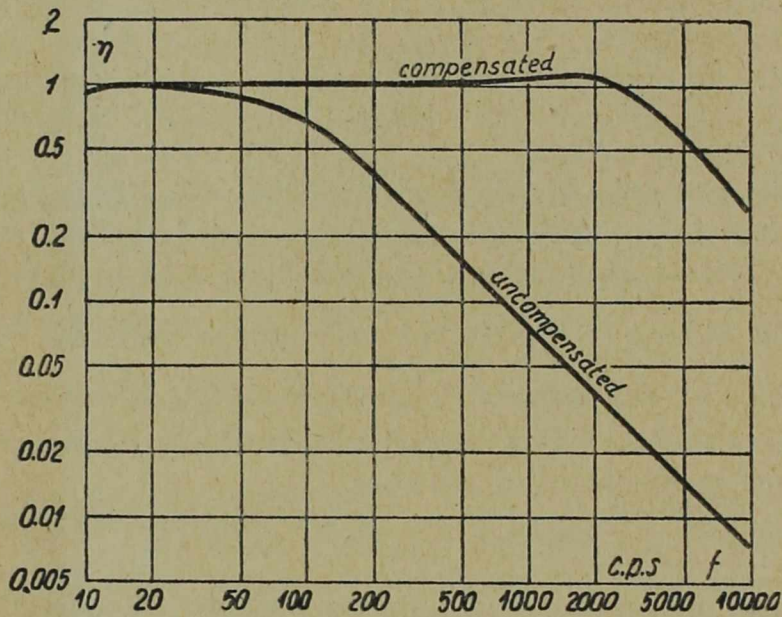


Fig. 10.

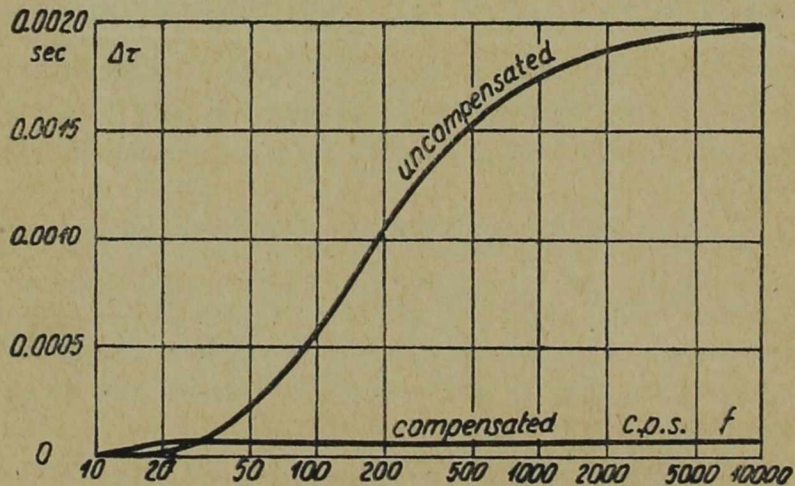


Fig. 11.

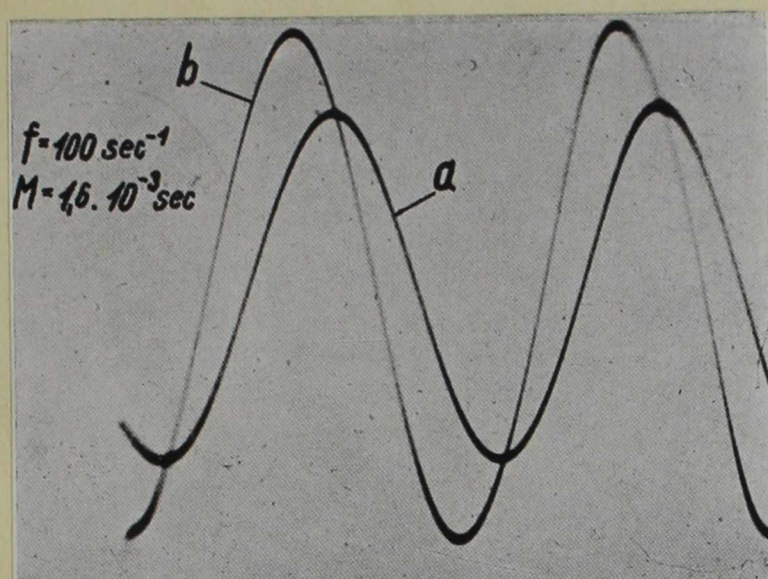


Fig. 12.

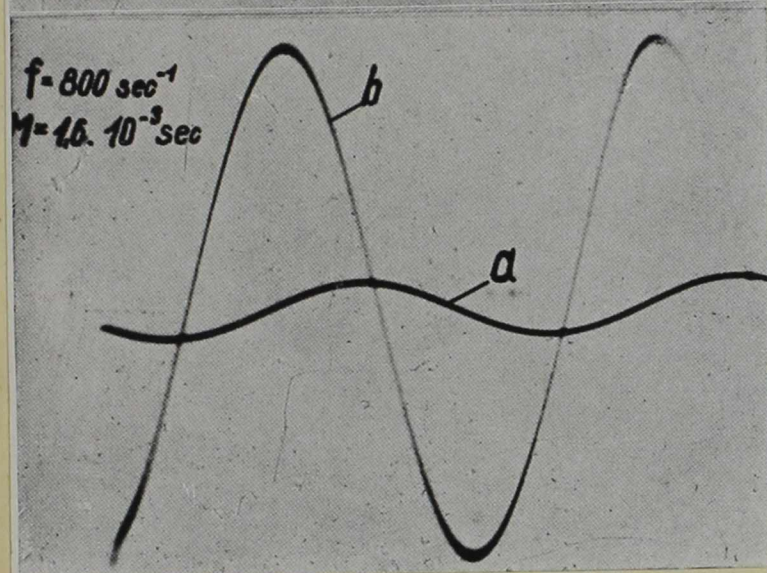


Fig. 13.

sinks into the noise level of the first tube over a certain cut-off frequency. The noise level is 40–60 decibells below the maximum amplitude of input voltage consequently the cut-off frequency is determined by the time constant of the wire. The thinner is the wire the greater is the working frequency range. Having e. g. a noise level of 40 decibells, noticing that it corresponds to a voltage ratio 1 : 100

$$M \omega \leq \frac{\Delta P_{\text{signal}}}{\Delta P_{\text{noise}}} = 100$$

when  $M = 5,10^{-3}$  sec then  $f \leq 3,180$  c. p. s.



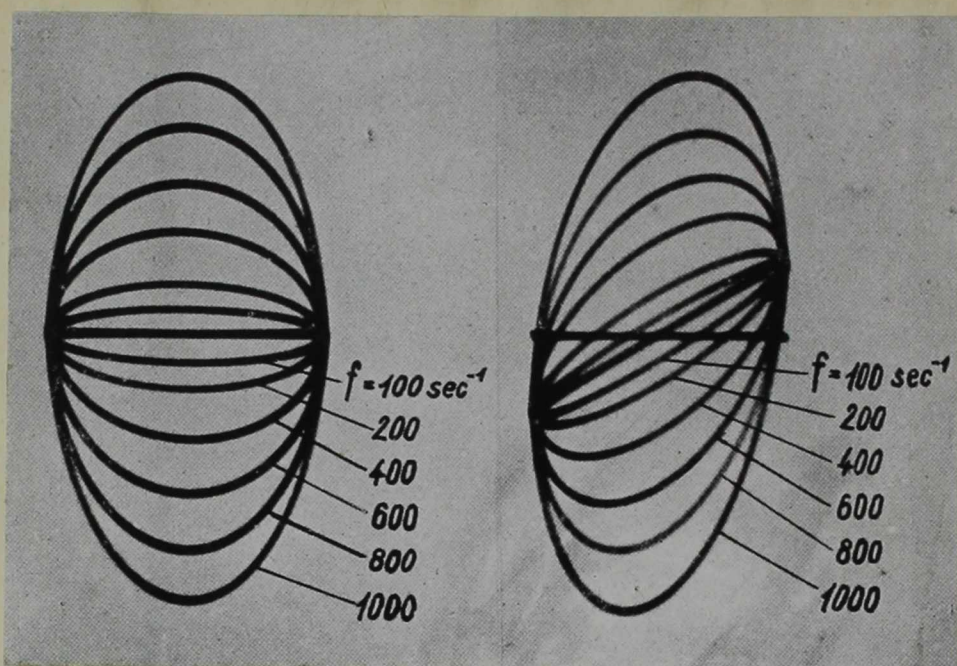


Fig. 14.

Fig. 15.

The frequency characteristics of the compensated amplifier carried out at the Institute for Aerodynamics are shown in Figure 10 and 11. Figure 10 is a usual frequency response diagram. The curve "uncompensated" demonstrates the amplitude reduction of a wire having a time constant  $2,10^{-3}$  sec and the curve "compensated" shows the uniform response within accuracy of 5 percent in the frequency range from 5 c. p. s. to 3,500 c. p. s. Figure 11 is a diagram of phase response. The phase time difference defined by equation (20) is plotted against frequency. When output is compensated the phase time difference does not exceed 5 percent of the time constant for which the compensation is adjusted. The form true response requires constant phase time difference which condition seems to be fulfilled by this new compensation method.

Cathode-ray oscillograph records show the performance of compensated amplifier in Figure 12. and 13. Sinusoidal waves are applied to amplifier input:

- a) uncompensated corresponds to  $\Delta P$
- b) compensated, corresponds to  $\Delta P_v$

Both exposures were taken on the same film, saw-tooth voltage of the time axis deflection was synchronised with input voltage.

The phase lag of the compensation can be better investigated applying the input voltage to horizontal the output voltage in turn to

vertical deflection of cathode-ray tube. Figure 14 shows the ellipses got from the tests of differentiating stage. The amplitudes are proportional to frequency and the phase angle is  $\frac{\pi}{2}$ . Figure 15 shows the phase angles with compensation. Input to horizontal output to vertical deflection. The time constant for which the compensation is adjusted is  $M = 0,5 \cdot 10^{-3}$  sec. By low frequencies the uniform response of direct stage is predominant, but by high frequencies the differentiating characteristic appears and the phase angles can be determined from the shape of ellipses.

#### 8. SQUARE WAVES FOR COMPENSATION SURVEY.

The right regulating of compensation requires the accurate knowledge of time constant by any arbitrary working state of the wire. H. L. Dryden calculated the time constant from its geometrical and physical data according to equation (19) since the value of thermal lag constant  $n$  grows unfortunately with the fourth power of wire diameter, so does also the time constant  $M$ . If we had wanted to determine its value charged of an error less than 2 percent, we should have to measure the wire diameter within 0,5 percent. Since we use then wires (0,004—0,010 millimeter) the error has to be less than  $200-500 \cdot 10^{-3}$  cm. This value is only one tenth of the wave length of the visible light. The technology of Wollaston wires and the not uniform temperature distribution over length all disturb the accurate determination of material constants. All these facts prove that the direct measurement of time constant and a survey of compensation performance are very suitable.

Since the production of velocity fluctuations of well defined amplitude becomes uneasy when higher frequencies are required and many interference disturbs the experiment, the oscillation of the wire in an airstream is limited by the mechanical strength of the wire so the only way remains the use of heating current fluctuation instead of velocity fluctuation to investigate the thermal lag and compensation performance. This method was suggested at first by M. Ziegler (reference 4). He measured the time constant of the wire in an a. c. bridge supplied from a sound frequency oscillator.

The method treated in the present paper is an improvement of M. Ziegler's one. The wire forms one arm of a bridge (Figure 16) being in balance for d. c. The heating current is fluctuated between two constant values therefore the a. c. component is of square form so periodic changes take place in the temperature therefore resistance of the wire. The potential fluctuation between the points  $X$  and  $Y$  is pro-

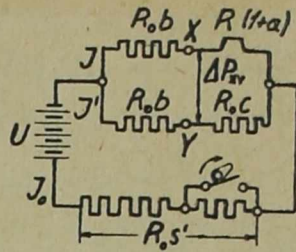


Fig. 16.

portional to the temperature fluctuation of the wire as far the bridge is in balance. The a. c. potential drop  $\Delta P_{XY}$  shows the effect of thermal lag like by square form velocity fluctuations. The square waves are distorted, the curve is composed of exponential arches (see Figure 17b).

Applying  $\Delta P_{XY}$  into the input of a compensated amplifier, when compensation is adjusted to the right value, the output voltage has to show the reintegrated square wave form. When the wave form differs from the pure square we have to find the right position of compensation control where the form becomes perfect square.

Since the scale of time constant control is calibrated independently the reading gives the time constant of the wire. The whole system is based on the form-true response verified by visual means. Our eye is very sensitive in recognising the parallel lines of the square waves, so the error of time constant measurement remains within 2 percent. The accuracy depend mostly on the accurate square form of heating current fluctuation.

The square waves are produced by means of a tikker driven by a synchron motor (Figure 16).

Assuming that the ratio between the bridge arms  $\tau$  is small

introducing 
$$\tau = \frac{1 + \bar{a}}{c} = \frac{b}{a} = \frac{\bar{J}'}{J}$$

using 
$$\Delta q = \left( \frac{\partial q}{\partial a} \right)_s \Delta a + \left( \frac{\partial q}{\partial s} \right) \Delta s \quad \text{but} \quad \left( \frac{\partial q}{\partial a} \right)_s = \left( \frac{\partial q}{\partial s} \right)$$

Using equation (18) equation (11) becomes

$$M \frac{d \Delta a}{d r} + \Delta a = - \frac{2 \bar{a} e}{1 + 2 \bar{a} e} \Delta s \quad (21)$$

Equation (21) proves that the theory of the response to resistance changes produced by changes in the heating current is identical with that for

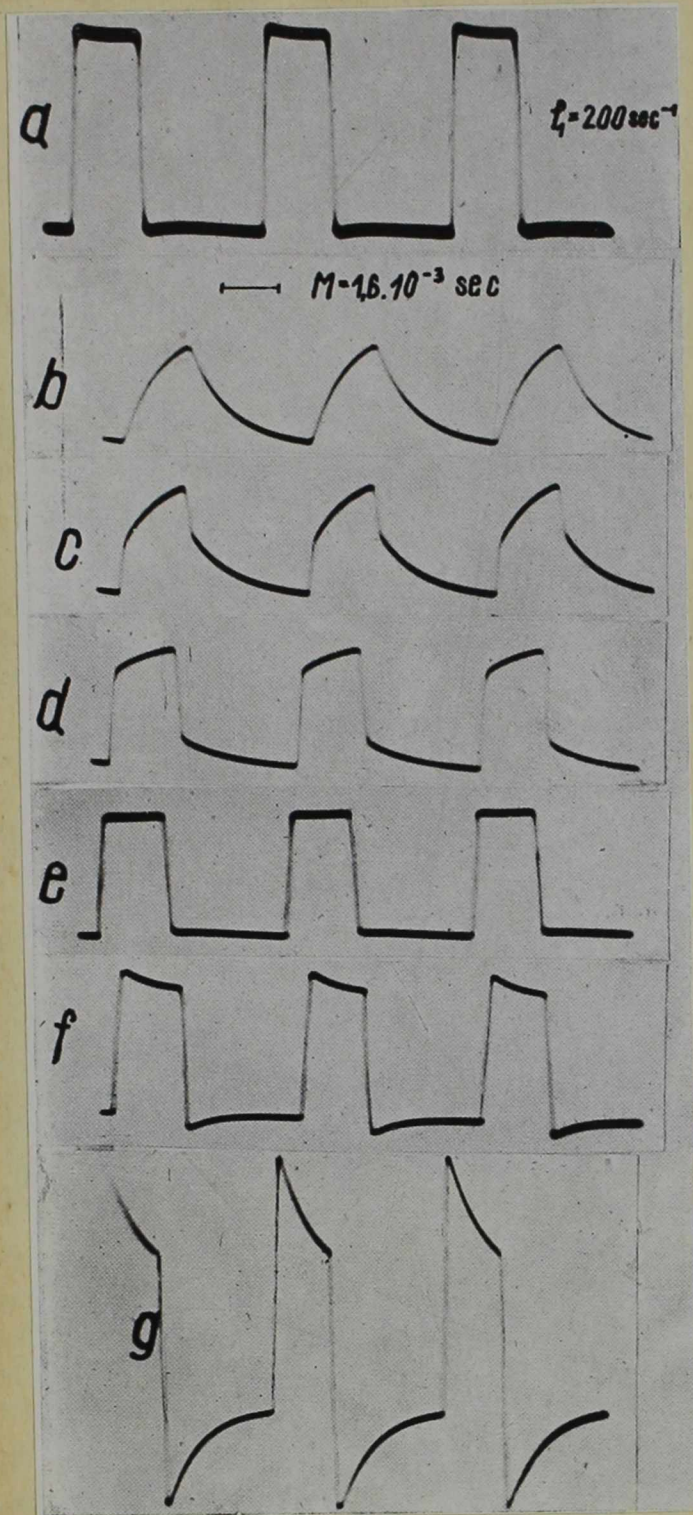


Fig. 17.

resistance changes produced by changes in the rate of cooling (velocity). The potential fluctuation between points  $X$  and  $Y$

$$\Delta P_{XY} = \bar{J} R_0 (1 - f) \Delta a \quad (22)$$

where  $f$  is the bridge factor

$$f = \frac{1 + \bar{a}}{1 + \bar{a} + b} = \frac{\text{d. c. potential drop across the wire}}{\text{d. c. potential drop across the bridge}}$$

from equation (21) and (22)

$$M \frac{d \Delta P_{XY}}{dt} + \Delta P_{XY} = \bar{J} R_0 (1 - f) \frac{2 \bar{a} e}{1 + 2 \bar{a} e} \Delta s \quad (23)$$

In a similar way as by equation (17) it can be written on the right hand side of equation (23) the virtual voltage fluctuation  $\Delta P_v$ , which would exist without the lag due to thermal capacity.

Cathode ray oscillograph records show the compensation performance by means of square waves (Figure 17).

17a) heating current fluctuation (a. c. voltage taken from taps of standard resistor connected in series with the wire; see Figure 19).

17b) temperature fluctuation of the wire square form distorted by the thermal lag (without compensation),

17c) low degree of compensation	$g_2/g_1 = 0,50 M$
17d) higher but insufficient compensation	$g_2/g_1 = 0,85 M$
17e) right compensation	$g_2/g_1 = 1,00 M$
17f) overcompensated	$g_2/g_1 = 1,10 M$
17g) very overcompensated	$g_2/g_1 = 1,80 M$

As the records also prove it is very easy to find the right compensation and to measure the time constant very accurately. If the saw-tooth frequency is chosen an adequate value it is possible to obtain multiple diagrams on the screen of cathode-ray tube which permits a much greater sensitivity of the method. Author has had the best results with a saw-tooth frequency 4—9 or 4—7 times the square frequency.

The thermal lag constant  $n$  is calculable by the method of least squares from the time constant measurements. The square form fluctuations have not to be of high frequency because they are rich in upper harmonics. We used 200—400 c. p. s. and sometimes 800 c. p. s. The

square form waves are familiar in the radio technique. We used also for the determination of right damping of the differentiating transformer. The grid of the differentiating stage penthode is grounded and square form voltage is applied into the input then get we an output voltage shown in Figure 18 (oscillograph records).

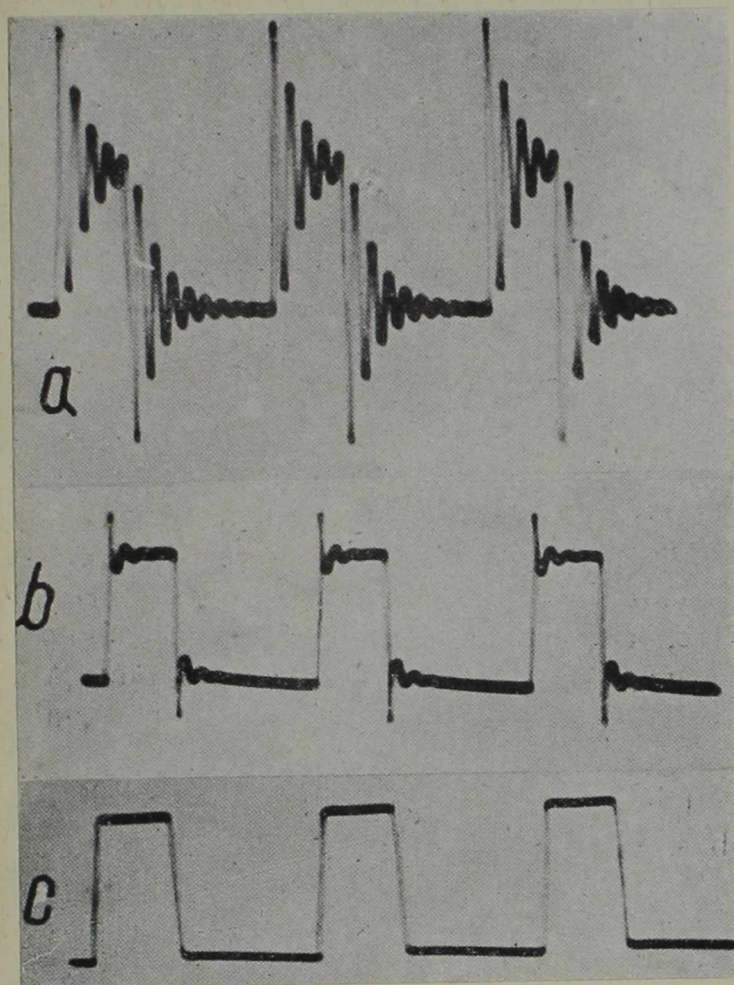


Fig. 18.

- 18a) without any damping
- 18b) small but insufficient damping
- 18c) aperiodic damping

Resonance frequency was 6000 c. p. s. and the square frequency 500 c. p. s. The records prove the sensitivity of form true response, since the amplitude response was flat till 4500 c. p. s. even without any damping.

## 9. INTENSITY MEASUREMENTS OF TURBULENCE.

The schematic arrangement of author's elaborated equipment is shown in Figure 19 and Figure 20 is a photograph of the entire assembly of instruments.

The wire is inserted in a resistance bridge, the heating current is measured by means of a potentiometer in the form of the potential

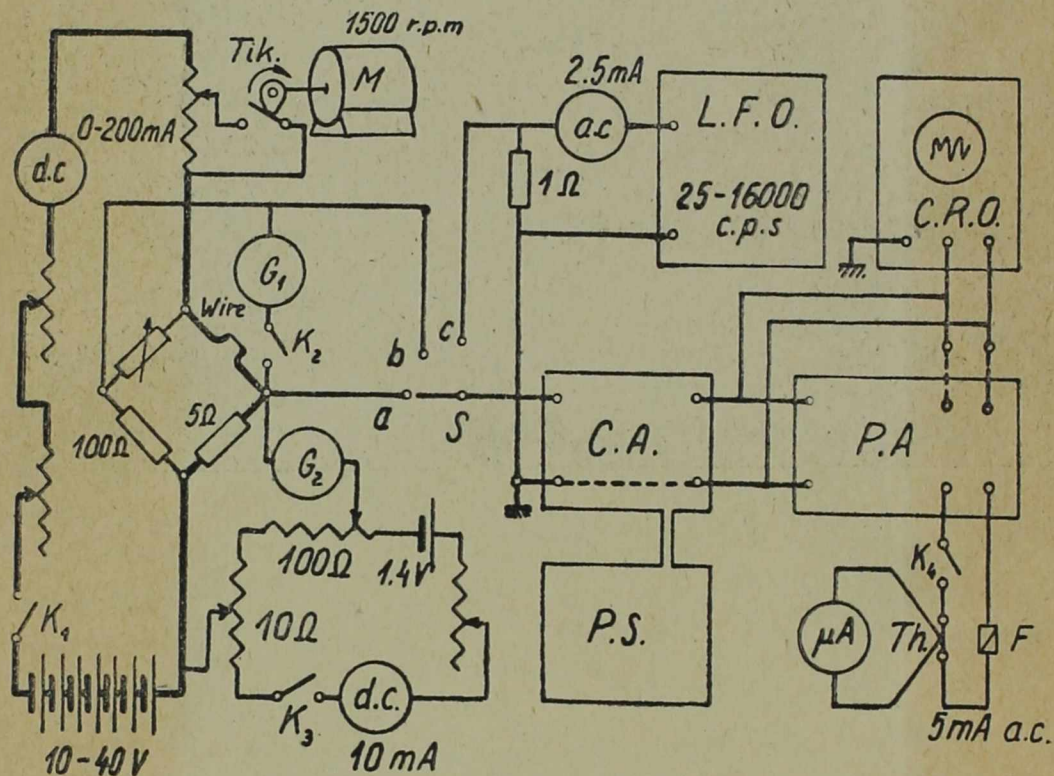


Fig. 19.

drop across the  $5\ \Omega$  standard resistance. The average temperature of the wire is maintained constant by the balance of the bridge ( $G_1$ ); the square form current fluctuations are made by the tikker (Tik) which short-circuits periodically a part of regulating resistance. The amplifier is divided into a compensated input amplifier (C. A.) having a separately located power supply (P. S.) and a power stage (P. S.) in connection with a thermo-junction type voltmeter used as output meter for measurement of r. m. s. value of fluctuations (Th.). A cathode-ray oscillograph (C. R. O.) serves for visual survey furnished with an auxiliary amplifier and a sawtooth oscillator for the time axis deflection! For the calibration of the amplifier is used a constant level input (2,5 millivolts) generated by a low frequency oscillator (L. F. O.).

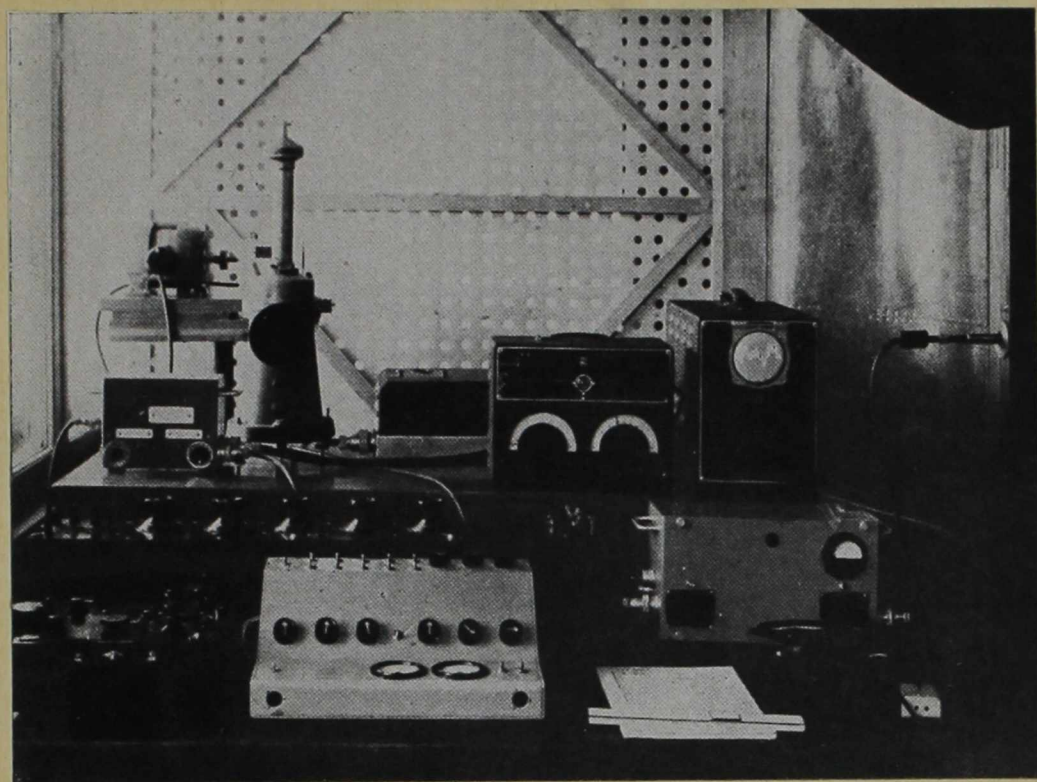


Fig. 20.

Calibration and measurement are made by the same equipment. Switchboard ( $S$ ) has three positions

- a) measurement
- b) compensation survey or time constant measurement (the tikker is moving)
- c) amplification survey and calibration.

The calibration of the wire is made in three steps corresponding to the three constants of the wire needed for turbulence measurements.

The measurement of  $R_0$  is described above (equation (4b) and figure 2). Then we choose a working temperature consequently a working resistance  $R$ . From  $R_0$  and  $R$  we have the resistance ratio  $a$ . The value of  $a$  is chosen from 0,6 to 1,2 by usual conditions. The bridge is balanced out for the resistance  $R$  then the wire is exposed to a growing airspeed. The balance of the bridge needs increasing heating current (see equation (4a) during the airspeed rises. Plotting the square of heating current required for the balance of the bridge against the square-root of airspeed a straight line is obtained which gives the value of  $y_0$  (Figure 1).



The third constant of the wire is the thermal lag constant  $n$  and it might be determined from time constant measurements described above (equation (18)).

The calibrated wire is ready for intensity measurement. The "intensity of turbulence" is termed as the root-mean-square of airspeed fluctuation expressed in the percent of the mean velocity

$$t = 100 \sqrt{\frac{\overline{\Delta v^2}}{\bar{v}}}$$

For measurements of more extensive range we prepare tables of time constant and sensitivity facilitating the manipulations. The sensitivity is expressed in the form of a. c. voltage which corresponds to one percent intensity of turbulence

$$\Delta P_1 = \Delta P_v \quad \text{when} \quad \Delta v = 0.01 \bar{v}$$

from equation (16) we get

$$\Delta P_1 = - \frac{\bar{a} \bar{P}}{200} E z$$

Since the resistance  $R$  and so  $q$  remain constant during the measurements the heating current is considered as the only independent variable of the state of the wire and we have to tabulate the time constant values and sensitivity constants as functions of the heating current needed for thermal equilibrium. The form of these functions will be  $\Delta P_1 (J)$  and  $M (J)$  respectively. Using the most various mean velocities, if the bridge is in balance we shall find the constant values from the calibration table put against heating current readings.

If the compensation is adjusted, the amplification is known, the thermo-junction voltmeter readings are proportional to the r. m. s. of velocity fluctuation without any regard of frequency in the working range.

The wire length effect due to incomplete correlation of velocity fluctuations along the wire is not taken into consideration because of the use of very short wires.

The maximum error estimated by intensity measurements is 3 percent of the measured quantity until the intensity of turbulence remains over 1 percent of the mean velocity.

## REFERENCES.

- <sup>1</sup> *L. V. King*, On the Convection of Heat from Small Cylinders in a Stream of Fluid. Phil. Trans; of Roy. Soc. A vol. 214. 1914.
- <sup>2</sup> *H. L. Dryden & A. M. Kuethe*, The Measurement of Fluctuation of Airspeed by the Hot-Wire Anemometer. 320th Techn. Rep. of N. A. C. A.
- <sup>3</sup> *M. Ziegler*, The Application of Hot Wire Anemometer for the Investigation of the Turbulence of an Airstream. Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch Amsterdam. Vol. 33. 1930.
- <sup>4</sup> *M. Ziegler*, A Complete Arrangement for the Investigation, the Measurement and Recording of Rapid Airspeed Fluctuation with very Thin and Short Hot Wires. Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Vol. 33. 1930.
- <sup>5</sup> *W. C. Mock Jr. & H. L. Dryden*, Improved Apparatus for the Measurement of Fluctuation of Airspeed in Turbulent Flow. 448th Techn. Rep. of N. A. C. A. 1932.
- <sup>6</sup> *W. C. Mock Jr.*, Alternating current Equipment for the Measurement of Fluctuation of Air Speed in a Turbulent Flow. 598th Techn. Rep. of N. A. C. A. 1937.
- <sup>7</sup> *L. I. G. Kovásznay*, Hitelesítési és mérési rendszer a hődrótos turbulencia-kutatásban. (Inaugural dissertation in Hungarian language.) Budapest, 1943.

A szerkesztésért Novobátzky Károly, a kiadásért Vojnovich Géza felelős.

---

48.754. — Egyetemi Nyomda, Budapest. (F.: Tirai Richárd.)



## CONTENTS

	Page
On the Rotational Constant $B_J$ of Molecular Energy Levels	
J. G. VALATIN	1
On the Fine Structure of $^4\Sigma$ States of Diatomic Molecules	
A. BUDÓ and I. KOVÁCS	7
The Properties of Photons and De Broglie Waves .....	A. KOMJÁTHY 10
On Kronig's Theory of Relaxation and its Application to the Case of Polar Liquids .....	A. BUDÓ 15
Some Improvements in the Hot-Wire Anemometry..	L. I. G. KOVÁCSZNAY 25

HUNGARICA  
ACTA  
PHYSICA

AUCTORITATE  
ACADEMIAE SCIENTIARUM  
HUNGARICAE

EDIDIT

K. NOVOBÁTZKY

VOL. I., NO. 4.

BUDAPESTINI

---

MCMXLIX

The HUNGARICA ACTA PHYSICA are being published by the *Hungarian Academy of Sciences* in Budapest, edited by Prof. Ch. Novobátzky (Budapest).

The HUNGARICA ACTA PHYSICA will be issued in fascicles not tied to any fixed dates; 6 fascicles will go to a volume. The HUNGARICA ACTA PHYSICA are obtainable through all booksellers.

Manuscripts in a form ready for printing should be sent to Prof. Ch. Novobátzky, Director of the Institute of Theoretical Physics, Budapest, VIII., Eszterházy-u. 5—7. Only papers not published as yet elsewhere, written in English, French or German, and dealing with subjects belonging to the field of Physics or to neighbouring fields will be accepted for publication.

Of their papers to be published, authors will receive galley-proofs. Subsequent alterations of text, in so far as they exceed 10% of the typesetting cost, will be charged to the author.

Authors will receive 100 reprints of their papers free of cost.

#### THE ADMINISTRATION OF THE ACADEMY Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

HUNGARICA ACTA PHYSICA, éditées par l'*Académie Hongroise des Sciences* de Budapest, sont dirigées par M. Ch. Novobátzky, professeur à l'Université de Budapest.

HUNGARICA ACTA PHYSICA apparaissent périodiquement; six fascicules forment un volume. HUNGARICA ACTA PHYSICA sont accessibles par chaque librairie.

Les manuscrits prêts à tirer en anglais, en français ou en allemand doivent être envoyés à M. Ch. Novobátzky, Directeur de l'Institut de Physique Théorique, Budapest, VIII., Eszterházy-u. 5—7.

Des oeuvres inédites du domaine de la physique et des sciences apparentées y seront admises.

Les auteurs reçoivent l'épreuve de leur ouvrage. Si les frais des changements ultérieurs du texte dépassent 10% des frais de composition, ils seront supportés par l'auteur.

Les auteurs reçoivent de leur ouvrage à titre gratuit 100 tirages.

#### L'ADMINISTRATION DE L'ACADÉMIE Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA werden durch die *Ungarische Akademie der Wissenschaften* in Budapest herausgegeben und von Prof. Dr. K. Novobátzky (Budapest) redigiert.

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA erscheinen zwanglos in Heften; 6 Hefte bilden einen Band. Die HUNGARICA ACTA PHYSICA sind durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Druckfertige Manuskripte sind an Prof. Dr. K. Novobátzky, Direktor des Instituts für theoretische Physik, Budapest, VIII., Eszterházy-u. 5—7. zu senden. Aufgenommen werden Arbeiten in englischer, französischer oder deutscher Sprache aus dem Gebiet der Physik und aus den Nachbargebieten, die vorher nicht veröffentlicht wurden.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten eine Fahrenkorrektur. Nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfasser in Rechnung gestellt.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten 100 Sonderdrucke unentgeltlich.

#### DIE GESCHÄFTSFÜHRUNG DER AKADEMIE Budapest, V., Akadémia-utca 2.

# ZUR THEORIE DER MOLEKÜLTERME UND IHRER ZEEMAN- AUFSPALTUNG IM INTERMEDIÄREN HUNDSCHEN KOPPLUNGSFALL $b'-d'$ .

(MIT EINER ANWENDUNG AUF DAS 4 d-TERMKOMPLEX DES  $He_2$  MOLEKÜLS.)

VON I. KOVÁCS UND A. BUDÓ.

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNIVERSITÄT BUDAPEST.  
(EINGEGANGEN AM 1. MÄRZ 1948.)

Die Termwerte von d-Komplexen (in zweiatomigen Molekülen), die dem intermediären Hundschens Kopplungsfall  $b'-d'$  angehören, werden nach einem geeigneten Verfahren durch explizite Formeln dargestellt, die für alle Werte des Kopplungsparameters und der Rotationsquantenzahl eine genügende Näherung bedeuten. Es werden auch explizite Ausdrücke für die Intensitätsverteilung in den Bandenzweigen und für die Zeeman-Aufspaltungen der Terme angegeben. Die Resultate sind auf das 4d-Termkomplex des  $He_2$  Moleküls angewandt.

1a. Die Termformeln für d-Komplexe. Der Übergang vom Hundschens Fall  $b'$  nach dem Fall  $d'$ , der bekanntlich bei leichteren zweiatomigen Molekülen (mit dem resultierenden Spin Null oder bei verschwindender Multiplettaufspaltung) vorkommt,<sup>1</sup> kann nach der Theorie von *Van Vleck* und *Kronig* betrachtet werden.<sup>2</sup> Wenn man vom Falle  $b'$  als ungestörten System ausgeht und die Annahme der „reinen Präzession“ anwendet, erhält man für die Elemente der Störungsmatrix die Ausdrücke<sup>3</sup>

$$H_b, (A, K; A \pm 1, K) = B [L(L+1) - A(A \pm 1)]^{1/2} [(K \mp A)(K \pm \pm A + 1)]^{1/2} \equiv H_{A, A \pm 1} \quad (1a)$$

$$H_b, (A, K; A, K) = A A^2 + B [K(K+1) - A^2 + L(L+1) - A^2] \equiv W_A^0 \quad (1b)^4$$

<sup>1</sup> Vgl. z. B. G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur I., 9391. S. 176.

<sup>2</sup> J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 33, 467, 1929., R. De L. Kronig, Band Spectra and Molecular Structure, 1930.

<sup>3</sup> J. H. Van Vleck, Loc. cit. s. 489, 480.

<sup>4</sup> Die Konstante  $A$  misst die Stärke der Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls  $L$  und der Molekülachse.



Während für p-Termmkomplexe ( $L = 1$ ) die Termwerte auch im allgemeinen Fall durch einfache Formeln dargestellt werden können<sup>5</sup>, sind die Formeln für d-Komplexe ( $L = 2$ ) auch schon in der Nähe der Grenzfälle  $b'$  und  $d'$  ziemlich umständlich und im Übergangsfall gar nicht bekannt.<sup>6</sup> Hier gelangt man (da die Quantenzahl  $\mathcal{A}$  der Reihe nach die Werte 2, 1, 0, -1, -2 annehmen kann) zu einer fünfreiigen Störungsmatrix, die nach einer Transformation in eine zweireihige und eine dreireihige Matrix zerlegt werden kann. Die Eigenwerte der ersten sind:

$$W_{|\mathcal{A}|=2, \varrho=-1} = B \left[ \frac{5}{2} \alpha + 1 + K(K+1) + \sqrt{(2K+1)^2 + \frac{9}{4} \alpha(\alpha-4)} \right] \quad (2a)$$

$$W_{|\mathcal{A}|=1, \varrho=+1} = B \left[ \frac{5}{2} \alpha + 1 + K(K+1) - \sqrt{(2K+1)^2 + \frac{9}{4} \alpha(\alpha-4)} \right] \quad (2b)$$

mit  $\alpha = \frac{A}{B}$ .<sup>7</sup> Die Bezeichnungen auf den linken Seiten deuten an, dass diesen Termen im Falle  $b'$   $\mathcal{A}$  bzw.  $\Pi$  Termsymbole entsprechen, während im Falle  $d'$  die Komponente von  $L$  in der Richtung der Rotationsachse die Werte  $\varrho = -1$  bzw.  $\varrho = +1$  annimmt.

Die weiteren drei Eigenwerte sind die Wurzeln der Gleichung

$$\begin{vmatrix} 4\mathcal{A} + B[K(K+1) - 2] - W & 2B\sqrt{(K-1)(K+2)} & 0 \\ 2B\sqrt{(K-1)(K+2)} & A + B[K(K+1) + 4] - W & 2B\sqrt{3K(K+1)} \\ 0 & 2B\sqrt{3K(K+1)} & B[K(K+1) + 6] - W \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

Für die Darstellung der Wurzeln dieser Gleichung eignet sich am besten eine Reihenentwicklung,<sup>8</sup> in der die Berücksichtigung der ersten zwei Glieder nicht nur in der Nähe der Grenzfälle, sondern auch im Über-

<sup>5</sup> E. L. Hill und J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 32, 250, 1928.

<sup>6</sup> G. H. Dieke, Zs. f. Phys. 57, 77, 1929.

<sup>7</sup> Die Konstante  $A$  (und somit  $\alpha$ ) wird in dieser Arbeit durchweg als positiv angenommen; diese Annahme ist allerdings nur für die Korrelationen zwischen den Grenzfällen  $b'$ - $d'$  von Bedeutung.

<sup>8</sup> I. Kovács und S. Singer, Phys. Zeits. 43, 362, 1942. Vgl. auch A. Budó, Zs. f. Phys. 96, 219, 1935.

gangsfall (d. h. für alle Werte von  $\alpha = \frac{A}{B}$  und  $K$ ) eine genügende Näherung bedeutet. Wir erhalten<sup>9</sup>:

$$\left\{ \begin{aligned} W_{|A|=2, \varrho=-2} &= B \left\{ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) + \right. \\ &+ 2 \sqrt{(2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha(\alpha-4) + \frac{4}{3}} - \\ &\left. - \frac{1}{3} (\alpha-2) \frac{2(2K+1)^2 - \frac{35}{36} \alpha(\alpha-4) - \frac{8}{9}}{(2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha(\alpha-4) + \frac{4}{3}} \right\} \end{aligned} \right. \quad (4a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} W_{|A|=1, \varrho=0} &= B \left\{ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) \right. \\ &+ \frac{2}{3} (\alpha-2) \frac{2(2K+1)^2 - \frac{35}{36} \alpha(\alpha-4) - \frac{8}{9}}{(2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha(\alpha-4) + \frac{4}{3}} \left. \right\} \end{aligned} \right. \quad (4b)$$

$$\left\{ \begin{aligned} W_{|A|=0, \varrho=+2} &= B \left\{ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) - \right. \\ &- 2 \sqrt{(2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha(\alpha-4) + \frac{4}{3}} - \\ &\left. - \frac{1}{3} (\alpha-2) \frac{2(2K+1)^2 - \frac{35}{36} \alpha(\alpha-4) - \frac{8}{9}}{(2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha(\alpha-4) + \frac{4}{3}} \right\} \end{aligned} \right. \quad (4c)$$

<sup>9</sup> Vgl. die Formeln (1) und (15) in der Arbeit von *I. Kovács* und *S. Singer*. Die weiteren Glieder können leicht aus der Gl. (12) daselbst erhalten werden. Die nächsten Glieder in (4a)–(4c) lauten der Reihe nach:

$$\begin{aligned} &- 24B \frac{\left\{ \frac{1}{3} (\alpha-2) \left[ 2(2K+1)^2 - \frac{35}{36} \alpha(\alpha-4) - \frac{8}{9} \right] \right\}^2}{\left\{ 4 \left[ (2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha(\alpha-4) + \frac{4}{3} \right] \right\}^{5/2}} ; 0 ; \\ &+ 24B \frac{\left\{ \frac{1}{3} (\alpha-2) \left[ 2(2K+1)^2 - \frac{35}{36} \alpha(\alpha-4) - \frac{8}{9} \right] \right\}^2}{\left\{ 4 \left[ (2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha(\alpha-4) + \frac{4}{3} \right] \right\}^{5/2}} \end{aligned}$$

Man sieht leicht, dass diese Formeln (ebenso wie die Formeln (2)) für grosse Werte von  $\alpha$  und kleine Werte von  $K$  mit grosser Näherung in die im Falle  $b'$  gültigen Ausdrücke (1b) (mit  $\mathcal{A} = \pm 2, \pm 1, 0$ ) übergehen; andererseits, für kleine Werte von  $\alpha$  und grosse Werte von  $K$ , nähern sie sich den Werten

$$W_{\rho} = \frac{1}{2} A [L(L+1) - \rho^2] + B R (R+1) \quad (5)^{10}$$

$$\text{mit } R = K - \rho \quad (\rho = \pm 2, \pm 1, 0)$$

die die Termwerte in der Nähe des Falles  $d'$  darstellen.

1b. Anwendung auf das 4d-Termkomplex des  $\text{He}_2$  Moleküls. Wir prüfen die Formeln (2) und (4) bei dem 4d-Termkomplex des  $\text{He}_2$ . Aus den empirischen Termwerten, die aus gemessenen Bandenlinien erhalten werden können,<sup>11</sup> wurden die entsprechenden Grössen  $B K (K+1)$  abgezogen und die so erhaltenen Werte in der Figur 1. durch Punkte dargestellt. Die ausgezogenen Linien geben die auf Grund der Formeln (2) und (4) berechneten Termwerte an; der grösseren Genauigkeit halber wurde in (4a) und (4c) je ein weiteres Glied in Betracht gezogen.<sup>9</sup> Die Rotationskonstanten  $B$  und  $D$  wurden bestimmt auf Grund der Tat-

Tabelle 1.

$B_b = 7.084$	$D_b = -5.28 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_b = 11.28$	$A_b = 80$
$B_a = 7.063$	$D_a = -5.01 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_a = 11.32$	$A_a = 80$

sache, dass das arithmetische Mittel der zwei Terme in (2) und ebenso das Mittel der drei Terme in (4) der einfachen Formel eines Singulettermes genügen.<sup>6</sup> Die aus (2) berechneten  $B$  und  $D$ -Werte sind von den aus (4) erhaltenen ein wenig verschieden; das deutet darauf hin, dass die Annahme der „reinen Präzession“ nicht streng erfüllt ist. (S. Tabelle 1.) Trotzdem erhält man, wenn innerhalb der zwei Gruppen  $b$  ( $\rho = -1, +1$ ; vgl. (2)) und  $a$  ( $\rho = -2, 0 + 2$ ; vgl. (4)) die entsprechenden Konstanten benutzt werden, eine verhältnismässig gute Übereinstimmung. Die (in den Termformeln (2) und (4) nicht ausgeschrie-

<sup>10</sup> Das erste Glied von (5), das im Fall  $b'$  dem Ausdruck  $A \mathcal{A}^2$  entspricht, erhält man folgendermassen. Da im Falle  $d'$  nicht  $\mathcal{A}$ , sondern  $\rho$  eine gute Quantenzahl ist, hat man  $\mathcal{A}^2$  durch  $L(L+1) - \rho^2$  zu ersetzen. Der Faktor  $\frac{1}{2}$  rührt davon her, dass die ursprüngliche Entartung der Eigenfunktionen des Falles  $b'$  aufgehoben ist.

<sup>11</sup> Y. Fujioka, Zs. f. Phys. 63, 175, 1930., G. H. Dieke, S. Imanishi, T. Takamine, Zs. f. Phys. 57, 305, 1929.

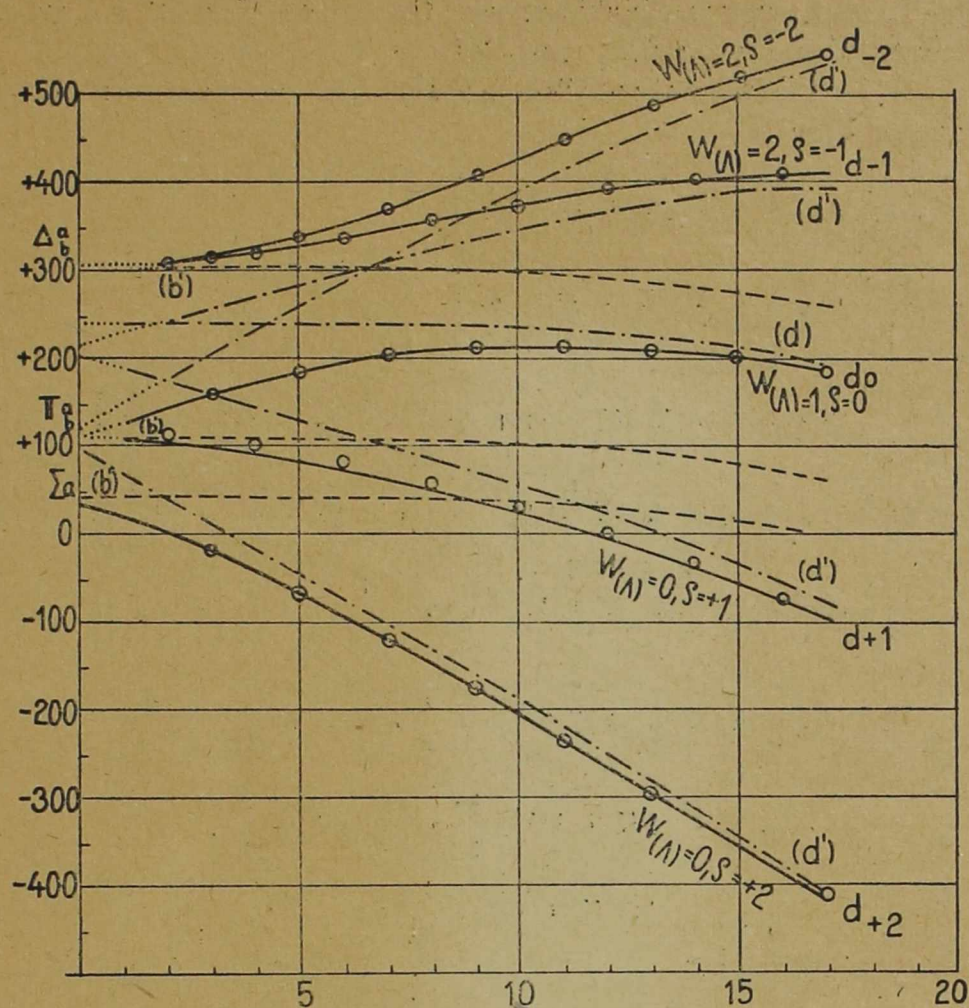


Fig. 1.

benen) Glieder, die von der Änderung des Trägheitsmoments des Moleküls mit wachsender Rotation herrühren, hätten im reinen Fall  $b'$  bzw.  $d'$  die Form  $DK^2(K+1)^2$  bzw.  $DR^2(R+1)^2$ . Wir haben bei der Ergänzung von (2) und (4) die letztere Form benutzt, da bei grösseren Quantenzahlen, wo diese Glieder merklichen Einfluss haben (Abbiegen der Kurven in der Fig. 1.), die Terme schon dem Fall  $d'$  nahe stehen. Für die Konstanten  $\alpha$  ergaben sich aus den Termdifferenzen (2a)–(2b) und (4a)–(4c) die in der Tabelle angegebenen Werte  $\alpha_a$  und  $\alpha_b$ . ( $\alpha_a$  ist der Mittelwert jener Zahlen, die für verschiedene Quantenzahlen berechnet wurden, während  $\alpha_b$  so gewählt werden konnte, dass die Konstante  $A = B\alpha$  in beiden Gruppen  $a$  und  $b$  den gleichen Wert habe.)

Die gestrichelten bzw. Resultatslinien stellen die Termwerte im Fall  $b'$  bzw.  $d'$  dar (auf Grund der Gl.-en (1b) bzw. (5), vervollständigt durch die Glieder  $DK^2(K+1)^2$  bzw.  $DR^2(R+1)^2$ ). Die Figur stimmt

völlig überein mit der Abbildung der *Diekeschen Arbeit*,<sup>6</sup> in der die experimentellen Data aufgetragen sind.

2a. *Intensitätsverteilung.* Wir schreiben die Energiewerte (2) und (4) in der Form

$$W_2^b = B \left[ \frac{5}{2} \alpha + 1 + K(K+1) + u_1 \right] \quad (6a)$$

$$W_1^b = B \left[ \frac{5}{2} \alpha + 1 + K(K+1) - u_1 \right] \quad (6b)$$

und

$$W_2^a = B \left[ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) + 2u_2 - \frac{1}{2} (\alpha - 2) \left( v - \frac{2}{3} \right) \right] \quad (7a)$$

$$W_1^a = B \left[ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) + (\alpha - 2) \left( v - \frac{2}{3} \right) \right] \quad (7b)$$

$$W_0^a = B \left[ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) - 2u_2 - \frac{1}{2} (\alpha - 2) \left( v - \frac{2}{3} \right) \right] \quad (7c)$$

wo

$$u_1 = \sqrt{(2K+1)^2 + \frac{9}{4} \alpha (\alpha - 4)} ;$$

$$u_2 = \sqrt{(2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha (\alpha - 4) + \frac{4}{3}} ;$$

$$v = \frac{2}{3} \left( 1 + \frac{2(2K+1)^2 - \frac{35}{36} \alpha (\alpha - 4) - \frac{8}{9}}{u_2^2} \right)$$

Dann ergeben sich für die Elemente  $S_{A, A'}$  der Transformationsmatrix  $S$ , die die Energiematrix  $H_b$ , (vgl. (1)) in die Diagonalform  $W_A$  [vgl. (2) und (4)] nach der Gleichung  $SH_b, \tilde{S}^* = W_A$  überführt, die folgenden Ausdrücke:

$$S_{22}^b = \frac{2\sqrt{(K-1)(K+2)}}{\sqrt{C(K)}} ; \quad S_{21}^b = \frac{-\left[ 3\left(\frac{\alpha}{2} - 1\right) - u_1 \right]}{\sqrt{C(K)}} \quad (8)$$

$$S_{12}^b = \frac{3\left(\frac{\alpha}{2} - 1\right) - u_1}{\sqrt{C(K)}} ; \quad S_{22}^b = \frac{2\sqrt{(K-1)(K+2)}}{\sqrt{C(K)}}$$

und

$$S_{22}^a = \frac{\sqrt{(K-1)(K+2)} \left[ u_2 + (\alpha - 2) \left( 1 - \frac{v}{4} \right) \right]}{\sqrt{C_2(K)}} ;$$

$$\left. \begin{aligned}
 S_{21}^a &= \frac{\left[ u_2 + (\alpha - 2) \left( 1 - \frac{v}{4} \right) \right] \left[ u_2 - (\alpha - 2) \left( 1 + \frac{v}{4} \right) \right]}{\sqrt{C_2(K)}} ; \\
 S_{20}^a &= \frac{\sqrt{3K(K+1)} \left[ u_2 - (\alpha - 2) \left( 1 + \frac{v}{4} \right) \right]}{\sqrt{C_2(K)}} \\
 S_{12}^a &= \frac{2\sqrt{(K-1)(K+2)}(1+v)}{\sqrt{C_1(K)}} ; \\
 S_{11}^a &= \frac{-(\alpha-2)(3-v)(1+v)}{\sqrt{C_1(K)}} ; \\
 S_{10}^a &= \frac{-2\sqrt{3K(K+1)}(3-v)}{\sqrt{C_1(K)}} \\
 S_{02}^a &= \frac{-\sqrt{(K-1)(K+2)} \left[ u_2 - (\alpha - 2) \left( 1 - \frac{v}{4} \right) \right]}{\sqrt{C_0(K)}} ; \\
 S_{01}^a &= \frac{\left[ u_2 - (\alpha - 2) \left( 1 - \frac{v}{4} \right) \right] \left[ u_2 + (\alpha - 2) \left( 1 + \frac{v}{4} \right) \right]}{\sqrt{C_0(K)}} ; \\
 S_{00}^a &= \frac{-\sqrt{3K(K+1)} \left[ u_2 + (\alpha - 2) \left( 1 + \frac{v}{4} \right) \right]}{\sqrt{C_0(K)}}
 \end{aligned} \right\} (9)$$

mit 
$$C(K) = \left[ 3 \left( \frac{\alpha}{2} - 1 \right) - u_1 \right]^2 + 4(K-1)(K+2)$$

$$C_2(K) = \frac{1}{16B^4} \left\{ [(W_2^a - W_0^o)^2 + H_{01}^2] (W_2^a - W_2^o)^2 + H_{12}^2 (W_2^a - W_0^o)^2 \right\} ;$$

$$C_1(K) = \frac{1}{(\alpha-2)^2 B^4} \left\{ [(W_1^a - W_0^o)^2 + H_{01}^2] (W_1^a - W_2^o)^2 + H_{12}^2 (W_1^a - W_0^o)^2 \right\} ;$$

$$C_0(K) = \frac{1}{16B^4} \left\{ [(W_0^a - W_0^o)^2 + H_{01}^2] (W_0^a - W_2^o)^2 + H_{12}^2 (W_0^a + W_0^o)^2 \right\}$$

[Die Elemente (8) gehören zu der Termgruppe  $b$  in (2), die Elemente (9) zu der Termgruppe  $a$  in (4)].

Mit Hilfe der obigen Matrix  $S$  sind die gestörten Amplituden  $q$  eines Überganges, bei dem der obere Zustand dem intermediären Fall  $b' - d'$ , der untere dem Fall  $b'$  angehört, aus den ungestörten  $q_b$ , nach der Gleichung

$$q(|\mathcal{A}|, K; |\mathcal{A}'|, K') = \sum_{\mathcal{A}''} S_{\mathcal{A}\mathcal{A}''}^{\sigma} q_b(|\mathcal{A}''|, K; |\mathcal{A}'|, K') \quad (10)$$

zu berechnen. Hier ist  $\mathcal{A}'' = 2, 1$  für  $\sigma = b'$  und  $\mathcal{A}'' = 2, 1, 0$  für  $\sigma = a$ . Je nachdem  $K' = K + 1, K, K - 1$  ist, erhält man aus den Ausdrücken  $|q(\mathcal{A}, K; \mathcal{A}', K')|^2$  (diese sind die sogenannten  $i$ -Faktoren) die Intensitätsverteilung innerhalb der  $P, Q, R$  Zweige (von dem Boltzmann-Faktor abgesehen).

2b. Anwendung auf die Übergänge  $4d^3$ -Komplex  $\rightarrow 2p^3\Pi$  des  $He_2$ . Die relativen Intensitäten in den  $P, Q, R$  Zweigen der Übergänge  $4d^3\mathcal{A}_b \rightarrow 2p^3\Pi, 4d^3\Pi_b \rightarrow 2p^3\Pi, 4d^3\mathcal{A}_a - 2p^3\Pi, 4d^3\Pi_a - 2p^3\Pi, 4d^3\Sigma - 2p^3\Pi$  des  $He_2$  Moleküls hat Fujioka<sup>11</sup> ausgemessen. Hier gehören der untere Zustand  $2p^3\Pi$  dem Fall  $b'$ , die oberen Zustände  $^3\mathcal{A}_b, ^3\Pi_b$  und  $^3\mathcal{A}_a, ^3\Pi_a, ^3\Sigma$  dem intermediären Fall  $b' - d'$  an. Bei der Berechnung der entsprechenden  $i$ -Faktoren ist also in der Gl. (10)  $\mathcal{A}' = 1$  zu setzen; die Amplituden  $q_b(\mathcal{A}, K; \mathcal{A}, K')$  sind bekannt.<sup>12</sup> Diese  $i$ -Faktoren sind in der mittleren Spalte der Tabelle (2) angegeben. Diese Tabelle enthält ausserdem die  $i$ -Faktoren für die Übergänge, bei denen der obere Zustand dem reinen Fall  $b'$  bzw.  $d'$  angehört und die aus den allgemeinen Formeln durch die Substitution  $\alpha = \infty$ , bzw.  $\alpha = 0$ , leicht erhalten werden können. Man sieht, dass bei den  $d' \rightarrow b'$  Übergängen nur solche Zweige auftreten, für welche  $\mathcal{A}R = 0, \pm 1$  ist, den bekannten Auswahlregeln entsprechend. (In der Bezeichnung der Zweige entsprechen die oberen Buchstaben  $N, O, P, Q, R, S, T$  der Reihe nach den Sprüngen  $\mathcal{A}R = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$ .)

Wenn man die Intensität einer Linie, die der Quantenzahl  $K$  des oberen Zustandes gehört, so darstellt, dass man die Summe der Intensitäten der drei Linien  $P(K + 1), Q(K), R(K - 1)$  immer gleich 1 wählt, dann fallen sowohl der Boltzmann-Faktor, wie die ziemlich komplizierten  $C(K)$ -Faktoren heraus. Die so berechneten relativen Intensitäten sind in den Figuren (2)–(6) dargestellt. Die ausgezogenen, die gestrichelten und die Resultatslinien bedeuten der Reihe nach die theoretischen Kurven für die Fälle: intermediär,  $b' - d'$ ; die Punkte geben die Messdaten an. Die Figuren sind von kleinen Abweichungen abgesehen dieselben wie die entsprechenden Figuren von Fujioka, die durch numerische Lösungen erhalten wurden.<sup>12</sup>

<sup>12</sup> Siehe z. B. R. De L. Kronig u. Y. Fujioka, Zs. f. Phys. 63, 173, 1930.

Tabelle 2.

	$4d^2\Delta_0(b) \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b)$	$4d^2\Delta_0(int.) \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b')$	$4d^2\Delta_0(d') \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b')$	
$P(k+1)$	$\frac{3k(k-1)}{(k+1)(2k+1)}$	$\frac{3k(k+1)[u_1 - \frac{3}{2}\alpha + 2k+1]^2}{(k+1)(2k+1) \cdot C(k)}$	$\frac{3k}{k+1}$	${}^aP$
$Q(k)$	$\frac{3(k-1)(k+2)}{k(k+1)}$	$\frac{3[u_1 - \frac{3}{2}\alpha + 2k(k+1) - 1]^2}{k(k+1) \cdot C(k)}$	$\frac{3k(k+2)}{(k+1)(2k+1)}$	${}^nQ$
$R(k-1)$	$\frac{3(k+1)(k+2)}{k(2k+1)}$	$\frac{3(k-1)(k+1)[u_1 - \frac{3}{2}\alpha - 2k - 1]^2}{k(2k+1) \cdot C(k)}$	0	${}^sR$
	$4d^3\mathcal{J}_0(b) \rightarrow 2p^3\mathcal{J}(b)$	$4d^3\mathcal{J}_0(int.) \rightarrow 2p^3\mathcal{J}(b')$	$4d^3\mathcal{J}_0(d') \rightarrow 2p^3\mathcal{J}(b')$	
$P(k+1)$	$\frac{3k(k+2)}{(k+1)(2k+1)}$	$\frac{3k(k-1)[-u_1 + \frac{3}{2}\alpha + 2k+1]^2}{(k+1)(2k+1) \cdot C(k)}$	0	${}^oP$
$Q(k)$	$\frac{3}{k(k+1)}$	$\frac{3(k-1)(k+2)[u_1 - \frac{3}{2}\alpha - 1]^2}{k(k+1) \cdot C(k)}$	$\frac{3(k-1)(k+1)}{k(2k+1)}$	${}^pQ$
$R(k-1)$	$\frac{3(k-1)(k+1)}{k(2k+1)}$	$\frac{3(k+1)(k+2)[u_1 - \frac{3}{2}\alpha + 2k+1]^2}{k(2k+1) \cdot C(k)}$	$\frac{3(k+1)}{k}$	${}^qR$
	$4d^2\Delta_0(b) \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b)$	$4d^2\Delta_0(int.) \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b')$	$4d^2\Delta_0(d') \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b')$	
$P(k+1)$	$\frac{3k(k-1)}{(k+1)(2k+1)}$	$\frac{3k(k+2)\{u_2 + k + (u_2 + k)(u_2 - \frac{v}{2}(\alpha-2)) - [2 + (1 - \frac{v^2}{16})(\alpha-2)](\alpha-2)\}^2}{(k+1)(2k+1) \cdot C_2(k)}$	$\frac{6(k+1)}{2k+3}$	${}^rP$
$Q(k)$	$\frac{3(k-1)(k+2)}{k(k+1)}$	$\frac{3\{u_2 + (u_2 - 1)[u_2 - \frac{v}{2}(\alpha-2)] + [2(k+k-1) - (1 - \frac{v^2}{16})(\alpha-2)](\alpha-2)\}^2}{k(k+1) \cdot C_2(k)}$	0	${}^sQ$
$R(k-1)$	$\frac{3(k+1)(k+2)}{k(2k+1)}$	$\frac{3(k-1)(k+1)\{u_2 + (k+1)[u_2 + k + (u_2 + k)(u_2 - \frac{v}{2}(\alpha-2)) - [2 + (1 - \frac{v^2}{16})(\alpha-2)](\alpha-2)]\}^2}{k(2k+1) \cdot C_2(k)}$	0	${}^tR$
	$4d^2\mathcal{J}_0(b) \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b)$	$4d^2\mathcal{J}_0(int.) \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b')$	$4d^2\mathcal{J}_0(d') \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b')$	
$P(k+1)$	$\frac{3k(k+2)}{(k+1)(2k+1)}$	$\frac{3k(k+2)[2(2k+1-v)(1-v) + (3-v)(1+v)\alpha]^2}{(k+1)(2k+1) \cdot C_1(k)}$	$\frac{k(k+2)(2k-1)}{(k+1)(2k+1)(2k+3)}$	${}^oP$
$Q(k)$	$\frac{3}{k(k+1)}$	$\frac{3[2(2k+1-v)(2k+1+v) - (3-v)(1+v)\alpha]^2}{k(k+1) \cdot C_1(k)}$	$\frac{(2k-1)(2k+3)}{k(k+1)}$	${}^oQ$
$R(k-1)$	$\frac{3(k-1)(k+1)}{k(2k+1)}$	$\frac{3(k-1)(k+1)[2(2k+1+v)(1-v) - (3-v)(1+v)\alpha]^2}{k(2k+1) \cdot C_1(k)}$	$\frac{(k-1)(k+1)(2k+3)}{k(2k-1)(2k+1)}$	${}^oR$
	$4d^2\mathcal{Z}(b) \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b)$	$4d^2\mathcal{Z}(int.) \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b')$	$4d^2\mathcal{Z}(d') \rightarrow 2p^2\mathcal{J}(b')$	
$P(k+1)$	$\frac{k+2}{2k+1}$	$\frac{3k(k+2)\{u_2 + k + (u_2 + k)[u_2 - \frac{v}{2}(\alpha-2)] - [2 + (1 - \frac{v^2}{16})(\alpha-2)](\alpha-2)\}^2}{(k+1)(2k+1) \cdot C_0(k)}$	0	${}^nP$
$Q(k)$	1	$\frac{3\{u_2 + (u_2 + 1)[u_2 - \frac{v}{2}(\alpha-2)] + [2(k+k+1) - (1 - \frac{v^2}{16})(\alpha-2)](\alpha-2)\}^2}{k(k+1) \cdot C_0(k)}$	0	${}^oQ$
$R(k-1)$	$\frac{k-1}{2k+1}$	$\frac{3(k-1)(k+1)\{u_2 + (k+1)[u_2 + k + (u_2 + k)[u_2 - \frac{v}{2}(\alpha-2)] - [2 + (1 - \frac{v^2}{16})(\alpha-2)](\alpha-2)]\}^2}{k(2k+1) \cdot C_0(k)}$	$\frac{6k}{2k-1}$	${}^pR$



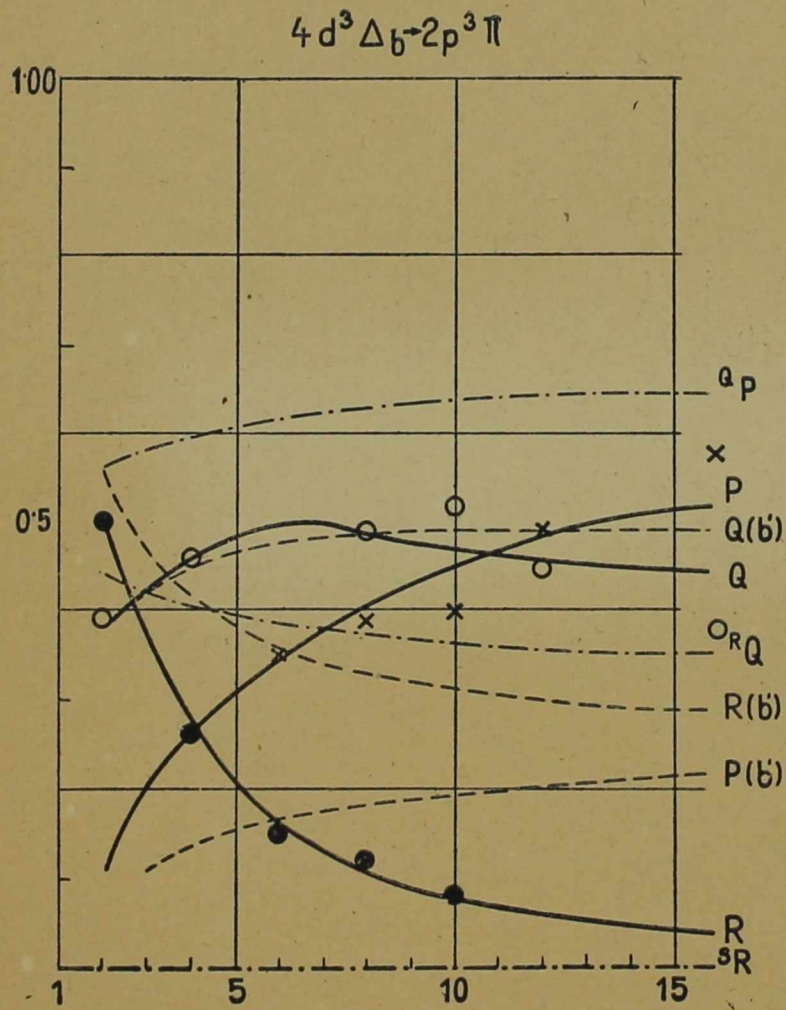


Fig. 2.

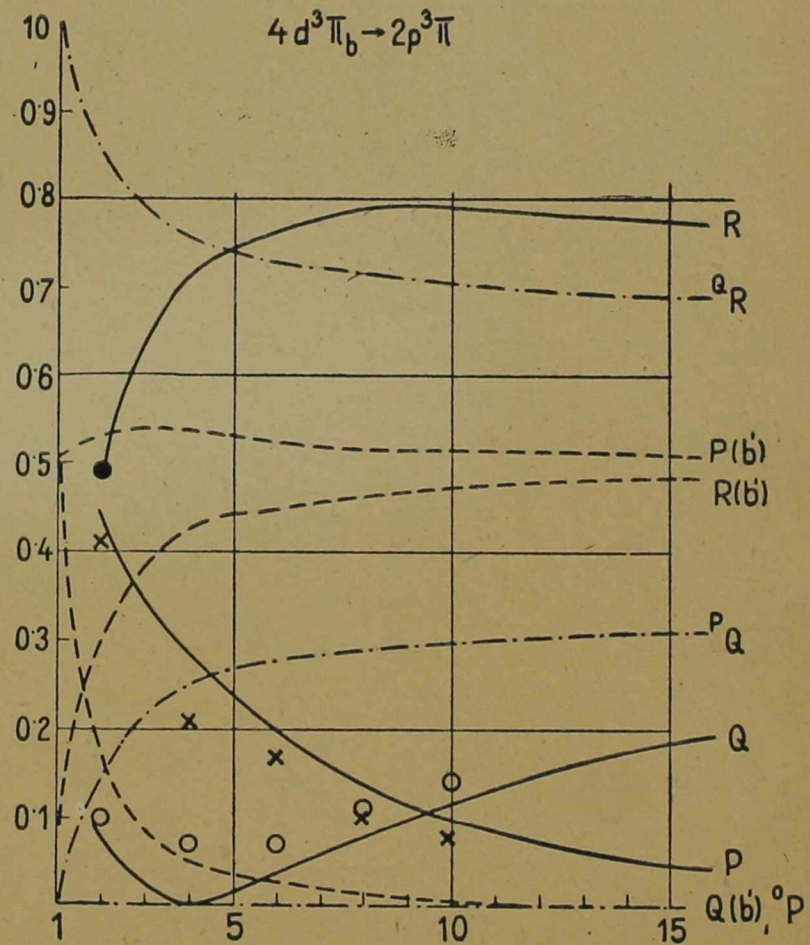


Fig. 3.

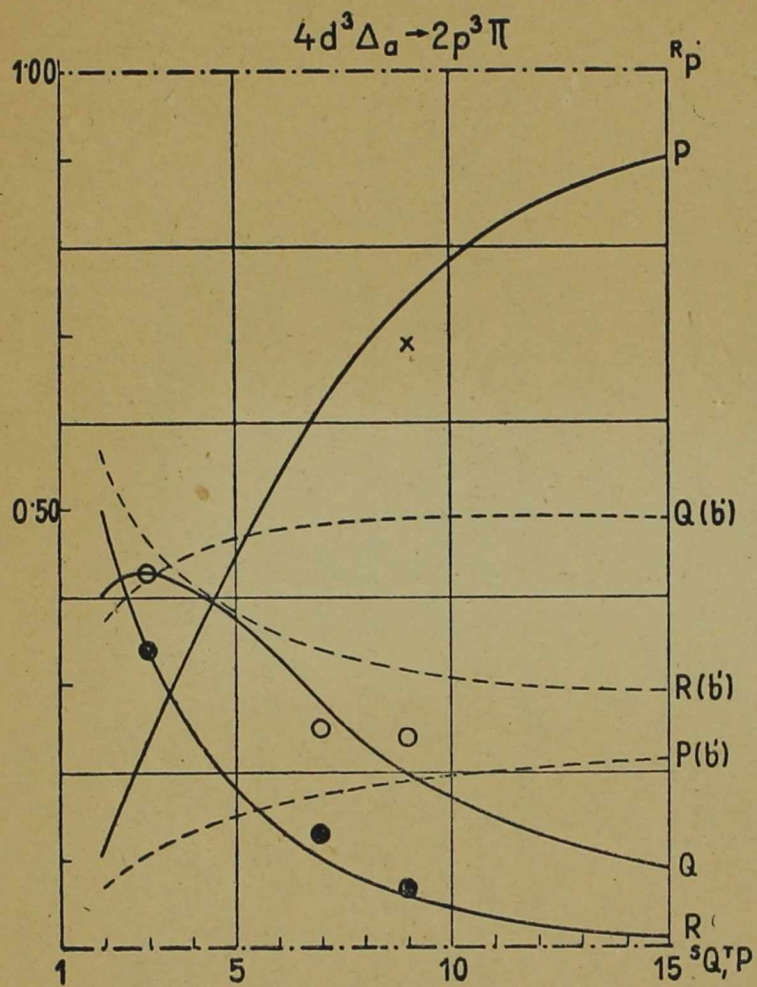


Fig. 4.

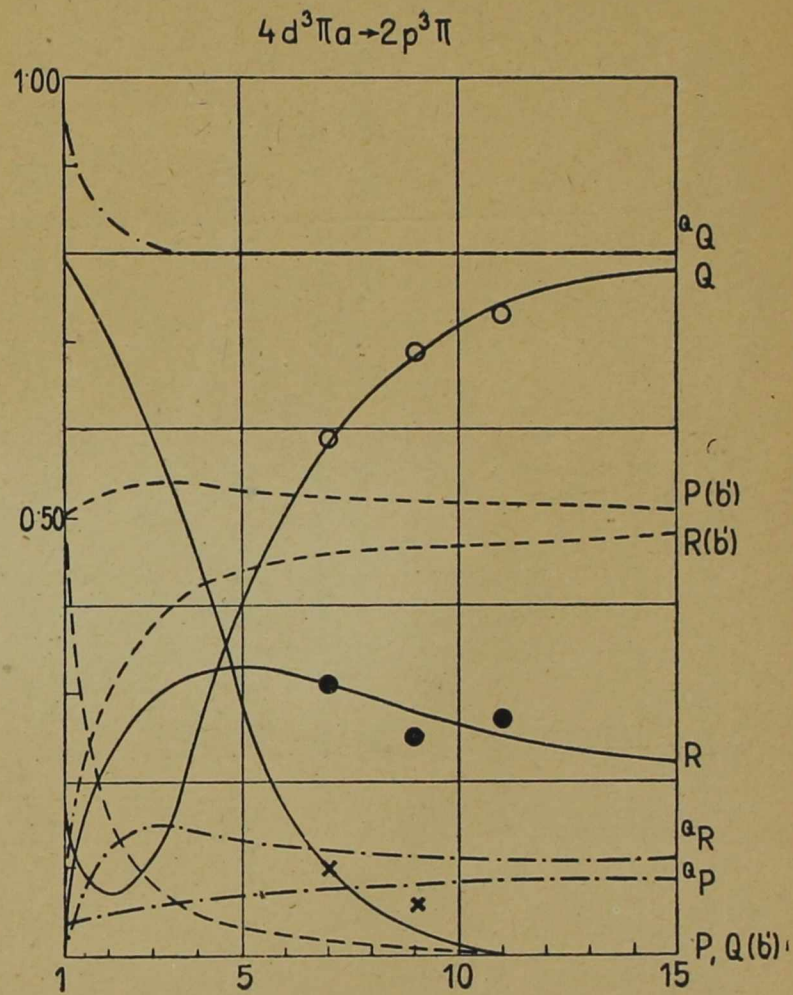


Fig. 5.

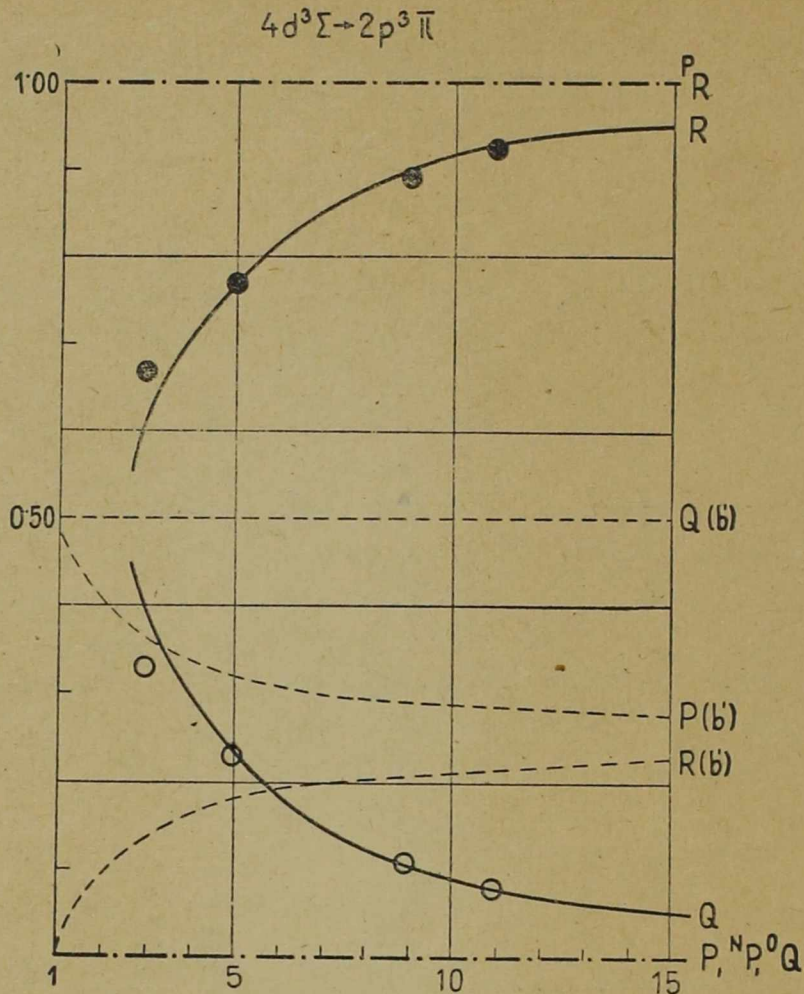


Fig. 6.

3a. *Zeeman-Effekt*. Im Falle eines äusseren Magnetfeldes muss man neben  $H_b$ , in (1) noch eine andere Matrix  $H^{(M)}$  berücksichtigen, deren Elemente sind (wieder mit der Annahme der „reinen Präzession“):<sup>13</sup>

$$H^{(M)}(A, K; A, K) = 2\beta A^2; H^{(M)}(A, K; A \pm 1, K) = -\beta [L(L+1) - A(A \pm 1)]^{1/2} [(K \mp A)(K \pm A + 1)]^{1/2} \quad (11)$$

mit

$$\beta = \frac{\Delta v_n M}{2K(K+1)}; \quad \Delta v_n = \frac{H \cdot e}{4\pi m c^2}$$

( $M = K, K-1, \dots, -K$  die magnetische Quantenzahl,  $\Delta v_n$  die normale Zeeman-Aufspaltung).

<sup>13</sup> Reiche u. Rademacher, Zs. f. Phys. 39, 444, 1926, 41, 453, 1927.

Für ein  $d$ -Termkomplex im intermediären Fall  $b' - d'$  sind unter den Eigenwerten der Matrix  $H_b + H^{(M)}$  nur die folgenden zwei bekannt<sup>14</sup>

$$W_{|A|=2, q=-1}^{(M)} = B \left[ \frac{5}{2} \alpha + 1 + K(K+1) + 5\gamma + (1-\gamma) u'_1 \right] \quad (12a)$$

$$W_{|A|=1, q=+1}^{(M)} = B \left[ \frac{5}{2} \alpha + 1 + K(K+1) + 5\gamma - (1-\gamma) u'_1 \right] \quad (12b)$$

wo 
$$\gamma = \frac{\beta}{B}; \quad u'_1 = \sqrt{(2K+1)^2 + \frac{9}{4} \alpha' (\alpha' - 4)}; \quad \alpha' = \frac{\alpha}{1-\gamma}$$

Bei der Berechnung der drei weiteren Eigenwerte ist auch hier das in §. 1a, benutzte Verfahren anwendbar. Es ergibt sich:

$$W_{|A|=2, q=-2}^{(M)} = B \left\{ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) + \frac{10}{3} \gamma + (1-\gamma) \left[ 2u'_2 - \frac{1}{2} (\alpha' - 2) \left( v' - \frac{2}{3} \right) \right] \right\} \quad (13a)$$

$$W_{|A|=1, q=0}^{(M)} = B \left\{ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) + \frac{10}{3} \gamma + (1-\gamma) (\alpha' - 2) \left( v' - \frac{2}{3} \right) \right\} \quad (13b)$$

$$W_{|A|=0, q=+2}^{(M)} = B \left\{ \frac{1}{3} (5\alpha + 8) + K(K+1) + \frac{10}{3} \gamma + (1-\gamma) \left[ -2u'_2 - \frac{1}{2} (\alpha' - 2) \left( v' - \frac{2}{3} \right) \right] \right\} \quad (13c)$$

wo

$$u'_2 = \sqrt{(2K+1)^2 + \frac{13}{12} \alpha' (\alpha' - 4) + \frac{4}{3}};$$

$$v' = \frac{2}{3} \left( 1 + \frac{2(2K+1)^2 - \frac{35}{36} \alpha' (\alpha' - 4) - \frac{8}{9}}{u'^2_2} \right)$$

Die Aufspaltung der Terme im Magnetfeld wird erhalten, indem von den obigen Energiewerten die feldlosen Energien [zweckmässigerweise in der Gestalt (6) und (7)] abgezogen werden. So bekommt man

$$\Delta_{2,-1}^{(M)} = W_{|A|=2, q=-1}^{(M)} - W_{|A|=2, q=-1} = B \{ 5\gamma + (1-\gamma) u'_1 - u_1 \} \quad (14a)$$

<sup>14</sup> J. K. Knipp, Phys. Rev. 47, 673, 1935.

$$\mathcal{A}_{1,+1}^{(M)} = W_{|\mathcal{A}|=1, \varrho=+1}^{(M)} - W_{|\mathcal{A}|=1, \varrho=+1} = B \left\{ 5\gamma - (1-\gamma)u'_1 + u_1 \right\} \quad (14b)$$

und

$$\mathcal{A}_{2,-2}^{(M)} = W_{|\mathcal{A}|=2, \varrho=-2}^{(M)} - W_{|\mathcal{A}|=2, \varrho=-2} = B \left\{ \frac{10}{3}\gamma + \right. \quad (15a)$$

$$\left. + (1-\gamma) \left[ 2u'_2 - \frac{1}{2}(\alpha'-2) \left( v' - \frac{2}{3} \right) \right] - 2u_2 + \frac{1}{2}(\alpha-2) \left( v - \frac{2}{3} \right) \right\}$$

$$\mathcal{A}_{1,0}^{(M)} = W_{|\mathcal{A}|=1, \varrho=0}^{(M)} - W_{|\mathcal{A}|=1, \varrho=0} = B \left\{ \frac{10}{3}\gamma + \right. \quad (15b)$$

$$\left. + (1-\gamma)(\alpha'-2) \left( v' - \frac{2}{3} \right) - (\alpha-2) \left( v - \frac{2}{3} \right) \right\}$$

$$\mathcal{A}_{0,+2}^{(M)} = W_{|\mathcal{A}|=0, \varrho=+2}^{(M)} - W_{|\mathcal{A}|=0, \varrho=+2} = B \left\{ \frac{10}{3}\gamma - \right. \quad (15b)$$

$$\left. - (1-\gamma) \left[ 2u'_2 + \frac{1}{2}(\alpha'-2) \left( v' - \frac{2}{3} \right) \right] + 2u_2 + \frac{1}{2}(\alpha-2) \left( v - \frac{2}{3} \right) \right\}$$

Diese Formeln sind gültig für alle Werte von  $\alpha$  und  $K$ , d. h. für den intermediären Fall. Wie man leicht bestätigt, gehen (14) und (15) für grosse  $\alpha$  und kleine  $K$ —d. h. wenn  $u'_1 = \frac{3}{2}(\alpha' - 2)$ ,  $u'_2 = \alpha' - 2$ ,  $v' = 0$  und  $u_1 = \frac{3}{2}(\alpha - 2)$ ,  $u_2 = \alpha - 2$ ,  $v = 0$  gesetzt werden können — in die als Ausgangspunkt dienenden Formeln  $\mathcal{A}^{(M)}(b') = 2\beta \mathcal{A}^2$  im Fall  $b'$  über:

$$\mathcal{A}_{2,-1}^{(M)}(b') = B \left\{ 5\gamma + (1-\gamma) \frac{3}{2} \left( \frac{\alpha}{1-\gamma} - 2 \right) - \frac{3}{2}(\alpha-2) \right\} = 8\beta \quad (16a)$$

( $|\mathcal{A}| = 2$ )

$$\mathcal{A}_{1,+1}^{(M)}(b') = B \left\{ 5\gamma - (1-\gamma) \frac{3}{2} \left( \frac{\alpha}{1-\gamma} - 2 \right) + \frac{3}{2}(\alpha-2) \right\} = 2\beta \quad (16b)$$

( $|\mathcal{A}| = 1$ )

und

$$\mathcal{A}_{2,-2}^{(M)}(b') = B \left\{ \frac{10}{3}\gamma + (1-\gamma) \left[ 2 \left( \frac{\alpha}{1-\gamma} - 2 \right) - \right. \right. \quad (17a)$$

$$\left. \left. - \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha}{1-\gamma} - 2 \right) \left( -\frac{2}{3} \right) \right] - 2(\alpha-2) + \frac{1}{2}(\alpha-2) \left( -\frac{2}{3} \right) \right\} = 8\beta$$

( $|\mathcal{A}| = 2$ )

$$\mathcal{A}_{1,0}^{(M)}(b') = B \left\{ \frac{10}{3} \gamma + (1 - \gamma) \left( \frac{\alpha}{1 - \gamma} - 2 \right) \left( -\frac{2}{3} \right) - (\alpha - 2) \left( -\frac{2}{3} \right) \right\} = 2\beta \quad (|\mathcal{A}| = 1) \quad (17b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{0,+2}^{(M)}(b') = & B \left\{ \frac{10}{3} \gamma - (1 - \gamma) \left[ 2 \left( \frac{\alpha}{1 - \gamma} - 2 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha}{1 - \gamma} - 2 \right) \left( -\frac{2}{3} \right) \right] \right. \\ & \left. + 2(\alpha - 2) + \frac{1}{2}(\alpha - 2) \left( -\frac{2}{3} \right) \right\} = 0 \quad (|\mathcal{A}| = 0) \quad (17c) \end{aligned}$$

Die  $|\mathcal{A}|$ -Werte auf den rechten Seiten weisen auf die Korrelationen mit den  $\mathcal{A}^{(M)}(b')$  hin.

Auf ähnliche Weise erhält man für  $\alpha = 0$  die Aufspaltungen  $\mathcal{A}^{(M)}(d') = \beta [K(K+1) + L(L+1) - R(R+1)]$  im Fall  $d'$ :

$$\mathcal{A}_{2,-1}^{(M)}(d') = B \{ 5\gamma + (1 - \gamma)(2K + 1) - (2K + 1) \} = -\beta 2(K - 2) \quad (R = K + 1) \quad (18a)$$

$$\mathcal{A}_{1,+1}^{(M)}(d') = B \{ 5\gamma - (1 - \gamma)(2K + 1) + (2K + 1) \} = \beta \cdot 2(K + 3) \quad (R = K - 1) \quad (18b)$$

und

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{2,-2}^{(M)}(d') = & B \left\{ \frac{10}{3} \gamma + (1 - \gamma) \left[ 2(2K + 1) + \frac{4}{3} \right] - \right. \\ & \left. - 2(2K + 1) - \frac{4}{3} \right\} = -\beta \cdot 4K \quad (R = K + 2) \quad (19a) \end{aligned}$$

$$\mathcal{A}_{1,0}^{(M)}(d') = B \left\{ \frac{10}{3} \gamma + (1 - \gamma) \left( -\frac{8}{3} \right) + \frac{8}{3} \right\} = 6\beta \quad (R = K) \quad (19b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{0,+2}^{(M)}(d') = & B \left\{ \frac{10}{3} \gamma - (1 - \gamma) \left[ 2(2K + 1) - \frac{4}{3} \right] + \right. \\ & \left. + 2(2K + 1) - \frac{4}{3} \right\} = \beta \cdot 4(K + 1) \quad (R = K - 2) \quad (19c) \end{aligned}$$

Die Ausdrücke  $R = K - \rho$  auf den rechten Seiten zeigen die Korrelationen mit den  $\mathcal{A}^{(M)}(d')$ .

3b. Anwendung auf die Zeeman-Aufspaltungen des 4d-Termkomplexes von  $He_2$ . Die Aufspaltungen des 4d-Termkomplexes von  $He_2$  im Magnet-

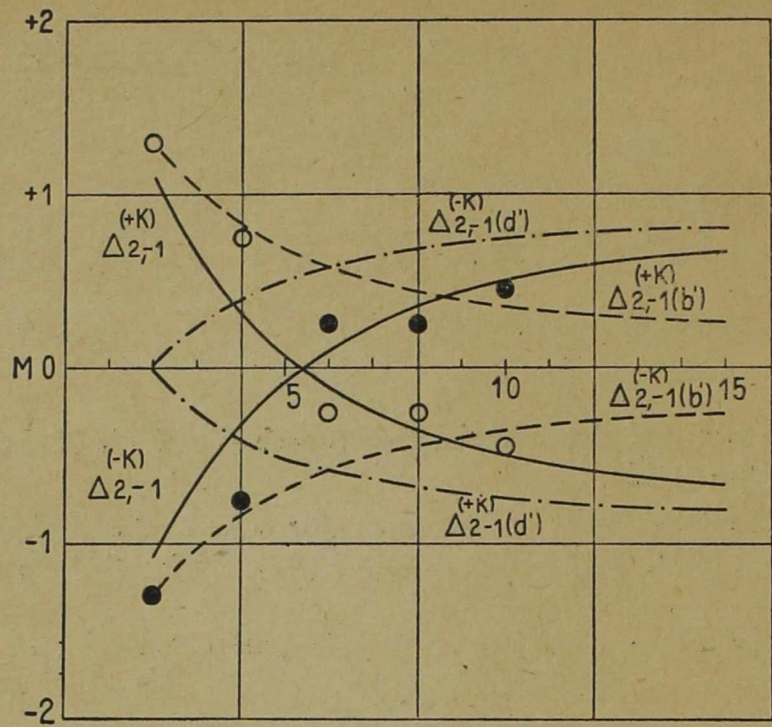


Fig. 7.

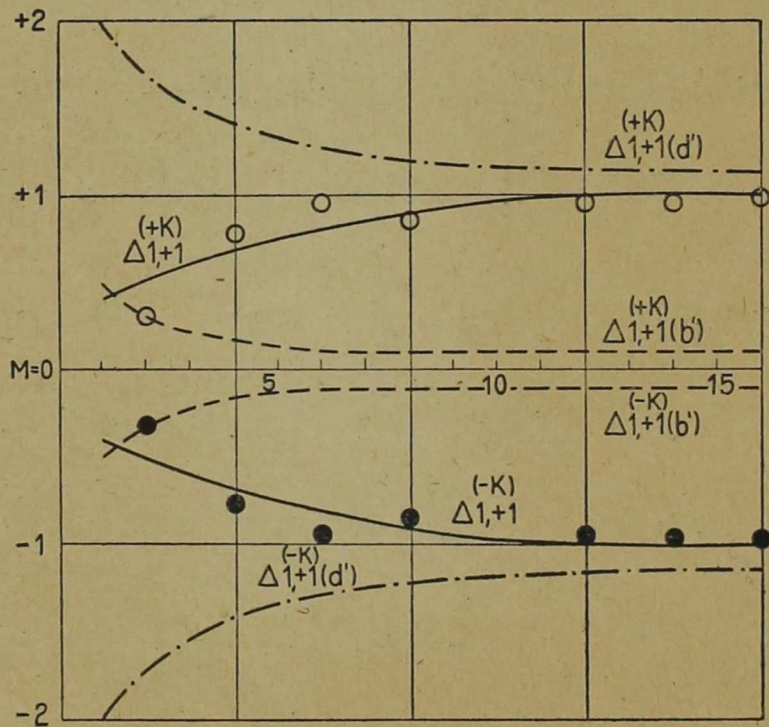


Fig. 8.

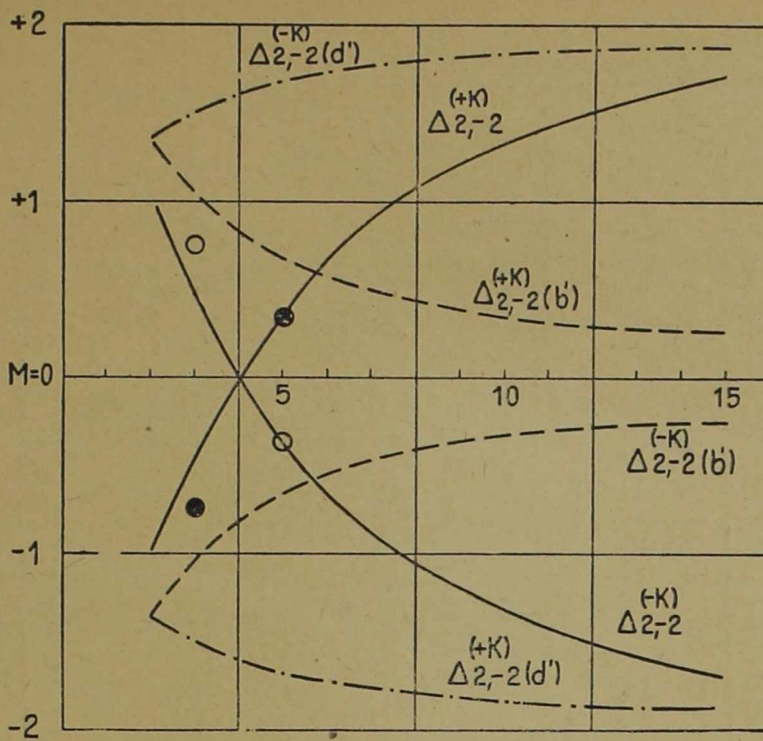


Fig. 9.

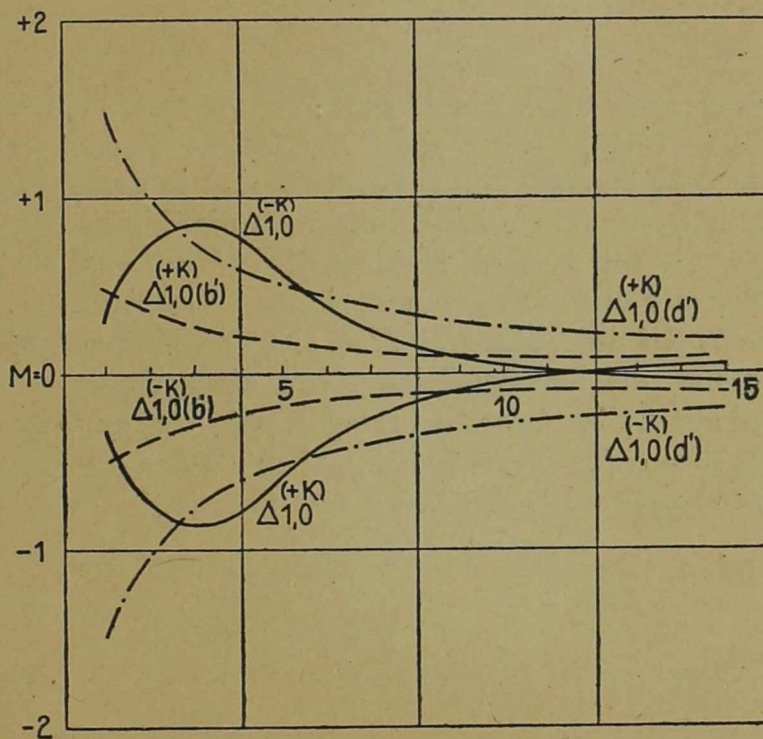


Fig. 10.



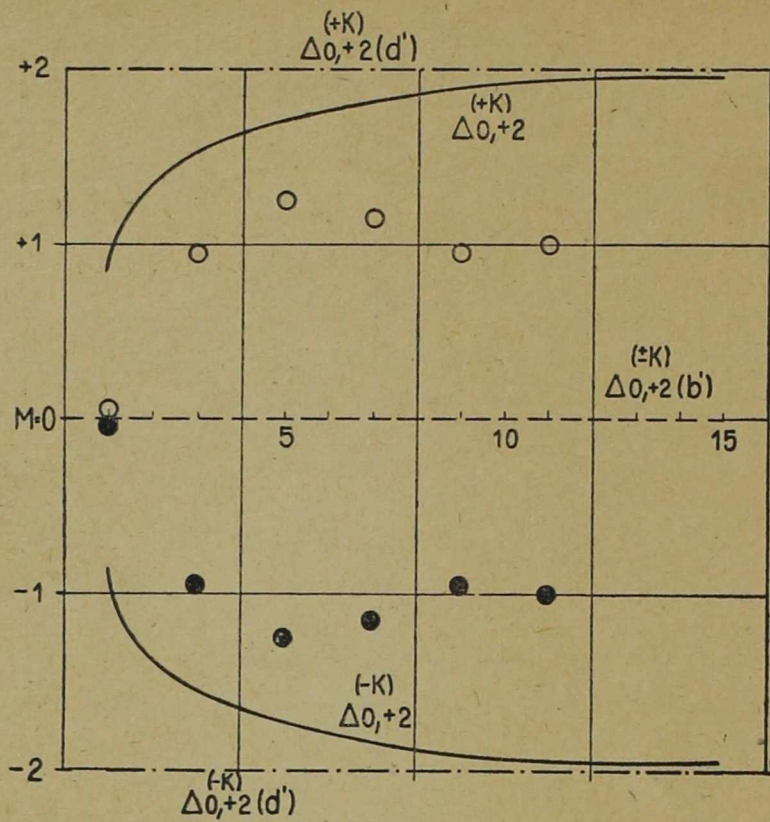


Fig. 11.

felde, die nach Messungen von *Millis*<sup>15</sup> bekannt sind, sind theoretisch nach den Formeln (14)–(15) mit den oben schon angegebenen Werten der Konstanten zu berechnen. Die Resultate sind in den Figuren 7–11 dargestellt; die ausgezogenen Linien bedeuten die Differenzen zwischen den Niveaus  $M = +K$  und  $M = 0$ , bzw.  $M = -K$  und  $M = 0$  im intermediären Fall  $b' - d'$ , gemessen in den Einheiten  $\Delta \nu_m$ . ( $\Delta \nu_m = 2,415 \text{ cm}^{-1}$ , das der Feldstärke  $H = 30,000$  Gauss entspricht.) Die gestrichelten und die Resultatslinien geben die Aufspaltungen in den Fällen  $b'$  und  $d'$  auf Grund der Gleichungen (16)–(19) an. Diese Figuren stimmen von kleinen Abweichungen abgesehen mit den durch numerische Lösungen gewonnenen Figuren von *Knipp* überein.<sup>14</sup>

<sup>15</sup> *Millis*, Phys. Rve. 38, 1148, 1931.

# ÜBER DIE FERMISCHE STATISTIK IN DER RELATIVITÄTSTHEORIE

VON KOLOMAN SZÉLL

(INGEGANGEN AM 15. FEBR. 1946.)

Es wird das relativistische, entartete, idealisierte Korpuskelgas in der Fermischen Statistik behandelt. In den Fällen verschiedener Entartungen 1.  $A$  (Entartungsparameter)  $< 1$ , 2)  $A = 1$ , 3)  $A > 1$ ,  $A \gg 1$  werden die gesamte Energie und die Zustandsgleichung des Systems auf einfachem Wege, zum Teil an die auf die Bosesche Statistik bezügliche Glasersche Abhandlung geknüpft, berechnet. Der wesentliche Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Entartung  $A > 1$ ,  $A \gg 1$ . In diesem Falle werden die Rechnungen mittels geeigneten Reihenentwicklungen durchgeführt. Das hier angegebene Verfahren ist in jedem Falle der Entartung  $A >$ ,  $A \gg 1$  — im Gegensatz zu den Folgerungen von Jüttner — anwendbar.

Das Maxwellsche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung in der speziellen Relativitätstheorie ist von Jüttner<sup>1</sup> behandelt worden. Jüttner untersuchte nämlich die kinetische Theorie des idealen einatomigen Gases mittels der Mechanik der speziellen Relativitätstheorie. Jüttner bestimmte die in der verallgemeinerten Maxwellschen Verteilungsfunktion des Gleichgewichtes auftretenden Konstanten mittels der Zustandsvariablen des Gases. Er berechnete in der Relativitätstheorie die Zustandsgleichung eines ruhenden idealen einatomigen Gases, die Temperaturabhängigkeit seiner Gesamtenergie und Entropie, sowie seiner freien Energie. Die wichtigsten thermodynamischen Funktionen, die einem ruhenden idealen einatomigen Gase vom Standpunkte der Relativitätstheorie auszukommen, sind in der Jüttnerschen Abhandlung mittels einzelnen Besselschen Funktionen explicit angegeben worden.

In einer späteren Arbeit hat Jüttner<sup>2</sup> neben der relativistischen Mechanik auch die Quantentheorie benutzt und dabei einerseits die Statistik von Bose, andererseits diejenige von Fermi angewandt. Das Hauptergebnis dieser Untersuchung bestand darin, dass im Ausdruck der Energie und Zustandsgleichung nicht mehr einzelne Besselschen Funktionen auftreten, sondern unendliche Reihen von solchen, die nach

<sup>1</sup> F. Jüttner, *Ann. d. Phys.* 34, 856, 1911.

<sup>2</sup> F. Jüttner, *ZS. f. Phys.* 47, 542, 1928.

steigenden Potenzen des Entartungsparameters vorschreiten und nur eine implizite Darstellung der physikalischen Grössen des Gases gestatten. Die auf die Fermische Statistik bezügliche Folgerung ist aber nur bei schwächer Entartung gültig.

Mit der Untersuchung eines der Bose-Statistik unterliegenden, relativistischen Korpuskelgases haben sich auch Glaser,<sup>3</sup> Kothari<sup>4</sup> und Singh beschäftigt. Glaser hat die Verteilungsfunktion eines solchen Gases angegeben, aus der sich die Teilchendichte, die Energiedichte und der Druck als Funktionen der Temperatur gewinnen lassen. Die gewonnenen Resultate sind gültig für beliebig schnell bewegte Teilchen, d. h. auch für Lichtquanten. Nach den Glaserschen Folgerungen stellt sich bei vollständiger Entartung ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Phasen ein, deren eine einem gesättigten Dampf, die andere dem Kondensat zu vergleichen ist. Für verschwindend kleine Ruhmasse gehen die Gesetze dieses gesättigten idealen Gases in die Gesetze der Hohlraumstrahlung über. Die Glaserschen Folgerungen lassen sich auf das de Brogliesche Lichtquantengas anwenden, in dem die Teilchen eine sehr kleine, aber endliche Ruhmasse haben.

In dieser Arbeit wird das der Fermi-Statistik unterliegende relativistische, ideale Korpuskelgas untersucht.

### I. Die Verteilungsfunktion der relativistischen Fermi-Statistik

Stellen wir uns das idealisierte Korpuskelgas vom Volumen  $V$  und der Temperatur  $T$  vor. Die allgemeine Verteilungsfunktion der Fermischen Statistik ist

$$f = \frac{1}{e^{a + \frac{\varepsilon}{kT}} + 1}, \quad (1)$$

wo  $\varepsilon$  die Energie eines Teilchens (einer Molekel) bedeutet. Die Anzahl der Quantenzustände mit Energien zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + d\varepsilon$  beträgt

$$Z = \frac{G V}{h^3} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon + d\varepsilon} dp_x dp_y dp_z, \quad (2)$$

$$dp_x dp_y dp_z = 4 \pi p^2 dp.$$

$G$  ist das Quantengewicht (wegen der Kreiselnatur), beim Elektron ist  $G = 2$ . In der Relativitätstheorie ist

<sup>3</sup> W. Glaser, ZS. f. Phys. 94, 677, 1935.

<sup>4</sup> D. S. Kothari and B. N. Singh, Proc. Roy. Soc. London (A), Nr. 973, 178, 135, 1941. Diese Arbeit war mir nicht zugänglich. S. noch W. Glaser, ZS. f. Phys. 118, 727, 1942.

$$p_x = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad p_y = \frac{m_0 v_y}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad p_z = \frac{m_0 v_z}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c},$$

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{m_0^2 v^2}{1 - \beta^2} = -m_0^2 c^2 + \frac{\epsilon^2}{c^2},$$

daher ist

$$p = \frac{1}{c} \sqrt{\epsilon^2 - \epsilon_0^2}.$$

Mithin wird aus (2)

$$Z = \frac{4\pi G V}{h^3 c^3} \int \sqrt{\epsilon^2 - \epsilon_0^2} d\epsilon. \quad (3)$$

Für die Anzahl der Teilchen mit Energien zwischen  $\epsilon$  und  $\epsilon + d\epsilon$  erhält man aus (1) und (3)

$$dn = n(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi G V}{h^3 c^3} \frac{\epsilon \sqrt{\epsilon^2 - \epsilon_0^2} d\epsilon}{\frac{e^{\frac{\epsilon}{kT}}}{A} + 1}, \quad (4)$$

wobei  $A = e^{-a}$  (Entartungsparameter) ist. Diese Gleichung (4) ist die relativistische Fermische Verteilungsfunktion. Für  $e^a \gg 1$  ergibt sich aus (4)

$$dn = \frac{4\pi G V A}{h^3 c^3} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \epsilon \sqrt{\epsilon^2 - \epsilon_0^2} d\epsilon, \quad (5)$$

d. h. die relativistische Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsfunktion, die zuerst von Jüttner<sup>5</sup> angegeben worden ist.

In der relativistischen Boseschen<sup>6</sup> Statistik, im Nenner der Gleichung (4) ist  $-1$  vorhanden (statt  $+1$ ).  $n(\epsilon) d\epsilon$  muss immer positiv sein und da  $\frac{\epsilon}{kT}$  beliebig kleine Werte annehmen kann, darf  $A$  höchstens gleich  $1$  werden. Im Falle  $A = 1$  ist das Gas in der relativistischen Boseschen Statistik vollständig entartet, die Teilchendichte hat einen maximalen Wert. Beim Überschreiten dieses maximalen Wertes der Teilchendichte kondensiert sich der Überschuss des Gases nach der Einsteinschen Annahme.

In der Fermischen Statistik tritt im Gegensatz zu der Boseschen Statistik eine hochgradige Entartung nur im Falle  $A = e^{-a} \gg 1$  auf. Hier kann keine Rede von einer solchen maximalen Teilchendichte sein, wie in der Boseschen Statistik. In der Fermischen Statistik tritt im Falle  $A \sim 1$ , oder  $A = 1$  nur eine kleine Entartung auf. In der Fermischen

<sup>5</sup> F. Jüttner, Ann. d. Phys. 34, 861, letzte Gleichung.

<sup>6</sup> W. Glaser, ZS. f. Phys. 94, 678.

Statistik liegt der Entartungsparameter  $A$  zwischen 0 und  $\infty$ , in der Bose-schen Statistik zwischen 0 und 1.

## II. Die relativistische Energie- und die relativistische Zustandsgleichung in der Fermischen Statistik in Fällen verschiedener Entartungen

1. Wir nehmen an, dass zwischen den Gasmolekeln keinerlei Kräfte wirken, wie das im Falle eines idealen Gases gilt. Wir setzen weiter voraus, dass die Ruhenergie  $\varepsilon_0 \ll 1$  ist, beim Elektron ist  $\varepsilon_0 = 0.80892 \cdot 10^{-6}$  C G S Einheiten.

Die gesamte Energie des betrachteten Systems ist nach (4) durch

$$U = \frac{4 \pi G V}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon}{\frac{e^{kT}}{A} + 1} \quad (5a)$$

gegeben. Wir untersuchen erstens den Fall kleiner Entartung  $A < 1$ . Die Gleichung (5) lässt sich in folgende Potenzreihe nach  $A$  entwickeln:

$$\begin{aligned} U &= \frac{4 \pi G V}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} A^l e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}} \varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon, \\ &= \frac{4 \pi G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} A^l \frac{k T^2}{l} \frac{\partial I(l)}{\partial T}, \\ \text{Wo } I(l) &= \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon \text{ ist.} \end{aligned} \quad (6)$$

Dies Integral lässt sich auf die Lösungen der Besselschen Differentialgleichung zurückführen, wie es von Glaser angegeben worden ist. Sie liegen in den Funktionentafeln von Jahnke—Emde<sup>7</sup> tabuliert vor und sind daher für jeden speziellen Wert bekannt.

In meinen Untersuchungen will ich einfacher rechnen. Wegen

$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \ll 1$  können wir

$\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} = \varepsilon - \frac{\varepsilon_0^2}{2\varepsilon}$  setzen. Folglich ist die Energie (5)

$$U = \frac{4 \pi G V}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{\frac{e^{kT}}{A} + 1} - \frac{2 \pi \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\frac{e^{kT}}{A} + 1}, \quad (7)$$

<sup>7</sup> E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, 3. Auflage, Leipzig und Berlin, 1938.

$$\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} A^l \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon^3 e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}} d\varepsilon,$$

$$\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} A^l \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}} d\varepsilon.$$

Mit  $\frac{l\varepsilon}{kT} = u$  können wir die Integrationen ausführen. Man erhält

$$U = \frac{4\pi (kT)^4 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} A^l C_l' -$$

$$- \frac{2\pi (kT)^2 \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^2} A^l C_l'', \quad (8)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} C_l' &= e^{\frac{-l\varepsilon_0}{kT}} \left[ \left( \frac{l\varepsilon_0}{kT} \right)^3 + 3 \left( \frac{l\varepsilon_0}{kT} \right)^2 + 6 \left( \frac{l\varepsilon_0}{kT} \right) + 6 \right], \\ C_l'' &= e^{\frac{-l\varepsilon_0}{kT}} \left[ \left( \frac{l\varepsilon_0}{kT} \right) + 1 \right], \quad l = 1, 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (8a)$$

ist.

2. Um die relativistische Zustandsgleichung des Gases zu kennen, müssen wir die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur des Gases bestimmen. Die Bernoullische Gleichung des Gasdruckes:

$$p = \frac{1}{3} n_1 m \bar{v}^2 \quad (9)$$

kann in der folgenden Form verallgemeinert werden:

$$p V = \frac{1}{3} \int m v^2 dn, \quad (10)$$

wo  $n_1$  die Gesamtzahl der Molekeln in  $\text{cm}^3$  bedeutet. Wegen

$$m v^2 = \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon}$$

folgt aus (10) und (4)

$$p = \frac{4\pi G}{3 h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{(\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1} \quad (11)$$

Mit partieller Integration erhält man

$$p = \frac{4 \pi k T G}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg(1 + A e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}) \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon, \quad (12)$$

$$\text{da } \left[ (\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)^{3/2} k T \lg(1 + A e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}) \right]_{\varepsilon_0}^{\infty} = 0 \text{ ist.}$$

Die Gleichung (12) stimmt mit der von Jüttner mittels der Entropie abgeleiteten Formel<sup>8</sup> (in der Jüttnerschen Arbeit Gl. (32)) überein.

$$\lg(1 + A e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{A^l}{l} e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}},$$

folglich ist

$$p = \frac{4 \pi k T G}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l} A^l \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon^2 e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}} d\varepsilon - \frac{2 \pi k T \varepsilon_0^2 G}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l} A^l \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \quad (13)$$

Die Berechnung ergibt die folgende Zustandsgleichung des entarteten Gases:

$$p = \frac{4 \pi (k T)^4 G}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} A^l B'_l - \frac{2 \pi (k T)^2 \varepsilon_0^2 G}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^2} A^l B''_l, \\ B'_l = e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}} \left[ \left( \frac{l \varepsilon_0}{k T} \right)^3 + 2 \left( \frac{l \varepsilon_0}{k T} \right) + 2 \right], \quad B''_l = e^{\frac{-l\varepsilon}{kT}}. \quad (14)$$

In der nicht relativistischen Theorie können die Werte des Entartungsparameters  $A$  in speziellen Fällen einfach berechnet werden.<sup>9</sup> Beim relativistischen Gase ist die Bestimmung von  $A$  im allgemeinen undurchführbar. Für verschwindende Ruhmasse ergibt sich aus (8), (8a) und (14)

$$U = \frac{24 \pi (k T)^4 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} A^l, \quad (15)$$

$$p = \frac{8 \pi (k T)^4 G}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} A^l = \frac{U}{3 V}. \quad (16)$$

<sup>8</sup> F. Jüttner, ZS. f. Phys. 47, 552, 1928.

<sup>9</sup> S. die Sommerfeldschen Arbeiten in Bezug auf die Elektronentheorie der Metalle, ZS. f. Phys. 47, 1, 1928.

$p = \frac{U}{3V}$  ist die bekannte Formel für den Lichtdruck. Dies ist gültig auch in der relativistischen Boseschen Statistik.

3. Im speziellen Falle des Entartungsparameters:  $A = 1$  können wir auf Grund der im vorigen abgeleiteten Gleichungen die Energie und die Zustandsgleichung des Systems angeben. Der Fall  $A = 1$  kann als anderer Ausdruck dafür angesehen werden, dass die Teilchenzahl nicht konstant ist. Aus (8) erhalten wir für die Energie

$$U = \frac{4\pi (kT)^4 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} C_l' - \frac{2\pi (kT)^2 \varepsilon_0^2 G V}{h^2 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^2} C_l'' \quad (17)$$

Aus (14) ergibt sich folgende Zustandsgleichung:

$$p = \frac{4\pi (kT)^4 G}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} B_l' - \frac{2\pi (kT)^2 \varepsilon_0^2 G}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^2} B_l'' \quad (18)$$

Wegen

$$\frac{\pi^4}{90} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^4}, \quad \frac{\pi^2}{6} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^2}$$

erhalten wir

$$\frac{\pi^4}{90} - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} = 2 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{16l^4} = \frac{\pi^4}{720}, \quad \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} = \frac{7\pi^4}{720} \quad (19)$$

$$\frac{\pi^2}{6} - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^2} = \frac{\pi^2}{12}, \quad \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^2} = \frac{\pi^2}{12} \quad (20)$$

Somit erhält man aus (17), (18), (8a), wenn die Ruhmasse ausserordentlich klein ist, folgende Gleichungen:

$$U = \frac{7\pi^5 (kT)^4 G V}{30 h^3 c^3} \quad (21)$$

und

$$p = \frac{7\pi^5 (kT)^4 G}{90 h^3 c^3} = \frac{U}{3V} \quad (22)$$

4. Im Falle  $A \gg 1$  benutzen wir die folgende Reihenentwicklung:

$$I_q(A) = \int_0^{\infty} \frac{u^q du}{\frac{e^u}{A} + 1} = \int_0^{-a} \frac{u^q du}{1 + e^{u+a}} + \int_{-a}^{\infty} \frac{u^q e^{-a-u} du}{1 + e^{-a-u}} \quad (23)$$

<sup>10</sup> Unrichtig schreibt Glaser in seiner Arbeit. (ZS. f. Phys. 94, S. 686, 689)

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^2} = \frac{\pi^2}{6}$$



wo

$$e^{-a} = A, \quad a < 0 \text{ ist.}$$

$$I_{\varrho}(e^{-a}) = \frac{a^{\varrho+1}}{\varrho+1} + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l e^{la} \int_0^{-a} u^{\varrho} e^{lu} du$$

$$+ \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} e^{-la} \int_{-a}^{\infty} u^{\varrho} e^{-lu} du. \quad (24)$$

In unseren Untersuchungen unterscheiden wir zwei Fälle:

$$1) \frac{\varepsilon_0}{kT} > \lg A, \quad 2) \frac{\varepsilon_0}{kT} < \lg A.$$

Beim Elektron ist  $\frac{\varepsilon_0}{kT} = 0.20122 \cdot 10^8$  C G S Einheiten (für  $T = 293^{\circ}$  K).

Im ersten Falle erhalten wir aus (7) und (24)  $\frac{\varepsilon}{kT} = u$  gesetzt

$$U = \frac{4\pi (kT)^4 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} e^{-la} \int_{\frac{\varepsilon_0}{kT}}^{\infty} u^3 e^{-lu} du$$

$$- \frac{2\pi (kT)^2 \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} e^{-la} \int_{\frac{\varepsilon_0}{kT}}^{\infty} u e^{-lu} du. \quad (25)$$

Daraus folgt ( $e^{-a} = A$  gesetzt)

$$U = \frac{4\pi (kT)^4 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} A^l C_l' -$$

$$- \frac{2\pi (kT)^2 \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^2} A^l C_l'', \quad (26)$$

wo  $C_l', C_l''$  mit (8a) angegeben wurden.

Ist also  $\frac{\varepsilon_0}{kT} > \lg A$ , stimmt die Energiegleichung des relativistischen, entarteten Gases im Falle  $A > 1$  mit derjenigen des dem Falle  $A < 1$  entsprechenden Gases (Gl. (8)) überein.

Bei der Bestimmung der Zustandsgleichung können wir in (11), da nach unserer Annahme  $\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \ll 1$  ist,  $(\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)^{3/2}$  durch  $\varepsilon^3 (1 - \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_0^2}{\varepsilon^2})$  ersetzen. Folglich ist die Berechnung des Druckes aus (11) nach (25) und (26) ausgeführt

$$p = \frac{4\pi (kT)^4 G V}{3 h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^4} A^l C_l' -$$

$$- \frac{2 \pi (k T)^2 \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^2} A^l C_l'' . \quad (27)$$

5. Im Falle einer sehr starker Entartung, wenn  $\frac{\varepsilon_0}{k T} > \lg A$  ist, ergibt sich aus (7) und (24)

$$\begin{aligned} U = & \frac{\pi G V}{h^3 c^3} \left( a^4 - \frac{\varepsilon_0^4}{(k T)^4} \right) + \frac{4 \pi (k T)^4 G V}{h^3 c^3} \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l e^{la} \int_{\frac{\varepsilon_0}{k T}}^{-a} u^3 e^{lu} du \right. \\ & + \left. \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} e^{-la} \int_{-a}^{\infty} u^3 e^{-lu} du \right\} - \frac{\pi \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \left( a^2 - \frac{\varepsilon_0^2}{(k T)^2} \right) \\ & - \frac{2 \pi (k T)^2 \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l e^{la} \int_{\frac{\varepsilon_0}{k T}}^{-a} u e^{-lu} du + \right. \\ & \left. + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} e^{-la} \int_{-a}^{\infty} u e^{-lu} du \right\} . \quad (28) \end{aligned}$$

Für die Zustandsgleichung erhält man

$$\begin{aligned} p = & \frac{\pi G V}{3 h^3 c^3} \left( a^4 - \frac{\varepsilon_0^4}{(k T)^4} \right) + \frac{4 \pi (k T)^4 G V}{3 h^3 c^3} \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l e^{la} \int_{\frac{\varepsilon_0}{k T}}^{-a} u^3 e^{lu} du \right. \\ & + \left. \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} e^{-la} \int_{-a}^{\infty} u^3 e^{-lu} du \right\} - \frac{\pi \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \left( a^2 - \frac{\varepsilon_0^2}{(k T)^2} \right) \\ & - \frac{2 \pi (k T)^2 \varepsilon_0^2 G V}{h^3 c^3} \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l e^{la} \int_{\frac{\varepsilon_0}{k T}}^{-a} u e^{-lu} du + \right. \\ & \left. + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} e^{-la} \int_{-a}^{\infty} u e^{-lu} du \right\} . \quad (29) \end{aligned}$$

Für verschwindende Ruhmasse folgt aus (28), (29) wieder

$$p = \frac{U}{3 V} .$$

Auf Grund unserer abgeleiteten Gleichungen können wir feststellen, dass das  $p = \frac{2}{3} U_{kin} = \frac{2}{3} \frac{(U - U_0)}{V}$  Gasgesetz beim relativistischen, entarteten Gase nicht giltig ist.

## EINIGE BEMERKUNGEN ZUR SUPRALEITUNG.

VON TH. NEUGEBAUER IN BUDAPEST.

(INGEGANGEN AM. 12. JUNI 1948)

Im ersten Teil der Arbeit werden zur Veranschaulichung des Unterschiedes zwischen normal diamagnetische Körper und des absoluten Diamagnetismus der Supraleiter, bezüglich des Verhaltens der magnetischen Feldintensität und der Induktion innerhalb dieser Körper, die auftretenden Verhältnisse an Ersatzmodellen dargestellt. Im zweiten Teil wird dann gezeigt, dass die sich auf normale Diamagnetika beziehenden Formeln zur Berechnung der inneren Feldstärken auch schon im Übergangszustande ungültig sind. Die mit Hilfe dieser berechneten inneren Feldintensitäten besitzen also keine physikalische Realität. Im dritten Teil wird endlich bewiesen, dass entgegen den neuerdings wieder geäußerten Meinungen es grundsätzlich unmöglich ist den Meissner—Ochsenfeld—Effekt aus der klassischen Theorie, also unter blosser Annahme einer unendlich grossen Leitfähigkeit zu erklären.

§ 1. Mit Hilfe der Annahme  $\mu = 0$  kann man bekannterweise das einen einfach zusammenhängenden Supraleiter umgebende magnetische Feld richtig beschreiben. Innerhalb des Supraleiters führt dagegen diese Hypothese besonders in einigen Fällen zu sehr grossen Feldstärken, wie das vom Verfasser in einer vorigen Arbeit<sup>1</sup> für einige typische Fälle berechnet wurde und ebenfalls dort wurde ausführlich besprochen, dass diese Feldintensitäten auch schon deshalb keine physikalische Realität besitzen können, weil ja nach allen experimentellen Erfahrungen in einem Supraleiter, abgesehen von einer sehr dünnen Oberflächenschicht, die magnetische Feldintensität verschwindet.<sup>2</sup> Eben deshalb ist es nicht möglich, aus diesen physikalisch unrealen Feldstärken den Schluss zu ziehen, dass an den Stellen, wo die besonders gross sind, der supraleitende Zustand zerstört wird. Die Notwendigkeit der Berücksichtigung des Umstandes, dass man im Inneren der Supraleiter mit der Auffassung  $\mu = 0$  nicht mehr auskommen kann, betont in einer neueren Arbeit besonders Laue.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. 119, 58 1, 1942. Im folgenden als l. c. zitiert.

<sup>2</sup> Vgl hierzu die neuesten Untersuchungen von E. T. S. Appleyard; J. R. Bristow, H. London u. A. D. Misener, Proc. Roy. Soc. London (A) 172, 540, 1939; H. B. G. Casimir, Physica 7, 887, 1940; V. Ginsburg, J. Phys. U. S. S. R. 9, 305, 1945 u. 11, 93, 1937; A. B. Pippard, Nature 159, 434, 1947; E. Laurmann u. D. Schoenberg, Nature 160, 747, 1947 und M. Désirant u. D. Schoenberg, Nature 159, 201, 1947 u. Proc. Phys. Soc. 60, 413, 1948.

<sup>3</sup> M. v. Laue, Phys. ZS. 43, 274, 1942.

Bei normalen Diamagnetika sind dagegen die zur Berechnung der innerhalb des Körpers auftretenden Feldstärken hergeleiteten klassischen Formeln selbstverständlich richtig. Die inneren Feldstärken sind zwar von den äusseren kaum verschieden, weil ja die diamagnetische Suszeptibilität immer sehr klein ist, das ändert jedoch nichts am Wesen der Sache. Ein wichtiges Problem ist dagegen, wie die Verhältnisse im Zwischenzustande sein werden; ob man also dann noch für die Berechnung der inneren Feldstärken die für normale Diamagnetika gültigen Formeln — in die man für den Zwischenzustand Werte für  $\mu$  die zwischen eins und Null liegen, einzusetzen hat — benutzen kann, oder werden diese Formeln auch schon im Zwischenzustande ebenso ungültig, wie für vollständige Supraleiter? Um einige Richtlinien zur Beantwortung dieser Frage angeben zu können, wollen wir zuerst die in der erwähnten Arbeit des Verf. hergeleiteten Resultate an einem Ersatzmodell veranschaulichen.

Der normale Diamagnetismus besteht bekannterweise darin, dass alle Atome oder Ionen des fraglichen Körpers eine diamagnetische Suszeptibilität besitzen und demzufolge das äussere magnetische Feld in ihnen ein diamagnetisches Moment induziert. Das ganze diamagnetische Verhalten kommt dann auf dem Wege zustande, dass diese induzierten Momente auch gegenseitig aufeinander einwirken. Beim absoluten Diamagnetismus der Supraleiter sind die Verhältnisse dagegen wesentlich anders, weil es in diesem Falle mehr keine Atome oder auch grössere Einheiten innerhalb des Körpers gibt, welche eine diamagnetische Suszeptibilität besitzen würden und aus deren Zusammenwirkung dann der absolute Diamagnetismus der Supraleiter entstehen könnte, sondern ein makroskopischer Abschirmstrom verhindert in einfach zusammenhängenden Supraleitern das Eindringen des äusseren Feldes. Es gibt also im Supraleiter gar keine Wechselwirkung von diamagnetischen Einheiten, sondern der ganze Supraleiter ist nach der Londonschen Theorie nur ein diamagnetisches Riesenatom.

Ein Ersatzmodell für einen normal diamagnetischen Körper erhalten wir jetzt auf die Weise, dass wir die geometrische Form des letzteren mit lauter kleine Solenoide ausfüllen, deren Achsen zur Richtung der magnetischen Feldintensität sämtlich parallel stehen und die wir uns von Strömen entsprechender Richtung und Grösse durchflossen denken. Die magnetische Feldintensität die wir dann zwischen den (ein ganz wenig auseinandergeschobenen) Solenoiden messen, entspricht der, die wir in einer engen zu den Feldlinien parallelen Bohrung im realen Körper beobachten und die wir eben innere Feldintensität nennen. Dieselbe ist immer grösser als die äussere Feldintensität, weil  $\chi$  negativ ist. In den Hohlräumen der Solenoide messen wir dagegen die magnetische

Feldintensität, die wir beim realen Körper magnetische Induktion<sup>4</sup> nennen. Die beobachten wir als Feldintensität in einem auf die magnetischen Kraftlinien senkrecht stehenden recht kurzen und sehr breiten Hohlraum. Bei einem einfach zusammenhängenden Supraleiter füllen wir dagegen die geometrische Form von dem, um ein analoges Ersatzmodell zu erhalten, nur mit einem einzigen sehr grossen Solenoid aus, in dem wir die Stromstärke so gross und von der Richtung wählen, dass das äussere Feld aus ihm vollständig verdrängt wird. Die magnetische Feldstärke kann dann nur im Hohlraume dieses einzigen Solenoides gemessen werden und verschwindet dort überall, das entspricht dem, dass im Supraleiter die Feldstärke überall gleich Null ist, ganz unabhängig von der Form des Hohlraumes in die wir unsere Messinstrumente hineinbringen, solange der Körper nur einfach zusammenhängend bleibt. Das ist also der anschauliche Unterschied zwischen normal diamagnetischen und absolut diamagnetischen Körpern.

§ 2. Wir wollen jetzt untersuchen, wie diese Verhältnisse im Zwischenzustande sein werden. Bereits Landau<sup>5</sup> hat aus thermodynamischen Überlegungen und Schoenberg<sup>6</sup> aus seinen Messungsergebnissen den Schluss gezogen, dass der Zwischenzustand nicht eine isotrope Struktur besitzen kann, sondern abwechselnd aus normal- und supraleitenden Teilen aufgebaut sein muss. Von Laue<sup>7</sup> wurde es dann theoretisch exakt bewiesen, dass ein Leiter in diesem Zustand nicht etwa aus einem supraleitenden Kern und einer normalleitenden Hülle bestehen kann, sondern in nadelförmige zur Feldrichtung parallele und in die normalleitende Phase eingebettete supraleitende Mikrobereiche zerfällt. Eine sehr wichtige Stütze dieses theoretischen Resultates ist, dass Nakhutin und Schubnikow<sup>8</sup> im Zwischenzustande eine Anisotropie der Leitfähigkeit gefunden haben, welche eben durch die erwähnten nadelförmigen Keime zwanglos erklärt wird. Endgültig zu einer experimentellen Tatsache ist jedoch die Keimtheorie des Übergangszustandes durch die Untersuchungen von

<sup>4</sup> Im Gaußschen Maßsystem.

<sup>5</sup> L. Landau, Phys. ZS. d. Sowjetunion 11, 129, 1937; Nature 141, 688, 1938. Zuallererst haben C. J. Gorter u. H. Casimir den Gedanken ausgesprochen, dass der Zwischenzustand aus normal- und supraleitenden Mikrobereichen besteht. Vgl. Physica 2, 306, 1935.

<sup>6</sup> D. Schoenberg, Proc. Cambridge Phil. Soc. 33, 559, 1937; Vgl. auch K. Mendelsohn u. J. G. Daunt, Phil. Mag. (7) 26, 376, 1938; K. Steiner, Phys. Zs. 38, 880, 1937; A. D. Misener, Proc. Roy. Soc. London (A) 166, 43, 1938; V. Khotkevich, Journ. exp. theoret. Phys. 8, 515, 1938.

<sup>7</sup> M. v. Laue, Phys. ZS. 43, 274, 1942.

<sup>8</sup> J. Nakhutin, Journ. exp. theoret. Phys. 8, 713, 1941; Journ. Phys. U. S. S. R. 4, 381, 1941; L. Schubnikow u. J. Nakhutin, Journ. exp. theoret. Phys. 7, 566, 1937. Vgl. hierzu auch die neuere Arbeit von K. Steiner u. H. Schöneck, Phys. ZS. 44, 341, 1943.

Justi<sup>9</sup> geworden, der eine zum Barkhauseneffekt vollkommen analoge Erscheinung im Übergangszustande beobachtet hat, wenn er die Feldintensität erhöhte. Justi führte seine Experimente an  $NbN$  und metallischen  $Nb$  durch, besonders der erstere Stoff besitzt eine sehr hohe Sprungtemperatur, wie das ebenfalls von ihm und seine Mitarbeiter<sup>10</sup> entdeckt wurde.

Es entsteht jetzt die Frage ob diese supraleitenden Keime, die zwar nach den Messungen von Justi ungefähr tausendmal grösser als die analogen Keime bei Ferromagnetika, jedoch immerhin noch mikroskopisch klein sind, im Zwischenzustande nicht eine analoge Rolle, wie die einzelnen diamagnetischen Atome in normal diamagnetischen Körpern, spielen könnten. Wäre das nämlich der Fall, so könnte man auch noch im Zwischenzustande die für die innere Feldintensität für normale Diamagnetika hergeleiteten Formeln anwenden. Um diese Frage beantworten zu können, betrachten wir wieder den Fall der planparallelen unendlichen diamagnetischen Platte im homogenen Magnetfeld. (Vgl. l. c. S. 583.) An den Grenzflächen haben wir in den üblichen Bezeichnungen die bekannten Bedingungen

$$\varphi_i = \varphi_a \quad (1)$$

und

$$\mu H_i = H_a \quad (2)$$

wo sich  $i$  auf das Innere der Platte und  $a$  auf den Aussenraum beziehen und  $\mu$  die magnetische Permeabilität ist. Aus (1) und (2) haben wir in der zitierten Arbeit

$$H_i = H_o \left( 1 - \frac{4\pi\chi}{1 + 4\pi\chi} \right) \quad (3)$$

hergeleitet, wo  $H_o$  die Intensität des homogenen äusseren Feldes und  $\chi$  die diamagnetische Suszeptibilität bedeuten. Die aus (3) berechnete Feldstärke wird von der Wirkung der äusseren Feldstärke auf die diamagnetischen Atome oder Ionen und der Wechselwirkung der in denen induzierten diamagnetischen Momente verursacht. Der letztere Umstand folgt schon daraus, dass die Feldintensität ausserhalb des Dielektrikums von dem im Dielektrikum enthaltenen induzierten Dipolen mitbestimmt wird und diese Feldintensität dann infolge (2) wieder mit der Feldstärke innerhalb des Dielektrikums zusammenhängt. Würden wir annehmen, dass (3) auch noch für Supraleiter gültig ist und demzufolge  $\chi = -1/4\pi$  in

<sup>9</sup> E. Justi, Phys. ZS. 43, 130, 1942; Ann. d. Phys. (5) 42, 84, 1942.

<sup>10</sup> G. Aschermann, E. Friedrich, E. Justi u. J. Kramer, Phys. ZS. 42, 349, 1941.

diese Gleichung einsetzen, so würde wie wir das schon in 1. c. gezeigt haben, das absurde Resultat

$$H_i = \infty \quad (4)$$

folgen. Selbstverständlich ist ja (3) für Supraleiter nicht gültig, wie wir das ganz allgemein im § 1. besprochen haben. Es muss nur noch die Frage beantwortet werden, ob (3) nicht wenigstens noch im Übergangszustande gültig ist. Wie wir oben erwähnt haben, enthält diese Formel die Wechselwirkung der diamagnetischen Atome; im Zwischenzustand müssten also, wenn die Gültigkeit bewahrt werden soll, diese Wechselwirkungen durch die Wechselwirkung der supraleitenden Keime ersetzt werden. Das ist jedoch unmöglich, weil ja erstens diese Keime absolut diamagnetisch sind, also kann ihre Suszeptibilität durch Wechselwirkungen nicht beeinflusst werden und zweitens weil vieles dafür spricht, dass diese nadelförmigen Keime von der einen Grenzfläche des Dielektrikums bis zur gegenüberliegenden reichen, was ebenfalls ganz andere Verhältnisse als in normal diamagnetischen Körpern bedeutet.

Vernachlässigt man in unserem Beispiel die Wechselwirkung der induzierten diamagnetischen Momente und bezeichnet die Summe der Suszeptibilitäten der in der Volumeneinheit enthaltenen Atome mit  $\chi'$ , so werden an den Grenzflächen unserer planparallelen Platte Flächenladungen von der Grösse  $\chi' H_0$  induziert und statt (3) erhält man

$$H_i = H_0 (1 - 4 \pi \chi'). \quad (5)$$

(5) ist von (3) in dem verschieden, dass im zweiten Gliede der Nenner fehlt. Bei normal diamagnetische Körper ist jedoch dieser Unterschied von sehr untergeordneter Bedeutung, weil bei denen die Suszeptibilität immer sehr klein ist. Im Zwischenzustande würde dagegen, wenn man noch in der Nähe des Zustandes der vollständigen Supraleitung ist, also  $-\chi$  nur ein wenig kleiner als  $\frac{1}{4} \pi$  ist, aus (3) ein absurd grosser Wert für  $H_i$  folgen; bei Benutzung von (5) wäre das dagegen nicht mehr der Fall, weil dort der Nenner fehlt.

Würde man an der erwähnten unendlichen planparallelen Platte eine sehr enge Bohrung parallel zu den Kraftlinien anbringen, die ausserdem bis zur gegenüberliegenden Seite reicht, so würde man bei Erreichung des supraleitenden Zustandes in dieser Bohrung tatsächlich eine sehr grosse Feldstärke messen, weil die magnetischen Kraftlinien eben keine andere Möglichkeit hätten sich zu schliessen, als die, dass sie alle durch diese Bohrung gehen. Die gemessene Feldstärke wäre dann von der Weite dieser Bohrung abhängig. Solch eine Bohrung macht aber den Körper schon zweifach zusammenhängend und die Feldstärke hängt dann auch schon von der Vorgeschichte ab; ist also mehr in keinem Zusammenhange mit der aus der erwähnten Formel berechneten. Übrigens kann dieser extreme Fall nicht eintreten, weil ja die Kraftlinien nicht alle durch die erwähnte Bohrung gehen, sondern vielmehr in die Platte

einfrieren würden, es also verhindern würden, dass die überall supraleitend wird.

Wenn wir dagegen die Messungen in einer Bohrung die zwar ebenfalls parallel zu den Kraftlinien verläuft, jedoch nicht bis zur gegenüberliegenden Seite reicht, ausführen würden — und nur in diesem Falle bleibt der Körper einfach zusammenhängend — so würde man bei Erreichung des supraleitenden Zustandes dort

$$H_i = 0$$

messen, weil ja die Kraftlinien in diese Bohrung nicht eindringen könnten, da sie keine Möglichkeit hätten sich zu schliessen, ohne ein supraleitendes Gebiet durchzudringen. Selbstverständlich kann auch dann im Übergangszustande (nahe zum supraleitenden) in dieser Bohrung keine enorm hohe Feldstärke auftreten.

Wir sehen also, dass die zur Berechnung der inneren magnetischen Feldintensität für normal diamagnetische Körper hergeleiteten Formeln nichteinmal im Zwischenzustande mehr anwendbar sind, da es sich in diesem Zustande ebenfalls um eine Erscheinung ganz anderer Art handelt, als der normale Diamagnetismus.

Aus experimentellen Daten folgt ebenfalls unsere Behauptung. Um das zu zeigen, betrachten wir den Fall der diamagnetischen Kugel im homogenen Feld. Aus 1. c. S. 584 Formel (18) folgt dann für die innere Feldstärke

$$H_i = H_o \left( 1 - \frac{\mu - 1}{2 + \mu} \right) \quad (6)$$

Der Zwischenzustand tritt in diesem Falle ein, wenn das äussere homogene Feld  $H_o$  den Wert  $\frac{2}{3} H_k$ , wo  $H_k$  die kritische Feldstärke ist, überschreitet und geht dann bei  $H_o = H_k$  in dem Zustande der normalen Leitung über. Nach dem Verhalten der Feldstärke im Aussenraum muss man annehmen, dass in diesem Interval die diamagnetische Permeabilität  $\mu$  sich linear von 0 bis 1 ändert, also haben wir in diesem Gebiet

$$\mu = \frac{\varepsilon H_o}{H_k} - 2. \quad (7)$$

Setzen wir jetzt (7) in (6) ein, so folgt einfach

$$H_i = H_k. \quad (8)$$

Das innere Feld müsste also nach dieser (unrichtigen) Betrachtungsweise im ganzen Zwischengebiet gleich der kritischen Feldstärke sein. Vergleichen wir damit die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe von de Haas und



Guinau<sup>11</sup> (besonders die Figur auf S. 184 der zitierten Arbeit dieser Autoren), so sehen wir, dass zwar in einer Bohrung die bis zur gegenüberliegenden Seite reicht, tatsächlich die Feldstärke  $H_a$  gemessen wurde, solch eine Bohrung macht jedoch den fraglichen Körper schon zweifach zusammenhängend und die Feldstärken in dem hängen deshalb auch schon von der Vorgeschichte des Körpers ab.<sup>12</sup> Ursache dieser Feldstärke ist, dass die magnetischen Kraftlinien vom umgebenden Supraleiter in diese Bohrung verdrängt werden, jedoch ist das nur bis zu dem Masse möglich, bis die Feldstärke dort die kritische erreicht, weil noch grössere Feldstärken die Supraleitung im umgebenden Gebiet aufheben würden und die magnetischen Kraftlinien deshalb die Möglichkeit hätten sich einen anderen Weg zu suchen. In eine Bohrung die zwar parallel zu den Kraftlinien verläuft, jedoch nicht bis zur gegenüberliegenden Seite reicht, sind die Verhältnisse grundsätzlich anders, in die werden keine magnetischen Kraftlinien verdrängt. Im Aussenraum verhält sich die supraleitende Kugel dagegen tatsächlich so, wie wenn (6) gültig wäre. Ebenfalls andere Verhältnisse treten bei Hohlkugeln auf in denen unterhalb des Sprungpunktes Dauerströme erregt werden und die sich deshalb in magnetischen Feldern wie permanente Magnete einstellen, wie das zuerst Kamerlingh—Onnes<sup>13</sup> gezeigt hat. In neuerer Zeit beschäftigte sich besonders Shalnikow<sup>14</sup> mit dieser Frage. Bei diesem Problem handelt es sich immer darum, dass in der Hohlkugel wie in einem Ring, Dauerströme induziert werden und das Feld dieser Ströme den supraleitenden Zustand in der Umgebung der Pole zerstört, das Feld in dem dabei auftretenden Zwischenzustand wird vom Ringstrom bestimmt. Analog sind auch die von Alekseyewski<sup>15</sup> an supraleitenden Platten durchgeführten Experimente zu deuten. Wir wollen auf diese Fragen hier nicht weiter eingehen und bemerken nur noch, dass beim Beginn des Zwischenzustandes das äussere Magnetfeld bekannterweise stufenweise in den Supraleiter eindringt, im Falle der Gültigkeit der für den normalen Diamagnetismus hergeleiteten Formeln im Zwischenzustande müsste dagegen beim Übergang momentan eine sehr grosse Feldstärke auftreten.

§ 3. London hat bereits gezeigt,<sup>16</sup> dass es nicht möglich ist den Meissner-Ochsenfeld-Effekt klassisch, also nur unter Annahme einer

<sup>11</sup> W. J. de Haas u. O. A. Guinau, *Physica* 3, 182, 1936.

<sup>12</sup> W. J. de Haas u. O. A. Guinau, *Physica* 3, 534, 1936. Vgl. auch W. J. de Haas, A. D. Engelkes u. O. A. Guinau, *Physica* 4, 595, 1937.

<sup>13</sup> H. Kamerlingh—Onnes, *Comm. Leiden. Suppl. Nr. 50a*. 1924; W. J. de Haas, H. Kamerlingh—Onnes u. W. Tuyn, *Comm. Leiden Nr. 198*. 1929.

<sup>14</sup> A. Shalnikow, *Journ. exp. theoret. Phys.* 10, 414, 1940; *Journ. Phys. U. S. S. R.* 2, 477, 1940; A. I. Shalnikow u. A. G. Meshovski, ebenda 4, 380, 1941.

<sup>15</sup> N. E. Alekseyewski, *Journ. Phys. U. S. S. R.* 4, 381, 1941.

<sup>16</sup> F. London, *ZS. f. Phys.* 108, 542, 1938.

unendlich grossen Leitfähigkeit im supraleitenden Zustand zu erklären. Da aber neuerdings unter Zugrundelegung eines sehr interessanten Gedankenganges wieder behauptet wurde, dass es doch möglich ist unter Anwendung des Induktionsgesetzes auf die Keimtheorie der Supraleitung diesen Effekt rein klassisch zu deuten, so wollen wir hier noch auf dieses Problem eingehen.

Kühlt man also einen sich im Magnetfeld befindenden Körper ab, so werden bei Erreichung der ersten Anzeichen des Zwischenzustandes in diesem Körper supraleitende Keime auftreten, das ist nach den erwähnten Experimenten von Justi zu einer Erfahrungstatsache geworden. Wenden wir jetzt auf diese mit abnehmender Temperatur sich vergrößernden Keime das Induktionsgesetz an. Der Selbstinduktionskoeffizient dieser Keime sei  $L_s$ , dann folgt

$$\frac{d(L_s J)}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d\Phi}{dt}, \quad (9)$$

wo  $\Phi$  den den Keim durchdringenden magnetischen Induktionsfluss bedeutet. (9) kann man gleich über das Wachstum des Keimes integrieren

$$(L_s J)_t - (L_s J)_0 = -\frac{1}{c} (\Phi_t - \Phi_0). \quad (10)$$

Da aber im Augenblicke des Entstehens eines Keimes selbstverständlich auch  $L_0$  und auch  $\Phi_0$  gleich Null sind, so folgt

$$(L_s J)_t = -\frac{1}{c} \Phi_t \quad (11)$$

und damit wäre der Meissner-Ochsenfeld-Effekt tatsächlich erklärt, weil ja nach (11) der vom induzierten Strom verursachte Kraftfluss entgegengesetzt gleich zu dem des äusseren Feldes ist.

Dazu ist jedoch folgendes zu bemerken: Der Selbstinduktionskoeffizient der z. B. für lineare Leiter die bekannte Form

$$L_{11} = \frac{1}{2} \frac{\mu}{c^2} \oint \oint \frac{\vec{ds}_1 \vec{ds}_1'}{r} \quad (12)$$

hat, ist abgesehen von dem, dass er die magnetische Permeabilität enthält eine rein geometrische Grösse, insbesondere kommt in ihm die elektrische Leitfähigkeit garnicht vor. Also können wir das fragliche Stück Metall, das im einfachsten Falle aus einem supraleitenden Keim und den umgebenden normalleitenden Gebiet besteht, nur als Ganzes betrachten. Dies besitzt aber einen konstanten Selbstinduktionskoeffizienten und

wird nach der klassischen Auffassung auch von einem konstanten magnetischen Induktionsfluss durchströmt. Es kann also während des ganzen betrachteten Prozesses kein induzierter Strom auftreten. Die theoretischen Arbeiten von Laue<sup>17</sup> über die Stromverzweigungen in Supraleitern, die von Justi und Zickner<sup>18</sup> auf experimentellem Wege bestätigt wurden, beruhen auch auf der Annahme, dass der Selbstinduktionskoeffizient beim Übergang in den supraleitenden Zustand unverändert bleibt.

Bezeichnen wir den Selbstinduktionskoeffizienten des normalleitenden Teiles von unserem Metallstück mit  $L_n$  und den Koeffizienten der wechselseitigen Induktion des supra- und des normalleitenden Teiles mit  $M_{sn}$ , so haben wir

$$L = L_s + 2 M_{sn} + L_n. \quad (13)$$

Die drei Summanden auf der rechten Seite von (13) werden zwar während der Vergrößerung des Keimes ihre Werte ändern, die linke Seite bleibt jedoch konstant und deshalb kann kein induzierter Strom auftreten. Wenn es aber auch erlaubt wäre den supraleitenden Keim ohne das umgebende Metall in dieser Hinsicht zu betrachten, so könnte nichteinmal unter Zugrundelegung dieser (unrichtigen) Annahme ein induzierter Strom während des Wachstums auftreten. Das sieht man folgendermassen ein: Deformieren wir oder bewegen als ganzen einen stromlosen Leiter im magnetischen Felde, so tritt darin ein induzierter Strom deshalb auf, weil dabei Kraftlinien geschnitten werden, oder anschaulicher ausgedrückt, weil Elektronen im magnetischen Kraftfeld bewegt werden und demzufolge auf ihnen die Lorentzkraft wirkt, gegen die Arbeit geleistet werden muss und diese Energie erhält man dann im induzierten Strom. Bei der blossen Vergrößerung durch Wandverschiebungen unseres Keimes werden dagegen keine Elektronen bewegt, es wird also keine Arbeit geleistet und demzufolge tritt auch kein induzierter Strom auf. Ein Modell für diesen Fall wäre ein stromloses Solenoid im magnetischen Felde an dem (z. B. mit Hilfe eines Schleifkontaktes) weitere Windungen angeschlossen werden können (wie z. B. bei den bei Kristallempfänger benutzten primitivsten Variometer). Der Selbstinduktionskoeffizient des Stromkreises ändert sich dabei, ein induzierter Strom tritt jedoch nicht auf, weil ja die Energiequelle fehlt, es wird gegen das Feld keine Arbeit geleistet. Ein Gegenstück zu dem hier betrachteten Falle ist die von Faraday<sup>19</sup>

<sup>17</sup> M. v. Laue, Phys. ZS. 33, 793, 1932; Sitzungsber. Preuss. Akad. Berlin, 1937. S. 240; ZS. f. Phys. 118, 455, 1942 u. 120, 578, 1943.

<sup>18</sup> E. Justi u. G. Zickner, Phys. ZS. 42, 257, 1941.

<sup>19</sup> M. Faraday, Experimental Researches in Electricity. Bd. I. London, 1839. Ser. II. §. 217—230. S. 63—66 und Bd. III. London, 1855. Ser. 28. S. 328; J. T. Tate, Bull. of the Nat. Research Council. Vol. 4, Part. 6, S. 75. 1922.

entdeckte Erscheinung der unipolaren Induktion, bei der ein induzierter Strom deshalb auftritt, weil Elektronen im Magnetfeld bewegt werden, der Leiter ändert dagegen bei diesem Experimente als Ganzer seine Lage zum Magnetfeld nicht und wird auch nicht deformiert. Auf diesem Prinzip beruht auch der Noeggerathsche kollektorlose Gleichstromgenerator.

Ändert sich der ganze magnetische Kraftfluss nicht, so würde aus (9)

$$J \frac{dL}{dt} = -L \frac{dJ}{dt} \quad (14)$$

folgen. Die Energie eines stromdurchflossenen Kreises der den Selbstinduktionskoeffizienten  $L$  besitzt, ist dagegen

$$U = \frac{1}{2} L J^2. \quad (15)$$

Ändern wir jetzt auf irgendeinem Wege diesen Selbstinduktionskoeffizienten, ohne dem dass wir von aussen Energie zuführen und nehmen ausserdem an, dass es sich um einen Supraleiter handelt, der Strom sich also nicht in dem Ohmschen Widerstande totläuft, so folgt aus (15)

$$J \frac{dL}{dt} = -2L \frac{dJ}{dt}. \quad (16)$$

(16) steht im Widerspruche zu (14), die letztere Gleichung ist also in diesem Falle unrichtig. (14) Kann nur bei der Deformation von Stromkreisen richtig sein, bei der Arbeit geleistet (oder verbraucht) wird und demzufolge die ganze Energie nicht mehr konstant ist. Das ist ein weiterer Beweis dafür, dass (14) bzw. (9) auf das Wachstum von supraleitenden Keimen nicht anwendbar sind.

Es ist also grundsätzlich unmöglich den Meissner-Ochsenfeld-Effekt aus der klassischen Theorie blos unter Annahme einer unendlichen Leitfähigkeit zu erklären.

Anders wären dagegen die Verhältnisse wenn man annehmen könnte, dass beim Eintritt des Übergangszustandes irgendwie Elektronen bewegt werden. Solche Gedanken wurden von Rudnitskij<sup>20</sup> veröffentlicht. Bis jetzt haben wir aber diesbezüglich noch gar keine experimentellen Erfahrungen. Nach den Versuchen von Keesom und Kamerlingh-Onnes<sup>21</sup> und von Mc. Lennan, Allen und Wilhelm<sup>22</sup> ändern sich die Dimensionen

<sup>20</sup> V. Rudnitskij, Journ. exp. theoret. Phys. 11, 107, 1941. Vgl. auch ebenda 8, 1082, 1938.

<sup>21</sup> W. H. Keesom, u. H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leiden, 174b. 1924.

<sup>22</sup> J. C. Mc. Lennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada (3) 25. Sect. III. S. 1. 1931.

des Raumgitters beim Übergang in den supraleitenden Zustand überhaupt nicht. Die Absorption des Lichts ändert sich am Sprungpunkt nach den Experimenten von von Hilsch<sup>23</sup> ebenfalls nicht, was überraschend ist, weil ja die für die unendlich grosse Leitfähigkeit verantwortlichen Elektronen hier eine grosse Bedeutung haben müssten. Dieses Paradoxon wurde von Laue<sup>24</sup> aufgeklärt, der theoretisch zeigte, dass schon im ultraroten Gebiet nur der gewöhnliche Ohmsche Leitungsmechanismus der auch in Supraleitern neben dem Supraleitungsmechanismus — der von ganz anderer Art ist — weiter besteht, von Bedeutung ist. Die thermische Kontraktion bei der Abkühlung könnte die magnetischen Kraftlinien, wenn auch in einer absolut unbedeutenden Masse, im Supraleiter nur verdichten.

Budapest, XI., Budafoki-út 6. Bibliothek der Technischen Hochschule.

<sup>23</sup> R. Hilsch, Phys. ZS. 40, 592, 1939.

<sup>24</sup> M. v. Laue, Ann. d. Phys. (5) 42, 65, 1942; Verh. d. deutsch. Phys. Ges. (3) 23, 62, 1942.

# VERGLEICH DER RAYLEIGH—MIESCHEN THEORIE DER LICHTZERSTREUUNG MIT DER THEORIE DES PLOTNIKOWEFFEKTES.

VON TH. NEUGEBAUER IN BUDAPEST.

(MIT 1 ABBILDUNG IM TEXT.)

Um den Vergleich beider Theorien zu erleichtern, wird die auf Grundlage der Kontinuumtheorie aufgebaute Miesche Theorie nach der korpuskularen Auffassung in grossen Zügen ausgearbeitet und dabei anschaulich gezeigt, dass es ganz unmöglich ist nach dieser Theorie eine Streuung vorwiegend im Ultraroten zu erklären; aus der Theorie des Plotnikoweffektes folgt dagegen zwangsläufig, dass der Effekt in diesem Gebiet auftreten muss.

§ 1. Um die Rayleigh—Miesche Theorie der Lichtzerstreuung mit der Theorie des Plotnikoweffektes<sup>1</sup> vergleichen zu können, wollen wir zuerst von der ersteren einige wesentliche Punkte hervorheben. Es bezeichne  $\mathcal{E}$  den elektrischen Vektor der einfallenden Lichtwelle und  $\alpha$  die Polarisierbarkeit des fraglichen Teilchens (z. B. eines Atoms); dann haben wir bekannterweise für das elektrische und magnetische Feld der gestreuten Welle

$$\left( \frac{\alpha}{rc^2} \frac{d^2}{dt^2} \mathcal{E} \cdot \sin \vartheta \right) = E(r, \vartheta) = H(r, \vartheta) \quad (1)$$

wo  $\vartheta$  den Winkel bedeutet, den die Beobachtungsrichtung mit der Richtung von  $\mathcal{E}$  einschliesst. Da in (1) der elektrische Vektor der einfallenden Welle zweimal nach der Zeit differenziert wird, so folgt daraus, dass die gestreuten Vektoren proportional zu  $\nu^2$  also die gestreute Lichtintensität proportional zu  $\lambda^{-4}$  ist, und das ist das Rayleighsche Gesetz. Zur Gültigkeit desselben ist nur notwendig, dass die streuenden Partikeln (z. B. Gasatome oder suspendierte Teilchen in einer Flüssigkeit) genügend klein sein sollen. Wie aber die Erfahrung und auch die Theorie beweist, ist das höchstens bis zu einer Teilchengrösse von 100 m  $\mu$  der Fall. Sind die Teilchen ausserdem regellos verteilt, wie z. B. in den erwähnten Beispielen, so muss man die von den einzelnen Teilchen

<sup>1</sup> Th. Neugebauer, Theorie des Plotnikoweffektes. Phys. ZS. 41, 55, 1940. Im folgenden als l. c. zitiert. Vgl. auch Zehn Jahre Plotnikoweffekt Die Umschau 44, 233, 1940.

gestreuten Intensitäten addieren. Die Gesamtintensität ist also zur Teilchenzahl proportional. Über die Winkelverteilung des gestreuten Lichtes sei noch erwähnt, dass wenn das einfallende Licht unpolarisiert ist, diese Verteilung durch den Faktor

$$1 + \cos^2 \beta \quad (2)$$

beschrieben wird, wo  $\beta$  den Winkel zwischen der Richtung des Primärstrahles und der Streurichtung bedeutet.

Die Verhältnisse werden anders, wenn die Grössen der Partikeln nicht mehr vernachlässigbar klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes sind. Bekannterweise wurde dieser Fall von Mie<sup>2</sup> theoretisch für kugelförmige Teilchen berechnet. Die Miesche Theorie ist ganz klassisch und bezieht sich auf Metallkügelchen; die Rechnungen wurden speziell für Goldsole durchgeführt. Die wichtigsten Resultate der Mieschen Theorie sind, dass erstens je grösser die streuenden Teilchen sind desto mehr weicht die räumliche Verteilung des gestreuten Lichtes von (2) ab und wird nach vorne (also in der Richtung des Primärstrahles) grösser und zweitens ändert sich auch die Abhängigkeit von der Wellenlänge auf die Weise, dass die starke Bevorzugung des kurzwelligen Gebietes immer mehr abnimmt, so dass die Farbe des gestreuten Lichtes mit zunehmender Teilchengrösse mehr weiss wird. Die Erscheinung geht zuletzt in die gewöhnliche Reflexion an den suspendierten Teilchen über. Die Mieschen Formeln wurden von Blumer<sup>3</sup> und von Gans<sup>4</sup> numerisch ausgewertet. Qualitativ analoge Resultate erhielten für Kohlenstoffteilchen Senftleben und Benedict<sup>5</sup> und ausserdem für verschiedene andere Teilchen Szegvári<sup>6</sup> und Pokrowski.<sup>7</sup>

Um zu sehen, wie die Verhältnisse bei grösseren Teilchen sind, wollen wir statt der klassischen Theorie von Mie von dem korpuskularen Aufbau der Materie ausgehen.<sup>8</sup> Wir betrachten also die Streuung von einem kleinen aus einzelnen Atomen aufgebauten Gitter (Fig. 1) Solange die Wellenlänge des Lichtes sehr gross im Verhältnis zu den räumlichen Dimensionen dieses Gitters ist, kann die Streuung ebenso, wie die eines Atoms (mit der entsprechend grösseren Polarisierbarkeit) behandelt werden. Ist das jedoch nicht mehr der Fall, so müssen wir berücksich-

<sup>2</sup> G. Mie, Ann. d. Phys. 25, 377, 1908. Vgl. auch P. Debye, Math. Ann. 67, 540, 1909.

<sup>3</sup> H. Blumer, ZS. f. Phys. 32, 119, 1925; 38, 304, 1926 u. 39, 195, 1926.

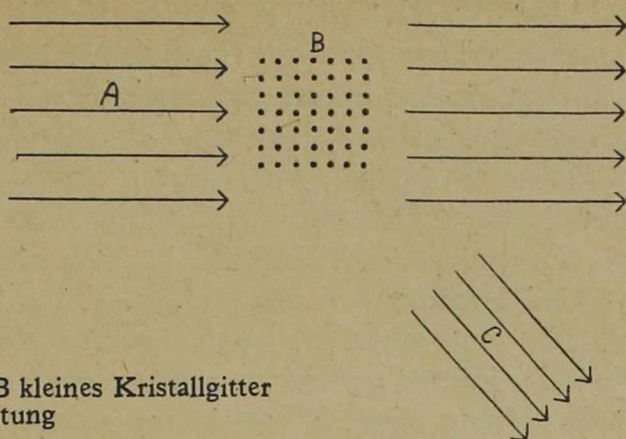
<sup>4</sup> R. Gans, Ann. d. Phys. 37, 881, 1912; 62, 331, 1920 u. 76, 29, 1925.

<sup>5</sup> H. Senftleben u. E. Benedict, Ann. d. Phys. 60, 297, 1919.

<sup>6</sup> A. Szegvári, ZS. f. Phys. 21, 348, 1924.

<sup>7</sup> G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. 41, 493, 1927.

<sup>8</sup> Vgl. hierzu Th. Neugebauer, ZS. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 42, 80, 1943.



A Primärstrahl B kleines Kristallgitter  
und C Streurichtung

tigen, dass die von den einzelnen Gitterpunkten gestreuten Vektoren nicht mehr in der gleichen Phase sind, weil dieselben ja verschiedene Strecken zurückgelegt haben. Je grösser aber diese Gangunterschiede sind, desto mehr werden sich die von den einzelnen Gitterpunkten gestreuten Vektoren durch Interferenz aufheben. Die Gangunterschiede verschwinden vollständig in der Richtung des primären Strahles und nehmen dann mit grösser werdenden Ablenkungswinkel immer mehr zu. In der Nähe der Primärstrahlrichtung verstärken sich also die gestreuten Vektoren durch Interferenz; je mehr aber die Streurichtung von dieser Richtung abweicht desto mehr wird die gestreute Intensität durch Interferenz abgeschwächt. Anders ausgedrückt streuen grössere Teilchen vorwiegend nach vorne und das ist das Miesche Gesetz.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Wellenlänge, müssen wir nur bedenken, dass je kleiner dieselbe ist, desto ausgeprägter wird die erwähnte Erscheinung, weil dann auch kleinere Wegunterschiede zur Abschwächung durch Interferenz genügen. Das bedeutet also, dass bei grösseren Partikeln der Proportionalität der Intensität des gestreuten Lichtes zu  $\lambda^{-4}$  diese Erscheinung entgegenwirkt. Die Farbe des gestreuten Lichtes also mit zunehmender Teilchengrösse von blauviolett angefangen immer mehr in weiss übergeht. Damit sind die Resultate der Mieschen Theorie qualitativ für die verschiedensten Teilchenformen und Substanzen hergeleitet.

Vergössern wir jetzt im Gedanken das fragliche Kristallgitter immer mehr, so wird auch die Streuung nach vorne immer ausgesprochener, und im extremen Falle eines unendlichen Kristallgitters bleibt die ganze Lichtintensität im Primärstrahl; eine Streuung gibt es also überhaupt nicht.<sup>9</sup> In diesem Masse kann das in der Wirklichkeit selbst-

<sup>9</sup> Abgesehen von den Laueschen Diffraktionsrichtungen, die aber im optischen Gebiet keine Bedeutung haben.



verständlich nicht der Fall sein, weil ja dem Gitterfehler und Wärmeschwingungen entgegenwirken und darum auch feste Körper und Flüssigkeiten das Licht streuen, aber immer viel weniger, wie die selbe Substanzmenge im Gaszustande. Bezüglich der Wechselwirkung von Licht und elastischen Wellen (Wärmeschwingungen) in festen Körpern seien die Arbeiten von *Brillouin*,<sup>10</sup> *Mandelstam*, *Landsberg* und *Leontowitch*<sup>11</sup> erwähnt.

§ 2. Der Plotnikoweffekt besteht bekannterweise darin, dass ein in ein hochpolymeres aus langen Fadenkettenmolekülen bestehendes Medium eingestrahelter infraroter Strahl aus dem kegelförmig verbreitert austritt. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde vom Verfasser (l. c.) angenommen, dass im fraglichen Medium die langen Fadenketten sich in einzelnen Elementargebieten zueinander parallel orientieren und dann Lichtbrechungen und Totalreflexionen an den Grenzflächen dieser Elementargebiete die kleinen Abweichungen von der geradlinigen Ausbreitung verursachen. Die Grössen der erwähnten Elementargebiete dürfen selbstverständlich nicht klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes sein. Bei den erwähnten Hochpolymeren kommen aber schon die Längen der einzelnen Fadenketten nahe zur Wellenlänge des Lichtes, so dass diese Bedingung erfüllt sein muss. Es sei noch besonders hervorgehoben, dass die an den Grenzflächen dieser Elementarbereiche auftretenden Brechungen und Totalreflexionen von der anisotropen Bindung der Atome in den Fadenkettenmolekülen, die in den einzelnen Elementargebieten verschieden orientiert sind, herrühren und daraus folgt zwingend, dass der Effekt im infraroten Gebiet erscheint, weil ja derselbe von den infraroten Oszillationsfrequenzen verursacht wird.

Eine analoge Theorie zur Erklärung der Trübung bei flüssigen Kristallen im sichtbaren Gebiete wurde von *Ornstein* und *Zernike*<sup>12</sup> ausgearbeitet, nach der die an den Grenzen der verschiedenen orientierten doppelbrechenden Gebiete auftretenden Reflexionen und Brechungen für die Erscheinung verantwortlich gemacht werden.

Wie wir gesehen haben, nimmt die gewöhnliche Lichtstreuung mit zunehmender Wellenlänge bei kleinen Teilchen sehr schnell (mit  $\lambda^{-4}$ ) ab, bei grösseren Teilchen wird zwar diese Abnahme langsamer, und geht bei sehr grossen Teilchen in die gewöhnliche Reflexion über; es ist aber eine solche Teilchengrösse oder Teilchenform überhaupt nicht denkbar, die nach dem weiter oben besprochenen Gedankengange eine

<sup>10</sup> *L. Brillouin*, *Ann. de phys.* 17, 88, 1922.

<sup>11</sup> *L. Mandelstam*, *E. Landsberg* u. *M. Leontowitch*, *ZS. f. Phys.* 60, 334, 1930.

<sup>12</sup> *L. S. Ornstein* u. *F. Zernike*, *Pr. Acad. Amsterdam* 21, 115, 1917 und *L. S. Ornstein*, *ZS. f. Krist.* 79, 90, 1931.

Streuung nur oder vorwiegend im infraroten Gebiete zu Folge haben könnte, d. h. eine Abhängigkeit von  $\lambda$  mit einem positiven Exponenten. Ebenso ist so eine Erscheinung auch experimentell ganz unbekannt. Diese Tatsachen schliessen es vollkommen aus, den Plotnikoweffekt als eine Art Rayleigh—Miesche Streuung deuten zu können. Die Erfahrung das ganz kleine Goldteilchen rubinrote Lösungen geben und die Farbe mit grösser werdenden Teilchenradius in violett, blau und schliesslich grünlichgrau übergeht, hat Mie mit Hilfe seiner Theorie aus den Erfahrungstatsachen erklärt, dass Gold ein Absorptionsmaximum im Grünen und ein Maximum der Reflexion in Rotgelb hat. Dieser Fall der selektiven Lichtstreuung ist aber bezüglich unseres Problems ganz bedeutungslos, ebenso wie die farbigen Sole und sei hier darum nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Sehr wichtig ist es dagegen, dass gegenüber der Rayleigh—Mieschen Theorie, die eine vorwiegend im infraroten Gebiet auftretende Streuung nicht im Stande ist zu erklären, aus der besprochenen Theorie des Plotnikoweffektes zwangsläufig eine eben in diesem Gebiet auftretende Streuung folgt.

Zusammenfassend sei folgendes bemerkt: Es ist unmöglich mit Hilfe der Rayleigh—Mieschen Theorie, was immer für gezwungene Annahmen man auch über Grösse und Form der Teilchen einführt, eine Streuung vorwiegend im Ultraroten zu erklären. Aus der vom Verfasser ausgearbeiteten Theorie des Plotnikoweffektes folgt dagegen zwangsläufig, dass der Effekt eben in diesen Gebiet auftreten muss. Die Annahme von Verunreinigungen ändert an dem garnichts, weil das infrarote Licht durch trübe Medien umgehindert durchdringt.

Budapest, Bibliothek d. Technischen Hochschule, Dezember 1944.

# DIE WIRKUNG DES ELEKTRISCHEN WECHSELFELDES AUF DEN PROZESS DER OSMOSE.

VON Z. LÁSZLÓ.

(INGEGANGEN AM 10. MÄRZ 1948.)

Ein Glasgefäß wird durch ein Glasfilter geschieden. (Abb. 1.) In beiden Fächern wird je eine Elektrode angelegt. In Fach 1. und Fach 2. kommen verschiedene Flüssigkeiten. Der Prozess der Osmose verändert sich durch die Wirkung des Wechselfeldes, falls die Moleküle des im Fach 2. vorhandenen Stoffes polar sind. Die Erklärung dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass sich die Assoziation von Molekülen auf Einfluss des Feldes verändert.

*Die Versuchseinrichtung.* Das zur Osmose angewandte Gefäß zeigt Abb. 1. Das Glasgefäß wird durch eine Glasplatte, in der ein Jenaer Glasfilter „G 3“ ( $16 \times 16$  mm) eingekittet war, geschieden. Die Größe der Poren des Glasfilters beträgt  $15\text{--}40 \mu$ . Das Zusammenkleben des Gefäßes und Glasfilters geschah mittels Talkum Wasserglaskittes. In Fach 1 war die viereckige Elektrode dem Filter ganz nahe, während sie in Fach 2 dem Filter ferner lag. Ins Gefäß tauchte zu beiden Seiten ein Rührer, der mit Hilfe eines Motors gedreht wurde. Das Gefäß war auf einem Gestell befestigt. Oben war es durch eine Platte gedeckt, in der sich zum Eingießen der Flüssigkeiten und für die Achsen des Rührers eine Öffnung befand. Während des Messens waren die Öffnungen gesperrt, um das Verdampfen zu vermindern. Die Flüssigkeiten wurden zu gleicher Zeit und bis auf gleiche Höhe durch einen Trichter in beide Fächer gegossen. Ein Transformator vermittelte die Wechselspannung.

Unsere Messungen erstreckten sich auf verschiedenartige Stoffe. Gemessen wurde ohne Feld und dann mit Feld die zeitliche Veränderung der Brechungsindizes und Niveaus. Das Messen der Höhen erfolgte mit Hilfe eines Kathetometers, das der Brechungsindizes mit einem Abbé'schen Refraktometer.

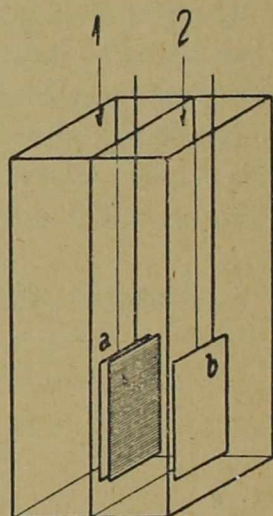


Abb. 1. Gefäß für Osmose. Der schattierte Teil ist das Glasfilter, a und b sind die Elektroden.

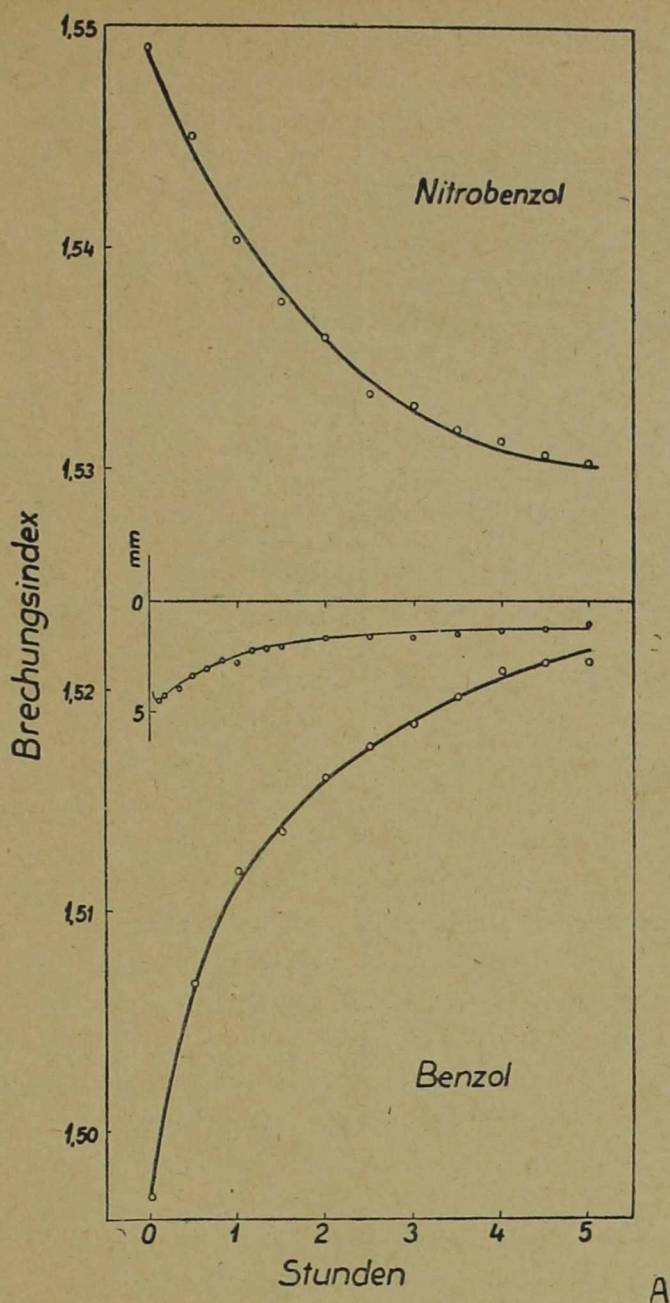


Abb. 2. Die zeitliche Veränderung der Brechungsindizes und Niveaus bei Benzol und Nitrobenzol ohne Feld.

*Messungsergebnisse.* Bei unserer ersten Messung gebrauchten wir Benzol und Nitrobenzol. Die Moleküle des Benzols sind apolar, während das elektrische Moment des Nitrobenzols 3,9 Debye Einheiten beträgt. Um die Leitfähigkeit des Nitrobenzols zu vermindern, wurde es mit Kalilauge und Soda ausgeschüttelt und einer Wasserdampf und Vakuumdestillation unterworfen. Dadurch verlor es Wesentlich an seiner Leit-

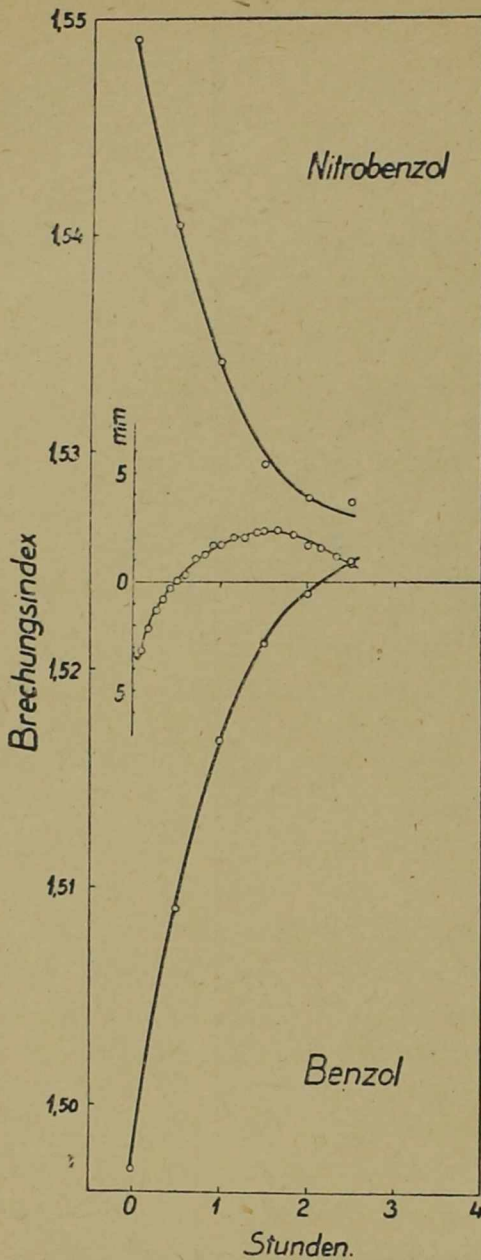


Abb. 3. Die zeitliche Veränderung der Brechungsindizes und Niveaus bei Benzol und Nitrobenzol mit einem Feld von 2300 Volt.

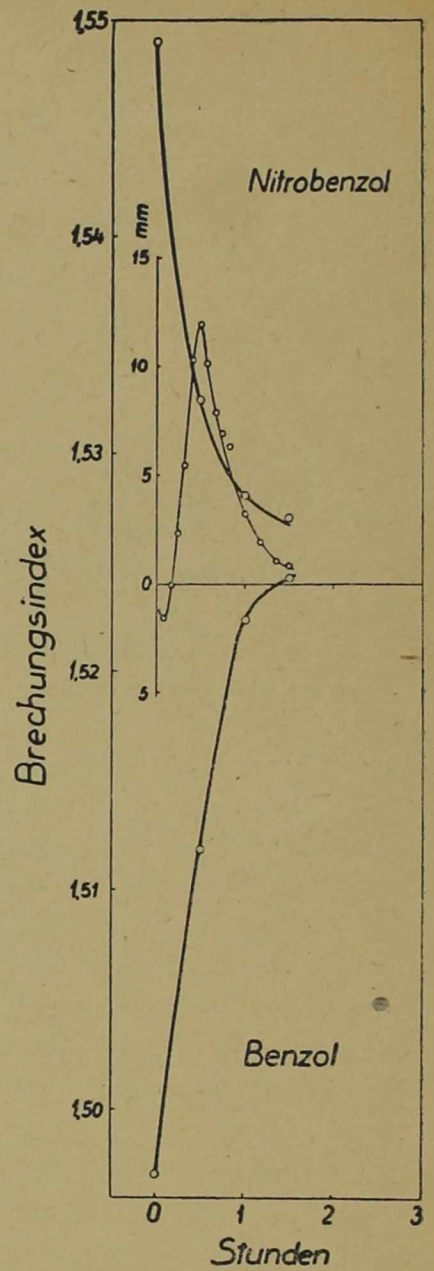


Abb. 4. Die zeitliche Veränderung der Brechungsindizes und Niveaus bei Benzol und Nitrobenzol mit einem Feld von 3500 Volt.

fähigkeit. Abb. 2 zeigt die zeitliche Veränderung des Niveauunterschiedes und des Brechungsindexes, wenn sich in Fach 1 Benzol, in Fach 2 Nitrobenzol befindet. Anfangs erfolgte ein Abnehmen des Nitrobenzols, bis der von der Dichtigkeitsverschiedenheit herrührende hydrostatische Druck

sich ausglich. Danach vermengen sich die beiden Stoffe durch das Scheidungs-glas hindurch infolge Diffusion. Die Unterschiede zwischen Niveau und Brechungsindizes nehmen allmählich ab. Während des Prozesses steht Nitrobenzol dem Dichteverhältnis entsprechend tiefer.

Unser nächstes Messen durchführten wir bei Wechselfeldspannung von 2300 Volt. Die Wirkung des Feldes erwies sich in doppelter Weise. Einerseits erfolgte die Diffusion schneller, wie es Brechungsindex — Zeitkurve aufweist (Abb. 3), andererseits können wir interessante Wechsel in Niveauverschiedenheiten beobachten. Während ohne Feld stets eine niedere Höhe von Nitrobenzol zu beobachten war, hat sich hier die Lage wesentlich verändert. Anfangs des Messens, infolge des hydrostatischen Druckunterschiedes war das Nitrobenzol tiefer, dann als der Dichteunterschied abnahm, stieg das Nitrobenzol höher. Die eingreifende Wirkung des Feldes stellte sich bereits am Anfang des Messens heraus. Das Sinken des Nitrobenzol ist hier vom geringeren Grade, als es ohne Feld der Fall wäre.

Bei Gebrauch der Wechselfeldspannung von 3500 Volt ist eine stärkere Wirkung des Feldes zu verzeichnen (Abb. 4). Infolge der Wirkung des stärkeren Feldes sinkt das Nitrobenzol anfangs des Messens weniger, nach Wendung steigt es höher, und erfolgte die Diffusion noch schneller.

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass die Stärke des Feldes den Prozess stark beeinflusst. Die folgenden Messungen sollen deshalb den Zusammenhang zwischen Feldstärke und Niveauveränderung feststellen. Wir schalteten zunehmende Feldstärke an die Kondensatorplatten. Die einzelnen Feldstärken liessen wir so lange auf den Stoff einwirken, bis der Eindruck der Niveaus derart abnahm, dass dieser langsame Prozess nicht mehr als Zunehmen des Feldes, sondern als Prozess der Osmose zu verzeichnen war. Unser Resultat zeigt Abb. 5. Auf der Abszissenachse sind die Spannungen in elektrostatischen Einheiten aufgetragen. Auf der Ordinatenachse ist der Unterschied der Niveaus angegeben. Beim 0 punkt der Ordinatenachse standen beide Niveaus in gleicher Höhe. Wir massen die Niveauunterschiede von da abwärts, als noch das Benzol höher stand, und aufwärts, als das Nitrobenzol sich über das Benzol erhob. Die Wirkung des Feldes war bei 1500 Volt bemerkbar. Wir zeichnen eine regelmässig konstruierte Parabel von entsprechendem Parameter neben die Angaben der Messung. Daraus ist ersichtlich, dass die Resultate der Messung ziemlich approximativ auf der Parabel liegen. Wenn wir daher die Schwellenspannung von der tatsächlich angelegten Spannung substrahieren, so kommen wir zu dem Resultat, dass der Niveauunterschied mit dem Quadrat der Feldstärke proportional wächst.

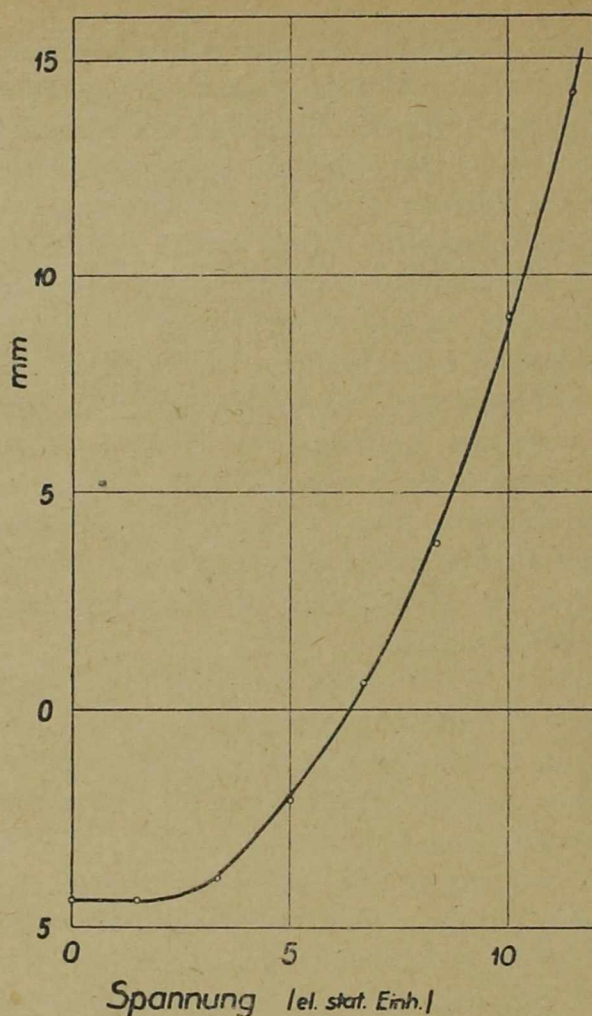


Abb. 5. Der Zusammenhang der Feldstärke und Niveauveränderung im Falle Benzol und Nitrobenzol.

Die hochgradige Wärmezunahme kann auf den Prozess der Erscheinung grossen Einfluss ausüben. Deshalb massen wir die Wärmezunahme während unseres Messens mit Thermoelement. Bei der Feldstärke 2300 Volt steigt der Wärmegrad beider Stoffe um  $2^{\circ}$  Celsius, bei 3500 Volt um  $5^{\circ}$  Celsius, was unbedeutend ist. Zu bemerken ist noch, dass wenn die Osmose ohne Feld vor sich geht, und das Feld erst später eingeschaltet wird, so hebt sich das bisher niedriger gewesene Nitrobenzol. Wenn die Steigung aufhört, liegt die Wärmegradzunahme innerhalb der Fehlergrenze, und macht max.  $0,2^{\circ}$  Celsius aus. Die vom Felde verursachte Erwärmung spielt daher bei der Entstehung der Erscheinung keine Rolle.

Der Prozess der Osmose wird durch den vom elektrischen Felde erzeugten Wirbel zeitlich beschleunigt. Zur Ausschaltung dieses Fehlers gebrauchten wir auf beiden Seiten den Rührer, sowohl im feldlosen

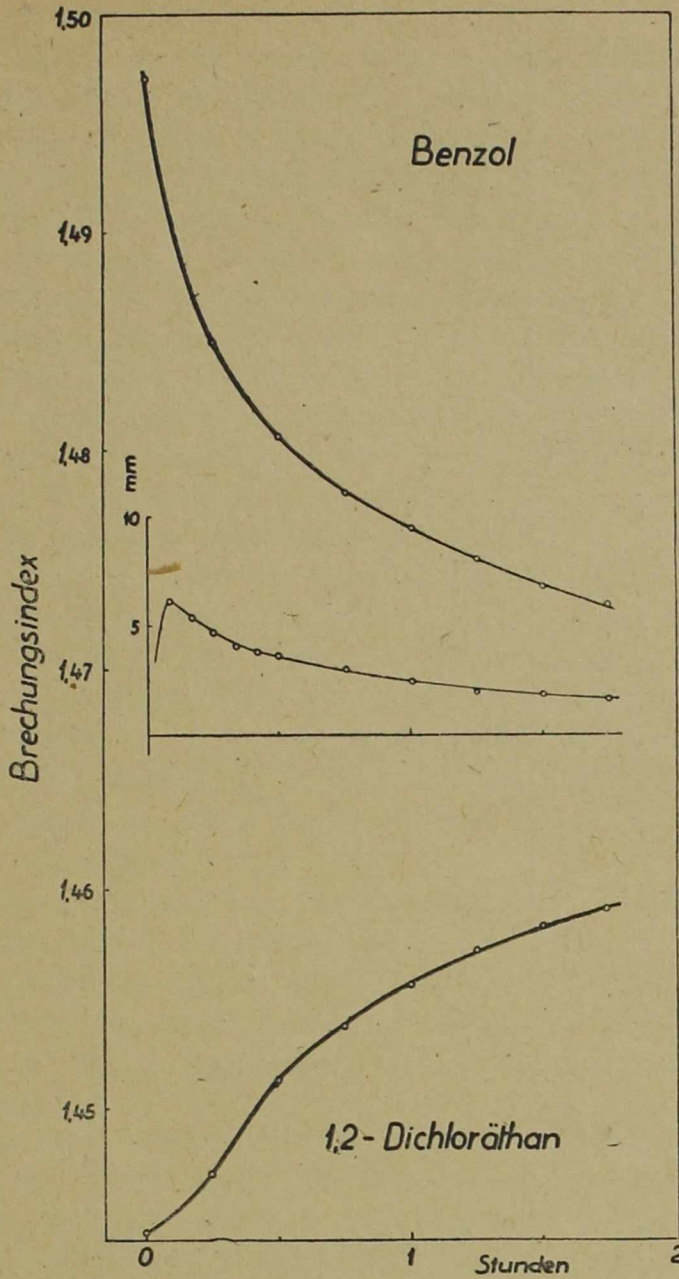


Abb. 6. Die zeitliche Veränderung der Brechungsindizes und Niveaus bei Benzol und 1,2-Dichloräthan ohne Feld.

Falle, als auch bei angelegtem Felde. Der durch das Rühren entstehende Fehler fiel solcherart heraus.

Wenn wir vom obigen abweichend in Fach 1 Nitrobenzol, in Fach 2 Benzol gossen, erwies sich das Feld als Wirkungslos. Das Feld ist nur in dem Falle als wirkungsvoll zu betrachten, wenn ein polarer Stoff



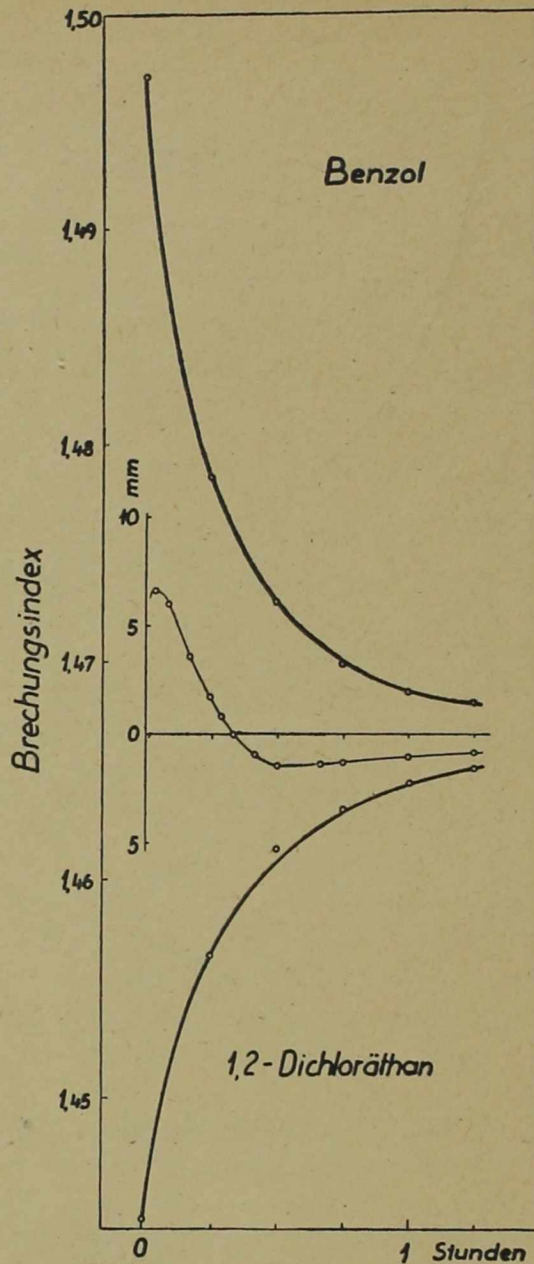


Abb. 7. Die Zeitliche Veränderung der Brechungsindizes und Niveaus bei Benzol und 1,2-Dichloräthan mit einem Feld von 4500 Volt.

sich zwischen den beiden Kondensatorplatten, d. h. im elektrischen Feld befindet.

Im nächsten Teil unseres Experimentes untersuchten wir die Osmose des 1,2-Dichloräthan — Benzol-Falles. Das elektrische Moment des Dichloräthan beträgt 1,75 Debye Einheiten. Der Prozess der Osmose ohne Feld ist aus Abb. 6 zu ersehen. Der Prozess innerhalb des Feldes

ist gleich dem des Nitrobenzols (Abb. 7). Zuerst ist das Nitrobenzol der Dichtedifferenz gemäss tiefer, später steigt es infolge Feldwirkung empor. Da das elektrische Moment des Dichloräthan kleiner ist, als das des Nitrobenzols, ist eine grössere Wirkung nur durch ein stärkeres Feld zu erreichen. Der Wert der angewandten Spannung war 4500 Volt. Das Feld verursachte keine bemerkliche Erwärmung, was der vollkommenen Isolierung beider Stoffe zu verdanken ist. Bisher konnten wir nicht entscheiden, ob das Dichloräthan am Anfange der Osmose mit oder ohne Feld tiefer gesunken war, denn das hydrostatische Gleichgewicht trat mit Hilfe des oben erwähnten Filters so rasch ein, dass die Zeit zwischen der Füllung und der Einschaltung des Feldes Unpünktlichkeit verursachte. Im Laufe der wiederholten Messungen traten diesen Punkt betreffend Streuungen ein. Der weitere Verlauf der Kurve erweist sich den vorhergehenden ähnlich.

Danach untersuchten wir die Osmose des Pyridin — Benzols. Wie bekannt, ist Pyridin eine leichte Base und sein Dipolmoment beträgt 2,11 Debye Einheiten. Das verwendete Pyridin war ein Merck'sches Präparat. Da die Differenz des Brechungsindex beider Stoffe nicht gross genug ist, beobachten wir nur die Höhendifferenz. Den Ablauf der feldlosen Osmose zeigt Abb. 8. Dem Dichteunterschied entsprechend sank das Pyridin und während des Prozess der Osmose glichen sich die Niveaus allmählich aus.

Die Niveaudifferenz bei Einschaltung von 3500 Volt Wechselspannung zeigt Abb. 9. Nach Ausgleichung des hydrostatischen Druckes steigt das Niveau des Pyridin auf Einfluss des Feldes ein wenig, sinkt aber dann stark, wie es die Abbildung anzeigt.

Wurde in Fach 1 Pyridin, in Fach 2 Benzol gegossen, konnte keine vom Feld herrührende Wirkung beobachtet werde.

Da das Pyridin ein schlechter Isolator ist, entstand während der Messungen eine Erwärmung. Die Erwärmung nahm langsam zu, und nachdem die Differenz der Niveaus das in Abb. 9 gezeichnete zweite Maximum überschritt und ungefähr die Höhe des ersten Maximums erlangte, machte die Wärmezunahme ungefähr  $6^{\circ}$  aus. Nach diesem Punkte trat eine schnellere Wärmezunahme ein. Auf Seite des Benzols war die Erwärmung um ungefähr  $2^{\circ}$  höher, als das Pyridin im grösseren Ausmass dem Benzol zuströmte.

Die Veränderung des Niveaus wurde vom Felde, aber nicht durch die entstandene Wärmezunahme verursacht. Davon können wir uns auch unmittelbar überzeugen. Als die Osmose ohne Feld ein wenig zunahm, wurde das Feld eingeschaltet. Als Folge der Feldwirkung sank das Pyridin, inzwischen war keine Wärmeveränderung zu beobachten.

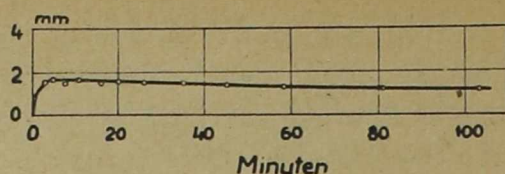


Abb. 8. Die zeitliche Niveauperänderung bei Benzol und Pyridin ohne Feld.

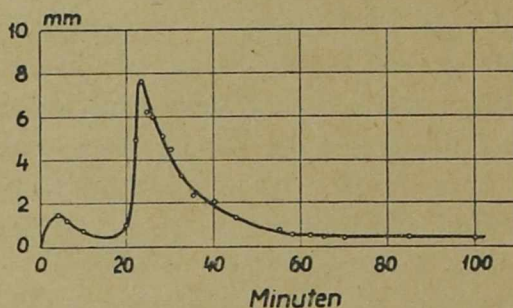


Abb. 9. Die zeitliche Niveauperänderung bei Benzol und Pyridin mit einem Feld von 3500 Volt.

Nach der Ausschaltung des Feldes stellte sich das frühere Niveau wieder her.

Daraufhin wurde die Art der Wirkung untersucht, wenn an beiden Seiten polare Stoffe verwendet werden. Wurde in Fach 1 Pyridin, in Fach 2 Nitrobenzol eingeführt, so stand Nitrobenzol niedriger. Nach Einschaltung des Feldes steigt Nitrobenzol über Pyridin. Nach Tausch der Stoffe sank als Wirkung des Feldes das Pyridin. Im gegebenen Fall behielten die polaren Stoffe die Richtung ihrer als Wirkung des Feldes eintretenden Niveauperänderungen dann bei, wenn der ausserhalb des Feldes befindliche Stoff polarer Art war. Den ganzen Prozess der Erscheinung konnten wir nicht beobachten. Denn wenn das Feld längere Zeit eingeschaltet war, trat in Anbetracht des unvollkommenen Isolierens der Stoffe ziemlich starke Erwärmung auf.

Neben polaren-apolaren, polaren-polaren Stoffen untersuchten wir die Osmose aber auch von apolaren-apolaren Stoffen. Auf die Osmose des Tetrachlorkohlenstoff — Benzol blieb das elektrische Wechselfeld wirkungslos, wie das ja bereits im voraus zu erwarten war.

Unsere Experimentaluntersuchungen zusammenfassend kamen wir schliesslich zum Resultate, das der Prozess der Osmose auf Einwirkung des Feldes sich verändert, so oft der polare Stoff sich im elektrischen Feld befindet. Ist der apolare Stoff im elektrischen Feld, so ist das Feld wirkungslos. Die Veränderung der Erscheinung der Osmose im elektrischen Felde verursachen demnach die polaren Moleküle, und es ist

anzunehmen, dass ihre Assoziation mit dem anderen Stoffe sich durch den Einfluss des elektrischen Feldes verändert. Die Folge davon ist die Veränderung des osmotischen Druckes. Es ist als allgemeine Satz anzunehmen, dass die Niveauunterschiede quadratisch von der Feldstärke abhängen. Die Richtung der Niveauveränderung ist aber entgegengesetzt, wenn es sich um Nitrobenzol — Benzol, Benzol — Pyridin handelt. Die Entscheidung darüber, welche Eigenschaften der Stoffe die Richtung der Veränderungen bestimmen, beansprucht weitere experimentelle Untersuchungen. Wie der Verlauf der Erscheinung von der Grösse des Dipoles, von seiner Lage im Molekül, von der Polarisationsfähigkeit des apolaren Moleküls, von den im Stoffe vorhandenen Ionen abhängt, darüber können nur eingehendere Experimente Aufschluss geben.

A szerkesztésért Novobátsky Károly, a kiadásért Voinovich Géza felelős.

---

49.436. — Egyetemi Nyomda NV., Budapest. (F.: Tirai Richárd.)



## CONTENTS

	Page
Zur Theorie der Molekülerme und ihrer Zeemanaufspaltung im intermediären Hundschen Kopplungsfall $b'—d'$ . VON I. KOVÁCS UND A. BUDÓ	1
Über die Fermische Statistik in der Relativitätstheorie. VON KOLOMAN SZÉLL	19
Einige Bemerkungen zur Supraleitung. VON TH. NEUGEBAUER	28
Vergleich der Rayleigh—Mieschen Theorie der Lichtzerstreuung mit der Theorie des Plotnikoweffektes. VON TH. NEUGEBAUER	39
Die Wirkung des Elektrischen Wechselfeldes auf den Prozess der Osmose. VON Z. LÁSZLÓ	44

HUNGARICA  
ACTA  
PHYSICA

AUCTORITATE  
ACADEMIAE SCIENTIARUM  
HUNGARICAE

EDIDERUNT  
K. NOVOBÁTZKY  
P. GOMBÁS Z. GYULAI

VOL. I. NO. 5.

BUDAPESTINI

---

MCMXLIX



The HUNGARICA ACTA PHYSICA are being published by the *Hungarian Academy of Sciences* in Budapest, edited by Prof. Ch. Novobáztzy (Budapest).

The HUNGARICA ACTA PHYSICA will be issued in fascicles not tied to any fixed dates; 6 fascicles will go to a volume. The HUNGARICA ACTA PHYSICA are obtainable through all booksellers.

Manuscripts in a form ready for printing should be sent to Prof. Ch. Novobáztzy, Director of the Institute of Theoretical Physics, Budapest, VIII., Eszterházy-u. 5—7. Only papers not published as yet elsewhere, written in English, French or German, and dealing with subjects belonging to the field of Physics or to neighbouring fields will be accepted for publication.

Of their papers to be published, authors will receive galley-proofs. Subsequent alterations of text, in so far as they exceed 10% of the typesetting cost, will be charged to the author.

Authors will receive 100 reprints of their papers free of cost.

THE ADMINISTRATION OF THE ACADEMY  
Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

HUNGARICA ACTA PHYSICA, éditées par l'*Académie Hongroise des Sciences* de Budapest, sont dirigées par M. Ch. Novobáztzy, professeur à l'Université de Budapest.

HUNGARICA ACTA PHYSICA apparaissent périodiquement; six fascicules forment un volume. HUNGARICA ACTA PHYSICA sont accessibles par chaque librairie.

Les manuscrits prêts à trier en anglais, en français ou en allemand doivent être envoyés à M. Ch. Novobáztzy, Directeur de l'Institut de Physique Théorique, Budapest, VIII., Eszterházy-u. 5—7.

Des oeuvres inédites du domaine de la physique et des sciences apparentées y seront admises.

Les auteurs reçoivent l'épreuve de leur ouvrage. Si les frais des changements ultérieurs du texte dépassent 10% des frais de composition, ils seront supportés par l'auteur.

Les auteurs reçoivent de leur ouvrage à titre gratuit 100 tirages.

L'ADMINISTRATION DE L'ACADEMIE  
Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA werden durch die *Ungarische Akademie der Wissenschaften* in Budapest herausgegeben und von Prof. Dr. K. Novobáztzy (Budapest) redigiert.

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA erscheinen zwanglos in Heften; 6 Hefte bilden einen Band. Die HUNGARICA ACTA PHYSICA sind durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Druckfertige Manuskripte sind an Prof. Dr. K. Novobáztzy, Direktor des Instituts für theoretische Physik, Budapest, VIII., Puskin-u. 5—7. zu senden. Aufgenommen werden Arbeiten in englischer, französischer oder deutscher Sprache aus dem Gebiet der Physik und aus den Nachbargebieten, die vorher nicht veröffentlicht wurden.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten eine Fahrenkorrektur. Nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten 100 Sonderdrucke unentgeltlich.

DIE GESCHÄFTSFÜHRUNG DER AKADEMIE  
Budapest, V., Akadémia-utca 2.

# EINHEITLICHE FELDTHEORIE IN VIER DIMENSIONEN.

VON K. F. NOVÓBÁTZKY.

Institut für Theoretische Physik der Universität Budapest.

(Eingegangen am 5. Juli 1949.)

Es wird eine Erweiterung der linearen Übertragungen vorgeschlagen, die das Photonen- und Mesonenfeld interpretiert.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, das Photonen- und Mesonenfeld aus differentialgeometrischen Prinzipien herzuleiten, ohne die beinahe unvermeidlich scheinende fünfte Dimension in Anspruch zu nehmen. Dass die reine Riemannsche Geometrie dazu nicht ausreicht, liegt auf der Hand. Sie besitzt keinen geometrisch deutbaren Vektor, der das Viererpotential  $\Phi_i$  vertreten könnte, noch einen antisymmetrischen Tensor  $F^i_k$ , mit dem die Feldgrößen identifiziert werden könnten. Aber auch der viel weiter gespannte Rahmen der linearen Übertragungen erweist sich als zu enge. Bezeichnet man die Übertragungsparameter mit  $\Gamma_{ik}$ , die Christoffelschen Symbole mit  $\overset{0}{\Gamma}_{ik}$ , so ermöglichen die linearen Übertragungen durch die Beziehung

$$\Gamma_{ik}{}^l = \overset{0}{\Gamma}_{ik}{}^l + T_{ik}{}^l \quad (1)$$

die Einführung des Tensors  $T_{ik}{}^l$ . Wohl liesze sich aus diesem durch Verjüngung der Vektor  $\Phi_k = T_{rk}{}^r$  herstellen und aus diesem ein antisymmetrischer Tensor, aber damit wäre wenig erreicht. Der Grundgedanke der Einsteinschen Gravitationstheorie besteht eben darin, dass von den vorhandenen Massen keine Gravitationskraft, sondern eine Raum-Zeit formende Wirkung ausgeht und dass der Massenpunkt in der derart gekrümmten Welt eine reine Inertialbewegung ausführt. Jede geometrische Theorie des elektromagnetischen Feldes muss dasselbe für die anwesenden Ladungen fordern: das erzeugte Feld muss als Ausdruck einer Raum-Zeitformung erscheinen und eine Punktladung eine kräftefreie Bewegung ausführen. Als Ausdruck hierfür dient das Gleichungssystem der geodätischen Linien, richtiger Autoparallelen. Nun lauten diese Gleichungen für den Fall der linearen Übertragungen

$$\frac{d^2 x^l}{ds^2} + \overset{0}{\Gamma}_{ik}{}^l \frac{dx^i}{ds} \frac{dx^k}{ds} + T_{ik}{}^l \frac{dx^i}{ds} \frac{dx^k}{ds} = 0 \quad (2)$$

und es ist ersichtlich, dass es vergebliche Mühe wäre in der geschilderten Weise aus  $T_{ik}{}^l$  einen antisymmetrischen Tensor bilden zu

wollen, da doch nicht dieser, sondern  $T'_{ik}$  selbst in den geodätischen Gleichungen auftritt.

Es soll hier — ganz kurz gefasst — eine kleine Analyse der Übertragungen Platz finden, die geeignet ist, zu zeigen, wie man den Rahmen der linearen Übertragungen erweitern kann.

Gegeben sei ein Punkt  $A(x)$  und ein benachbarter Punkt  $B(x+dx)$ . Die Entfernung der beiden ergibt sich nach der Riemannschen Formel zu

$$ds^2 = g_{ik} dx^i dx^k. \quad (3)$$

Das Punktepaar  $\vec{AB}$  besitzt aber nicht nur einen Gröszenwert, sondern auch eine Richtung, es stellt einen Vektor dar. Daraus entspringt die Forderung, Vektoren, die zu verschiedenen Raumpunkten gehören, vergleichen zu können. Man denke sich in  $A$  den Vektor  $v$ , in  $B$  den Vektor  $V$  gegeben. Die unveränderte Übertragung des Vektors  $v$  nach  $B$  ermöglicht die Bildung des Differenzenvektors, der das Ergebnis der Vergleichung darstellt. Nun verliert aber der Ausdruck „unveränderte Übertragung“ in gekrümmten Räumen jeden bestimmten Sinn. Es bleibt kein anderer Ausweg, als die eindeutige Abbildung des Vektorraumes von  $A$  auf den von  $B$ . Dadurch wird dem Vektor  $v$  in  $A$  ein Vektor  $\bar{v}$  in  $B$  zugeordnet, dem die Rolle des Stellvertreters, des Doppelgängers von  $v$  zukommt. Jetzt lässt sich der Differenzenvektor von  $V$  und  $\bar{v}$ , soll heißen von  $V$  und  $v$ , anstandslos bilden.

Die Abbildung soll natürlich nicht ganz willkürlich sein. Man wird erstens dem Prinzip der Stetigkeit gemäss fordern, dass die Komponenten von  $v$  und  $\bar{v}$  sich nur infinitesimal unterscheiden. Also

$$\bar{v}^l = v^l + f^l(v^k), \quad (4)$$

wo  $f^l(v^k)$  eine infinitesimale Funktion der Komponenten von  $v$  darstellt.

Zweitens lässt sich  $v$  (auf unendlich viele Weisen) als Summe zweier Vektoren  $u_1$  und  $u_2$  auffassen:  $v^l = u_1^l + u_2^l$ . Man wird verlangen, dass der übertragene Vektor  $\bar{v}$  die Summe der zwei übertragenen  $u$ -Vektoren sei:

$$\bar{v}^l = \bar{u}_1^l + \bar{u}_2^l, \quad (5)$$

wo

$$\bar{u}_1^l = u_1^l + f^l(u_1^k), \quad \bar{u}_2^l = u_2^l + f^l(u_2^k). \quad (6)$$

Nach (4) ergibt sich

$$\bar{v}^l = (u_1^l + u_2^l) + f^l(u_1^k + u_2^k), \quad (7)$$

nach (5)

$$\bar{v}^l = u_1^l + u_2^l + f^l(u_1^k) + f^l(u_2^k). \quad (8)$$

Aus den beiden Gleichungen entspringt die Funktionalgleichung

$$f^l(u_1^k) + f^l(u_2^k) = f^l(u_1^k + u_2^k) \quad (9)$$

und als Lösung  $f^l(x) = \alpha^l x$ . Man hat demnach  $\bar{v}^l = v^l + \alpha^l v^l$ , d. h. die Komponenten von  $v$  dürfen nur linear auftreten. Die Koeffi-

zienten  $\alpha_i^l$  sind Funktionen der Koordinaten.

Schliesslich muss der infinitesimale Charakter der  $\alpha_i^l$  zum Ausdruck gebracht werden. Im Sinne der linearen Übertragungen geschieht das dadurch, dass man die einzelnen  $\alpha_i^l$  als Linearformen der Koordinatendifferenziale ansetzt:  $\alpha_i^l = -\Gamma_{ik}^l dx^k$  und demgemäss

$$\bar{v}^l = v^l - \Gamma_{ik}^l v^i dx^k. \quad (10)$$

Bekanntlich bilden die Christoffelschen Symbole eine wichtige Unterklasse der Übertragungsparameter und zeichnen sich dadurch aus, dass sie in den Indizes  $i$  und  $k$  symmetrisch sind und den Betrag des Vektors bei der Übertragung unverändert lassen. Sie erfüllen die Relation

$$\overset{0}{\Gamma}_{ilk} + \overset{0}{\Gamma}_{kli} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^l}. \quad (11)$$

In der Gravitationstheorie werden ausschliesslich diese Parameter benützt.

Um einen Schritt weiterzukommen, möge die ganze Konstruktion übernommen werden, mit der einzigen Abänderung, dass man der Forderung,  $\alpha$  sei unendlich klein, noch eine andere mögliche analytische Fassung gibt. In diesem Sinne sei

$$\alpha_i^l = -\overset{0}{\Gamma}_{ik}^l dx^k - F_i^l ds, \quad (12)$$

wo  $ds$  die Entfernung  $AB$  bedeutet. Dann wird

$$\bar{v}^l = v^l - \overset{0}{\Gamma}_{ik}^l v^i dx^k - F_i^l v^i ds. \quad (13)$$

Die erste Aufgabe besteht in der näheren Bestimmung des Tensors  $F_i^l$ . Das einschränkende Prinzip, das dazu geeignet ist, ergibt sich ganz ungezwungen aus der Forderung, vom gewöhnlichen Parallelismus so viel als möglich zu übernehmen, wenn schon der Begriff selbst durch kein zwingendes Kriterium festzulegen ist.

Es möge deshalb verlangt werden, dass der übertragene Vektor denselben Betrag habe, wie der ursprüngliche. Wie leicht zu zeigen, bleibt dann auch der Winkel, den zwei Vektoren einschliessen, unverändert. Die aus zwei Vektoren gebildete Figur wird dann durch die Übertragung kongruent abgebildet. Das Quadrat des Vektors im Punkte  $A$  ist  $g_{ik} v^i v^k$ . Im Punkte  $B$ :  $\left(g_{ik} + \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^e} dx^e\right) \bar{v}^i \bar{v}^k$ .

$$\left(g_{ik} + \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^l} dx^l\right) (v^i - \overset{0}{\Gamma}_{ri}^i v^r dx^l - F_r^i v^r ds) (v^k - \overset{0}{\Gamma}_{rl}^k v^r dx^l - F_r^k v^r ds) = g_{ik} v^i v^k. \quad (14)$$

Vernachlässigt man die Grössen zweiter Ordnung, so nimmt die Gleichung die Form an

$$\left(-\overset{0}{\Gamma}_{ilk} - \overset{0}{\Gamma}_{kli} + \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^l}\right) dx^l v^i v^k - (F_{ik} + F_{ki}) v^i v^k ds. \quad (15)$$

Das erste Glied verschwindet nach (11) identisch, das zweite nur dann, wenn  $F_{ik}$  antisymmetrisch ist. Gerade ein solcher Tensor spielt in der Beschreibung des Photonen- und Mesonenfeldes die Hauptrolle. Das bedeutet einstweilen nichts weiter, als das man das rich-

tige Rohmaterial erhalten hat, die linearen Übertragungen (in vier Dimensionen) geben aber nicht einmal dieses.

Nun gibt es noch eine Forderung, die nicht zu umgehen ist und Schwierigkeiten mit sich bringt. Der Differenzenvektor von  $V$  und  $v$  muss unabhängig sein davon, ob man  $v$  von  $A$  nach  $B$  verpflanzt, oder  $V$  von  $B$  nach  $A$ . Es wäre widersinnig, das Ergebnis des Vektorvergleiches davon abhängig machen zu wollen, welcher Vektor übertragen wird. Verpflanzt man also den Vektor  $v$  von  $A$  nach  $B$ , so wird der Differenzenvektor in  $B$

$$V^i - \bar{v}^i = V^i - v^i + \overset{0}{\Gamma}_{ik}^i v^k dx^k + F_i^i v^i ds_{AB}. \quad (16)$$

Wird umgekehrt der Vektor  $V$  von  $B$  nach  $A$  übertragen, so ergibt sich für den Differenzenvektor in  $A$

$$\bar{V}^i - v^i = V^i - v^i + \overset{0}{\Gamma}_{ik}^i V^k dx^k - F_i^i V^i ds_{BA}. \quad (17)$$

(Streng genommen hätte man in diesem Falle  $\Gamma_{ik}^i(x+dx)$  und  $F_i^i(x+dx)$  zu schreiben. Die daraus entspringenden Gröszen zweiter Ordnung sind selbstverständlich vernachlässigt). Um nun die beiden Ausdrücke des Differenzenvektors vergleichen zu können, ist es notwendig, die Komponenten (17) als in  $A$  gegeben zu betrachten und von  $A$  nach  $B$  zu übertragen. Bis auf Gröszen erster Ordnung genau ergibt dies

$$\begin{aligned} V^i - v^i + \overset{0}{\Gamma}_{ik}^i V^k dx^k - F_i^i V^i ds_{BA} - \overset{0}{\Gamma}_{ik}^i (V^i - v^i) dx^k - F_i^i (V^i - v^i) ds_{AB} = \\ = V^i - v^i + \overset{0}{\Gamma}_{ik}^i v^k dx^k + F_i^i v^i ds_{AB} - F_i^i V^i (ds_{BA} + ds_{AB}). \end{aligned} \quad (18)$$

Der Vergleich mit (16) zeigt, dass Übereinstimmung nur dann vorhanden ist, wenn  $ds_{BA} = -ds_{AB}$  genommen wird. Während die Koordinatendifferentiale der linearen Übertragungen bei der rückläufigen Verpflanzung automatisch das Vorzeichen wechseln, muss ein Prinzip ausfindig gemacht werden, um dasselbe für  $ds$  zu erzielen.

Liegen  $A$  und  $B$  auf einer Kurve mit irgendwie ausgezeichnetem Durchlaufsinne, so ist die Wahl nicht schwer. Man wird  $ds_{AB}$  positiv nehmen, wenn  $B$  auf  $A$  folgt und umgekehrt. Befindet sich nun  $B$  im elementaren Lichtkegel von  $A$ , dann kann  $A$  mit  $B$  immer durch eine Weltlinie verbunden werden und jeder solchen Linie wird durch das Weltgeschehen die invariante Richtung Vergangenheit-Zukunft aufgeprägt. Daran ändert auch die Spiegelung der Zeitachse nichts. Man wird nicht jünger, wenn man sich eine Uhr beschafft, deren Zeiger in verkehrter Richtung läuft. Für den reinen Geometer mag es befremdend sein, die Differentialgeometrie mit einem empirischen Datum zu verknüpfen. Für den Physiker sicherlich nicht, denn er braucht den Vektorvergleich ausschliesslich zur Bestimmung der Beschleunigung, jede Bewegung verläuft aber im Sinne der Zukunft.

Schwieriger liegen die Verhältnisse, wenn  $B$  sich ausserhalb des Lichtkegels von  $A$  befindet. Dann gibt es keine Weltlinie, die  $A$  mit  $B$  verbindet und keine ausgezeichnete Richtung. Es bleibt dann wohl nichts anderes übrig, als in ein für allemal gegebener Reihenfolge vier Invarianten  $a_1(x)$ ,  $a_2(x)$ ,  $a_3(x)$ ,  $a_4(x)$  anzunehmen und

mit ihrer Hilfe jedem Punkt eine Zahl zuzuordnen. Wie bei einer vierstelligen Zahl für den Wert derselben in erster Reihe die erste dann die zweite und dann die übrigen Ziffern verantwortlich sind, so sollen auch hier die Invarianten als Ziffern gewehrtet werden. Auf diese Weise gelingt es, die vierdimensionale Punktmannigfaltigkeit in ein linienförmiges Kontinuum einzureihen. Von zwei Punkten ist dann leicht festzustellen, welcher der frühere, welcher der spätere ist. Das Übereinkommen mag lauten:  $ds_{AB}$  ist positiv zu nehmen, wenn  $A$  der frühere,  $B$  der spätere Punkt ist und umgekehrt.

Es soll nicht übersehen werden, dass jetzt  $ds^2$  negativ,  $ds$  also imaginär wird. Dadurch nehmen die Komponenten auch eines reellen Vektors durch Verpflanzung komplexe Werte an. Man wird es daher kaum als Härte empfinden, wenn von allem Anfang an komplexe Größen eingeführt werden.

Schliesslich muss die Frage beantwortet werden, woher die vier benötigten Invarianten zu nehmen sind. Wir wollen uns hier ausgesprochen auf algebraische Invarianten beschränken. Unser Tensorvorrat ist mit  $g_{ik}$  und  $F_{ik}$  erschöpft. Die einzige algebraische Invariante, die sich aus dem symmetrischen  $g_{ik}$ -Tensor bilden lässt, ist das Quadrat  $g_{ik} g^{ik}$ . Da es in jedem Punkt den Wert 4 annimmt, kommt es nicht weiter in Betracht. Aus  $F_{ik}$  lassen sich zwei Invarianten herstellen. Das Quadrat  $F_{ik} F^{ik}$  und die Invariante

$$(F_{14}F_{23} + F_{24}F_{31} + F_{34}F_{12}) \frac{1}{\sqrt{g}}. \tag{19}$$

Da noch zwei weitere benötigt werden, ist man geradezu bemühtigt,  $F_{ik}$  nicht als primitive Grösze zu betrachten, sondern als die Rotation eines Vierervektors  $\Phi_i$ . Dann hat man nämlich die zwei weiteren Invarianten  $\Phi_i \Phi^i$  und das Quadrat des Vektors  $F_{ik} \Phi^k$ . Solcherart ergeben sich nicht nur die vier benötigten Invarianten, sondern es wird — sozusagen einem Zwange gehorchend — die Forderung der Photonen- und Mesonentheorie befriedigt, die den Rotationscharakter von  $F_{ik}$  verlangt.

Es muss noch erwähnt werden, welche der vier Invarianten als Lagrangefunktionen benützt werden sollen, um die Feldgleichungen in Form von Variationsgleichungen zu erhalten. Die zweite und die vierte Invariante scheiden sofort aus. Die Eulerschen Gleichungen, die der zweiten entspringen, lauten:

$$\frac{\partial F_{23}}{\partial x^4} + \frac{\partial F_{34}}{\partial x^2} + \frac{\partial F_{42}}{\partial x^3} = 0 \tag{20}$$

und drei weitere. Sie werden zu Identitäten, wenn  $F_{ik}$  die Rotation eines Vektors ist. Die vierte Invariante hingegen gibt keine linearen Feldgleichungen. Die Quantentheorie verlangt aber, dass die Wellengleichungen der Elementarteilchen linear seien. Es verbleibt als Lagrangefunktion die Kombination

$$L = F_{ik} F^{ik} + \alpha \Phi_i \Phi^i. \tag{21}$$

Für  $\alpha = 0$  erhält man das Photonenfeld, für  $\alpha > 0$  das Mesonenfeld.

Die Bewegungsgleichung einer Punktladung lautet im Sinne der Dynamik: Masse  $\times$  Beschleunigung = Lorentzkraft. Formelmässig, wenn  $u$  die Vierergeschwindigkeit bedeutet

$$m \left( \frac{du^l}{ds} + \overset{0}{\Gamma}_{i,k}^l u^i u^k \right) = - e F_i^l u^i, \quad (22)$$

oder

$$\frac{du^l}{ds} + \overset{0}{\Gamma}_{i,k}^l u^i u^k + \frac{e}{m} F_i^l u^i = 0. \quad (23)$$

Der erweiterten Übertragung gemäss ist aber die linke Seite nichts anderes, als die Beschleunigung, die Lorentzkraft wird zum organischen Bestandteil derselben und die Gleichung ist zu lesen: Beschleunigung = 0. Die Punktladung vollführt in der durch Massen und Ladungen geformten Welt eine reine Inertialbewegung, ihre Geschwindigkeit bleibt nach Grösse und Richtung erhalten.

Zu bemerken ist, dass die besprochene Übertragung wohl ein kovariantes Differential, aber keinen kovarianten Differentialquotienten liefert. Dieser ist ausschliessliches Privileg der linearen Verpflanzungen. Die Existenz des Differentials als Ausdruck des Differenzenvektors ist physikalische Forderung, dem Quotienten fällt lediglich die analytische Aufgabe zu, aus gegebenen Tensoren neue zu bilden.

Es ist Geschmacksache, ob man bei der linearen Übertragung verbleiben will und dafür eine fünfte Dimension mit in den Kauf nimmt, die physikalisch nicht zu erklären ist, oder lieber die Übertragung etwas erweitert und die tatsächliche Dimensionszahl der Welt beibehält.

## INERTIA and GRAVITY of MATTER.

BY P. SELÉNYI.

Department of Experimental Physics, University of Budapest.  
(Presented to the Hungarian Academy of Sciences, on the meeting of the  
IIIrd Section, held on April 25., 1949)

### SUMMARY

It follows from Eötvös' simple considerations underlying his famous experiment on the proportionality of inertia and gravity of matter, that a body floating freely on a surface of water at rest could not be in equilibrium, were its constant of gravity different of that of the water, because the direction of its weight in this case would not be perpendicular to the surface of the water. As a consequence the body had to move northward or southward (to the poles or to the equator) accordingly whether its constant of gravity is supposed to be greater or lesser than that of the water, and on the same ground the rotation of a celestial body would cause the separation of the various substances constituting it. — In a preliminary report on this subject (2.) observations on the first phenomenon had been described presenting at the same time a new experimental method for proving Newton's law of the proportionality of gravity and inertia, which even in our crude experiment went beyond the accuracy of 1:60.000 of Bessel's classical pendulum experiments. — In the present paper dealing with the same subject from a more general point of view, the author would like to emphasize the importance of the above conclusions laying particular stress on the non-existence of the mechanical effect in question, which he regards to be the most simple and most direct proof of the validity of Newton's law elucidating at the same time the important role of this law in the constitution of the Universe.

Newton's law, stating the proportionality of inertia and gravity of matter, i. e. the independence of the constant of gravitation of the chemical constitution and the physical conditions of matter is one of the most remarkable and best established laws of classical physics. It has been proved experimentally by Eötvös and his collaborators<sup>1</sup> to be true within a limit of error less than  $1:2 \cdot 10^8$ , and it seems having attained to its full significance in Einstein's formulation of his principle of equivalence, which is the basis of the general theory of relativity.

We might in this connection refer to the following dialectical contradictions, which like other instances in the progress of science, came to light in this case too. The general theory of relativity, and more particularly the principle of equivalence were often criticized on various grounds. One of the most serious objections is as follows: An accelerated



system is *per definitionem* an uniform one, the accelerations of its different points being the same, while the field of gravitation is *essentially* non-uniform. Eötvös was the first to recognize, analyse and measure successfully the minute variations of the field of gravity, even within the limit of a span, and yet the theory, based on his results, proclaims the equivalence of those two systems. The second contradiction, though more formal, is no less peculiar. Eötvös was more experienced in the „handling“ of gravitation, than any other physicist before him. He was capable to influence at will the period of oscillations and sensitivity of his torsional balance through masses approached to the latter; the general theory of relativity declares notwithstanding the gravitation to be merely a fictitious force!

Taking into account these circumstances, it is natural to question whether the proving of this fundamental law of physics might not be possible by using a simpler device than Eötvös' delicate and costly torsional balance, and whether its role in the structure of the Universe might not reveal itself in simpler consequences than those deduced in the general theory of relativity. I was able to show many years ago this being indeed the case.

Let us imagine a body floating freely on a surface of water at rest or of any other liquid, in our region of the earth, the middle part of the northern hemisphere. *Supposing the body to have a constant of gravitation differing from that of water or of the liquid in question, this body had to move spontaneously in the northward or southward direction according to whether its gravitational constant is greater or lesser than that of the liquid.*

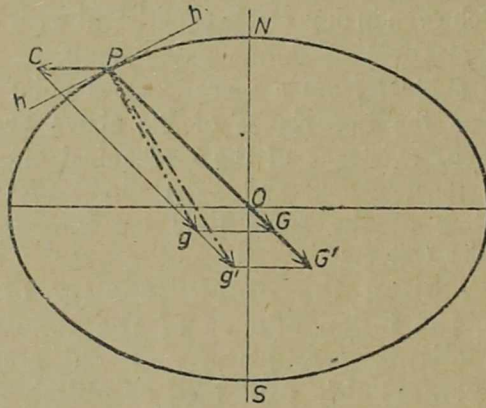


Fig.1

- NS, . . . . . earth's axe, O. . . . . earth's center  
 PC . . . . . centrifugal force for unity of mass (1g)  
 PG . . . . . gravity of 1g water  
 PG' . . . . . gravity of 1g of an other substance "s"  
 Pg . . . . . weight of 1g water  
 Pg' . . . . . weight of 1g of the substance "s"  
 hh . . . . . "horizontal" of water (perpendicular to Pg)

We will prove the truth of this statement by reminding us of the famous experiment of Eötvös and the considerations underlying it. The weight of a body is the resultant of two forces, having

in general different directions, namely that of the gravity, directed toward the earth's centre, and of its inertia, i. e. the centrifugal force resulting from the rotation of the earth, which is perpendicular to the axis of the latter. Thus for two bodies, having different proportions: gravity to inertia, the direction of the resultants, i. e. the directions of their weights could not be the same, one of the two „verticals“ pointing more northward, the other more southward.

In Eötvös' experiment the two bodies to be compared were placed on the terminals of his balance positioned in the east-west direction, and it was examined whether by turning the instrument round  $180^\circ$ , a horizontal couple, resulting from the supposed divergence of the two „verticals“, does manifest itself or not?

The experiment I have proposed is a simpler one: Let us choose a liquid, e. g. water as a body of reference and regard its surface as „horizontal“; the perpendicular to this surface, i. e. the direction of its weight will be our „vertical“. The substance to be compared is shaped into the form of a small „boat“ to be placed on the surface of the water. Should this substance have a gravitational constant different from that of the water, then its weight could no longer be perpendicular to the surface of the water, and the horizontal component of its weight had to move it northward or southward, as stated above. In my preliminary report (2) I have referred to this experiment as to a new method for proving the law in question, and on my suggestion some informative measurements regarding the accuracy of the method were also carried out by Mr. M. Rózsa. Observing a magnetized needle floating on water through a simple microscope of  $15\times$  magnification, a horizontal force as small as 10 mg, exercised on it by a magnet rod, and amounting about one hundred million part of its weight, could have been detected. This relative value of the horizontal component corresponds to a supposed difference of 1:100,000 between the two gravitational constants; that is to say that our crude experiment, though it went beyond the accuracy of 1:60,000 of Besel's classical pendulum experiments, was about 1000 times less sensitive, than that of Eötvös. Since then I had no opportunity to repeat and improve it, and it is doubtful, whether such an endeavour would be successful. But apart from that, our experiment has another aspect too. It will to anyone familiar with mechanics appear most unlikely, that a floating body on our earth should move spontaneously towards the poles or the equator. In other words: it would be very surprizing, should the rotation of a celestial body cause the separation of the various substances constituting it. *The non-existence of this phenomenon is a simple and most important consequence of Newton's law*, and it appeals, I think, more directly to our mechanical intuition, than referring to the equal velocity of free fall or equal period of pendulum oscillations, and at the same time it is more concrete, than Einstein's principle of equivalence.

We wish finally to point out the passages in Eötvös' papers related with our subject. In paper (1) dealing with the theory of his

well known experiment quoted above, he calculates on page 15—16 for different values of a supposed specific gravity the extremely small angle between the directions of the two „verticals“ belonging to two different substances and he remarks, that „in that case the plumbe-line would, in general, not be perpendicular to the surface of a liquid at rest“, but he doesn't mention the consequence of this as to the behaviour of a floating body. We would like to emphasize for the rest, that our considerations and the above experiment had been suggested at an earlier date by Eötvös' paper: „Geodetic Researches in Hungary, particularly those carried out with the aid of the torsional balance“. (Report presented to the XVI-th General Meeting of the International Association of Geodesy, London and Cambridge, 1909.) At the end of this paper, after stating that if there exists any difference at all in the constants of gravity of the substances examined, such difference must, in accordance with his experiments, be smaller, than one part in hundred million, he says: „It follows that two equipotential surfaces, belonging to two different substances and touching each other at the equator, will not diverge more than 0,014 cm on the poles“, and he adds: „Even if the physicist, by successive improvement of his methods of research, should in the future discover more minute traces of a selective gravity, the geodesist would confine himself to the determination of a single geoid, common for all substances.“ As appears from this quotation, this line of thought was only one step short of our experiment, this step being to ask, what will happen to a body if it is placed on an equipotential surface being not its own.

September 6. 1948.

#### REFERENCES.

- <sup>1</sup> R. Eötvös, D. Pekár and E. Fekete, Ann. d. Phys. (4), 68, 11—66, 1922.
- <sup>2</sup> M. Rózsa and P. Selényi, ZS. f. Phys., 71, 814, 1931.
- <sup>3</sup> P. Selényi, Természettudományi Közlöny, Supplementary Number, Apr.—Sept. 1940. (in Hungarian.)

#### NOTE.

After closing my paper I had the opportunity to read the original, un-bridged manuscript of the paper (1), submitted in 1908 as a prize-work by Eötvös and his collaborators to the Beneke-foundation of the University of Göttingen. On page 14, Eötvös deals with the influence of a specific gravity on the form of the equipotential surfaces of the weight. Let  $g$  resp.  $g' = g(1-k)$  be the values of the acceleration of free fall for two different substances. Their equipotential surfaces, touching each other at the equator, will diverge in this case on the poles by

$$z = (\kappa/2g) \cdot r^2 \omega^2 = -1,380,250 \cdot \kappa \text{ cm.}$$

Let e. g.  $\kappa = 1/20,000,000$  then  $z = -0,069$  cm.

Eötvös remarks moreover, that positive values of  $\kappa$  correspond to an elevation, negative ones to a depression on the poles, and he goes on saying: „One might imagine such a secretion of terrestrial substances, namely an accumulation of substances with positiv  $\kappa$  on the poles, and of those with negative  $\kappa$

in the environment of the equator, but the eventual effective forces are certainly too small and the resistances against these too great to render such a separation possible."

This sentence, never published, contains apparently the last step of the conclusions we missed in Eötvös' papers, but even here the subject was treated by him rather practically and experimentally and not from the point of view of principles.

# THEORETISCHE BERECHNUNG DER FORM UND BREITE DER COMPTON-LINIE.

VON A. KÓNIA IN BUDAPEST.

Auf Grund der Theorie von J. W. du Mond für den Comptonschen Streuprozess wird die Form und Breite der Compton—Linie auf statistischen Grundlagen berechnet. Wir betrachten die Elektronenwolke des Streuatoms mit angegebener Dichteverteilung als ein vollständig entartetes Elektroneugas am absoluten Nullpunkt der Temperatur und bestimmen ihre Impulsverteilung auf Grund der Fermi-Diracschen Statistik, woraus man durch einfache numerische Rechnungen die Form und Breite der Compton-Linie gewinnt. Diese Methode hat für schwerere Atome den Vorteil, dass zur Durchführung der Rechnungen nur die mittlere gesamte Elektronendichte und nicht alle einzelnen Ein-elektroneigenfunktionen nötig sind, was im Vergleich zur wellenmechanischen Methode eine wesentliche Vereinfachung bedeutet. Die erhaltenen Resultate stehen mit den exakten wellenmechanischen Ergebnissen und auch mit dem empirischen Befund in guter Übereinstimmung.

## §. 1. Einleitung.

Wenn Röntgenstrahlen an Atomen gestreut werden, besteht die gestreute Strahlung wie bekannt aus zwei Komponenten: aus der Rayleigh-Strahlung mit ungeänderter Wellenlänge und aus der „modifizierten“ Compton—Strahlung. Für die Wellenlänge der letztgenannten Streulinie gab Compton<sup>1</sup> die Formel

$$\lambda_c = \lambda_i + 2\gamma \sin^2 \theta \quad (1)$$

welche gültig ist, wenn die Streuung an völlig freien und ruhenden Elektronen geschieht. Hier bedeutet  $\lambda_c$  die Wellenlänge der modifizierten Streulinie, der sogenannten Compton—Linie,  $\lambda_i$  die Wellenlänge der primär einfallenden Röntgenstrahlen und  $\theta$  den Streuwinkel, während

$$\gamma = \frac{h}{mc} = 0,0243 \text{ \AA}$$

eine Konstante, die Compton-Wellenlänge ist.

Gl. (1) gibt also im Falle, dass die einfallende Strahlung streng monochromatisch ist, eine einzige scharfe Compton-Linie. Nach den experimentellen Ergebnissen ist aber diese inkohärente Streustrahlung keine scharfe Linie, sondern verbreitert sich über einen, wenn auch kleinen Wellenlängenbereich, ist also ein schmales, kontinuier-

<sup>1</sup> A. H. Compton, Phys. Rev. (2) 21, 483, 1923; Phil. Mag. 46, 897, 1923,

liches Band mit charakteristischer Intensitätsverteilung. Die Wellenlänge, welche mit maximaler Intensität auftritt, liegt sehr nahe zu  $\lambda_c$  und die Intensitätsverteilung im Bande ist in Bezug auf dieses Maximum fast symmetrisch.<sup>2</sup> Der Grund für diese Erscheinungen ist, dass die Streuung nicht an freien, ruhenden Elektronen, sondern an gebundenen und bewegten Elektronen geschieht. Für diese Elektronen kann man aber keine scharf definierten Impulswerte angeben, nach der Quantenmechanik ist nur die Impulsverteilung angebar. Mehrere Verfasser haben Rechnungen auf quantenmechanischen Grundlagen zur Bestimmung der Form der Compton-Linie, d. h. zur Bestimmung der Intensitätsverteilung im Compton-Bande durchgeführt.<sup>3</sup> Aus diesen geht hervor, dass für die kleine Verschiebung der maximalen Intensität von  $\lambda_c$  und für die kleine Asymmetrie in der Intensitätsverteilung des Bandes relativistische Effekte und die Gebundenheit der Elektronen verantwortlich sind<sup>4</sup>; das Wesentliche für die Form der Linie ist aber die Impulsverteilung der Elektronen im Atom. Die Linienform auf Grund der Impulsverteilung der Elektronen im Streuatom zu berechnen ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, wobei wir die Impulsverteilung mittels statistischen Betrachtungen aus der als bekannt vorausgesetzten Dichteverteilung der Elektronen bestimmen.

### § 2. Grundzüge der Theorie von J. W. du Mond.

J. W. du Mond hat eine einfache Theorie entwickelt,<sup>5</sup> mit welcher man auf Grund korpuskulartheoretischen Überlegungen die Form der Compton-Linie ermitteln kann, wenn die Impulsverteilung der Elektronen bekannt ist. Bezüglich Einzelheiten verweisen wir auf die zitierte Originalarbeit von du Mond und wollen hier kurz nur die Grundgedanken hervorheben. Diese Theorie ist eine Erweiterung der elementaren korpuskulartheoretischen Auffassung des Compton-Effekts<sup>6</sup> für den Fall, dass die Streuzentren bewegte Elektronen sind. Es ergibt sich, dass in diesem Falle neben dem Comptonschen Energieverlust am primär einfallenden Photon auch ein Doppler-Effekt entsteht, was die Wellenlänge der Compton-Linie weiter modifiziert. Diese Wellenlängenänderung ist von der Grösse und Richtung des Anfangsimpulses des Streuelektrons abhängig. Im Falle, dass die Impulsvektoren der Streuelektronen alle den gleichen Betrag  $p$  besitzen, die Richtungen der Impulsvektoren aber auf die Raumrichtungen gleichmässig verteilt sind, bekommt man nach

<sup>2</sup> J. W. du Mond und P. Kirkpatrick, *Rev. Sci. Instr.* 1, 88, 1930; J. W. du Mond, *Rev. Mod. Phys.* 5, 1, 1933; E. O. Wollan, *Phys. ZS.* 35, 353, 1934; P. A. Ross und P. Kirkpatrick, *Phys. Rev.* (2) 46, 668, 1934.

<sup>3</sup> G. Wentzel, *ZS. f. Phys.* 43, 1, 1927; 43, 779, 1927; 58, 348, 1929; F. Schnaidt, *Ann. d. Phys.* (5) 21, 89, 1934; F. Bloch, *Phys. Rev.* (2) 46, 674, 1934.

<sup>4</sup> W. Franz, *ZS. f. Phys.* 90, 623, 1934; 95, 652, 1935.

<sup>5</sup> J. W. du Mond, *Rev. Mod. Phys.* 5, 1, 1933.

<sup>6</sup> Siehe z. B. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, Bd. I, S. 46 ff. 5. Aufl., Vieweg, Braunschweig, 1931.

du Mond<sup>7</sup> eine Streuung mit konstanter Intensität um die Compton-  
sche Linie  $\lambda_c$  in dem Bereich

$$-2 \frac{p}{mc} \lambda^* \leq l \leq 2 \frac{p}{mc} \lambda^*, \quad (2)$$

wo  $l$  die Wellenlängenverschiebung von  $\lambda_c$ ,  $m$  die Masse des  
Elektrons,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und

$$\lambda^* = \lambda_c \sin \theta/2 \quad (3)$$

bedeuten.<sup>8</sup>

Im Streuatom seien nun Elektronen mit einer Impulsverteilung  
 $\Phi(p)$  vorhanden, d. h. die Zahl der Elektronen, deren Impulsbetrag  
zwischen  $p$  und  $p + dp$  fällt, sei  $\Phi(p)dp$ . Wie aus Gl. (2) folgt, geben  
die Elektronen mit Impulswerten zwischen  $p = \frac{mcl}{2\lambda^*}$  und  $p + dp$   
Anlass zur Streuung im Wellenlängengebiet  $2l$  um  $\lambda_c$  mit einer In-  
tensität  $dJ$ . Wir können weiterhin annehmen, dass die von diesen  
Elektronen verursachte gesamte Streuintensität mit der Zahl dieser  
Elektronen proportional ist, dass also.

$$4 \frac{p}{mc} \lambda^* dJ = k' \Phi(p) dp$$

ist. Man erhält so für die Form der Compton-Linie durch eine Integ-  
ration die folgende Schlussformel

$$J(q) = k \int_q^\infty \frac{\Phi(p) dp}{p}, \quad (4)$$

wo  $k$  einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet und

$$q = \frac{mcl}{2\lambda^*} \quad (5)$$

ist. In Gl. (4) haben wir die Gleichung des Profils des Compton-Ban-  
des als Funktion von  $q$  statt als Funktion von  $l$  ausgedrückt, was den  
Vorteil hat, dass der Streuwinkel nicht explizite vorkommt. Ist ein-  
mal das Integral in Gl. (4) ausgewertet, so bekommt man die Form  
der Compton-Linie in verschiedenen Streurichtungen dadurch, dass  
man mittels Gl. (5) und (3) auf die Abszissenachse eine andere Ska-  
leneinteilung aufträgt.

In dieser Theorie spielt die Gebundenheit der Elektronen nur  
insofern eine Rolle, sofern diese in  $\Phi(p)$  eingeht. Relativistische Ef-  
fekte wurden hier gänzlich vernachlässigt. So erhalten wir natürlich  
eine symmetrische Form für die Compton-Linie mit maximaler In-  
tensität bei  $q = 0$ , also bei  $\lambda_c$ .

<sup>7</sup> J. W. du Mond, 1. c.

<sup>8</sup> Die hier angegebene Formel für  $\lambda^*$  ist nur ein Näherungsausdruck,  
was aber uns im folgenden genügt. Man vgl. J. W. du Mond, 1. c.

Zur Bestimmung der Form der Compton-Linie benötigen wir also die Funktion  $\Phi(p)$ , d. h. die radiale Elektronenverteilung im Impulsraum.<sup>9</sup> In diesem § wollen wir noch kurz die wellenmechanische Methode zur Bestimmung der Funktion  $\Phi(p)$  schildern, im nächstfolgenden § werden wir dann diese Impulsverteilungsfunktion von statistischen Betrachtungen ausgehend bestimmen.

Auf Grund der Wellenmechanik kann man  $\Phi(p)$  aus den Impulseigenfunktionen der einzelnen Elektronen aufbauen. Solche Impulseigenfunktionen sind nur für das Wasserstoffatom exakt bekannt<sup>10</sup>, für Atome mit höherer Ordnungszahl kann man diese näherungsweise auf Grund der Diracschen Transformationstheorie bestimmen. Ist nämlich  $\psi_k(r)$  die Näherung einer Einelektroneneigenfunktion im Streuatom — bestimmt durch die Variationsmethode oder durch irgendwelche andere wellenmechanische Näherungsmethode — so bekommt man die Impulseigenfunktion dieses Elektrons nach der Transformationstheorie mittels der Formel

$$\chi_k(p) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i(p, v)} \psi_k(r) dv; \quad |p| = p. \quad (6)$$

Zu integrieren ist auf den ganzen Koordinatenraum. Aus dieser Impulseigenfunktion kann man weiter die Funktion

$$I_k(p) = \int \chi_k^* \chi_k p^2 d\omega \quad (7)$$

bilden, die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass das Elektron einen Impulsbetrag zwischen  $p$  und  $p + dp$  hat.  $I_k(p)$  stellt also die Impulsverteilung eines Elektrons dar. In Gl. (7) bedeutet  $d$  das Raumwinkelelement des Impulsraumes und zu integrieren ist über den ganzen Raumwinkel  $4\pi$ . Wenn die Einelektroneneigenfunktionen  $\psi_k(r)$  aufeinander orthogonal sind, kann man — wie Duncanson und Coulson gezeigt haben<sup>11</sup> — die radiale Elektronenverteilung im Impulsraum als eine einfache Summe aus den Funktionen  $I(p)$  darstellen und dann mit (4) die Form der Compton-Linie berechnen. Daraus können wir weiterhin auch die Halbwertsbreite des Compton-Bandes einfach ablesen, d. h. den doppelten Wert jener Wellenlängenverschiebung  $l_0$  von  $\lambda_c$  gerechnet, für welche

$$\frac{J(l_0)}{J(0)} = \frac{1}{2}$$

ist.

Auf diesen Grundlagen haben mehrere Verfasser Rechnungen durchgeführt, so Burkhardt<sup>12</sup> für  $Ne$  mit Einelektroneneigenfunktionen

<sup>9</sup>  $\Phi(p)$  ist also das Analogon zur radialen Elektronenverteilung  $4\pi r^2 \rho$  im Koordinatenraum, wo  $r$  den Abstand vom Kern und  $\rho = \rho(r)$  die mittlere Elektronendichte im Koordinatenraum bedeuten.

<sup>10</sup> B. Podolsky und L. Pauling, Phys. Rev. (2) 34, 109, 1929.

<sup>11</sup> W. E. Duncanson und C. A. Coulson, Proc. Camb. Phil. Soc. 37, 406, 1941.

<sup>12</sup> G. Burkhardt, Ann. d. Phys. (5) 26, 567, 1936.



von Slaterschem Typ<sup>13</sup>, dann Kirkpatrick, Ross und Ritland mit ebenfalls Slaterschen Eigenfunktionen für die Elemente im periodischen System von  $H$  bis  $Ar$ <sup>14</sup>, weiterhin Duncanson und Coulson für die Elemente von  $H$  bis  $Ne$ <sup>15</sup> mit Einelektroneigenfunktionen bestimmt durch die wellenmechanische Variationsmethode<sup>16</sup>.

Burkhardt hat ähnliche Rechnungen für  $Ne$  auch mit Hartree-Eigenfunktionen durchgeführt.<sup>17</sup> Da man aber mit der Hartreeschen Methode des „self-consistent field“ für die Eigenfunktionen nur numerische Tabellen enthält, muss man bei Zugrundelegung dieser Eigenfunktionen alle Integrationen numerisch durchführen, was die Rechnungen sehr langwierig und mühsam macht.

### § 3. Statistische Behandlung der Elektronen zur Bestimmung ihrer Impulsverteilung.

Auf Grund der Annahmen der im vorangehenden § kurz besprochenen du Mondschen Theorie (freie Elektronen mit vorgegebener Impulsverteilung) bietet sich eine günstige Gelegenheit zur Anwendung der statistischen Methode. Darunter verstehen wir nicht unbedingt die Verwendung des statistischen Atommodells, wie dies Burkhardt<sup>18</sup> für  $Ne$  auf Grund des Thomas-Fermischen statistischen Atommodells<sup>19</sup> getan hat, sondern wir wollen allgemeiner die mit irgendwelcher wellenmechanischen Näherungsmethode bestimmte Elektronenverteilung des Streuatoms im Sinne der statistischen Theorie behandeln. Wir nehmen also gemäss den Grundlagen der statistischen Theorie des Atoms an, dass sich die Elektronen im Atom mit einer Dichtefunktion  $\rho$  verteilen und die in den einzelnen Volumenelementen  $dv$  befindlichen Elektronen von der Anzahl  $\rho dv$  als frei betrachtet, also als ein entartetes, der Fermi-Statistik folgendes Elektronengas am absoluten Nullpunkt der Temperatur behandelt werden können. Wir haben es also mit der Impulsverteilung dieser freien Elektronen zu tun und wollen aus diesen Grundlagen ausgehend die Funktion  $\Phi(p)$  aufbauen.

Burkhardt hat für  $Ne$  mit dem Thomas-Fermischen Atommodell eine Halbwertsbreite erhalten, die wegen der Mängel dieses Modells im Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis zu klein ist. Hier werden wir diese Rechnung gleichfalls für  $Ne$  mit den korrigierten statistischen Atommodellen durchführen, und zwar mit dem durch den Austausch erweiterten Thomas—Fermi—Diracschen

<sup>13</sup> J. C. Slater, Phys. Rev. (2) 36, 57, 1930.

<sup>14</sup> P. Kirkpatrick, P. A. Ross und H. O. Ritland, Phys. Rev. (2) 50, 928, 1936.

<sup>15</sup> W. E. Duncanson und C. A. Coulson, Proc. Phys. Soc. LVII, 190, 1945.

<sup>16</sup> W. E. Duncanson und C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. Edinb. 62 A, 37, 1944.

<sup>17</sup> G. Burkhardt, 1. c.

<sup>18</sup> G. Burkhardt, 1. c.

<sup>19</sup> L. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. 23, 542, 1927; E. Fermi, ZS. f. Phys. 48, 73, 1928.

Modell<sup>20</sup> (gelöst durch das Jenseusche Verfahren<sup>21</sup>) und auch mit dem von Gombás durch die Korrelation erweiterten statistischen Atommodell<sup>22</sup>. Weiterhin werden wir mit zwei verschiedenen wellenmechanischen Dichteverteilungen, indem wir diese statistisch auffassen, Rechnungen durchführen und alle diesen mit einander und mit den experimentellen Daten vergleichen.

Wir bestimmen die Impulsverteilungsfunktion  $\Phi(p)$  wie folgt. Es sei die mittlere Elektronendichte im Koordinatenraum  $\rho = \rho(r)$  bekannt und nur eine Funktion des Abstandes vom Kern  $r$ . Im allgemeinen fällt diese Funktion mit wachsendem  $r$  monoton ab. Wenn wir die in einem Raumelement  $dv$  enthaltenen Elektronen als freies entartetes Gas betrachten, so füllen sie nach der Fermi-Statistik am absoluten Nullpunkt der Temperatur eine Kugel um den Origo des Impulsraumes mit dem Radius<sup>23</sup>

$$p_m = (3\pi^2)^{1/3} \rho^{1/3} = 3,0037 \rho^{1/3} \text{ at. Einh.} \quad (8)$$

aus. So ist auch  $p_m$  eine monoton fallende Funktion von  $r$ . Es können also Elektronen, die einen Impulsbetrag  $p_m$  haben, im Koordinatenraum nur innerhalb der Kugel um den Origo mit dem Radius  $r = r(p_m)$  vorkommen, für welchen  $r$ -Wert Gl. (8) erfüllt ist.

Die Elektronen mit dem Impulswert zwischen  $p$  und  $p + dp$  füllen also im Koordinatenraum einen Raumteil vom Inhalt  $\frac{4\pi}{3} [r(p)]^3$  aus und im Impulsraum einen Raumteil vom Inhalt  $4\pi p^2 dp$ . Im Phasenraum ist also ein Raumteil vom Volumen

$$4\pi p^2 dp \frac{4\pi}{3} [r(p)]^3 = nh^3 \quad (9)$$

ausgefüllt, wo  $n$  die Anzahl der Elementarzellen des Phasenraumes von der Grösse  $h^3$  bedeutet, die durch die Elektronen mit dem Impulsbetrag zwischen  $p$  und  $p + dp$  ausgefüllt werden. Andererseits ist die Zahl dieser Elektronen gleich  $\Phi(p)dp$ . Nun ist unser Elektronengas am absoluten Nullpunkt der Temperatur vollständig entartet, was bedeutet, dass in jeder Elementarzelle vom Volumen  $h^3$  zwei Elektronen mit antiparallelem Spin sich befinden, dass also

$$2n = \Phi(p) dp \quad (10)$$

ist. Es folgt dann aus Gl. (9) und (10)

$$\Phi(p) = \frac{32\pi^2}{3h^3} [r(p)]^3 p^2,$$

oder in atomaren Einheiten  $\left(\frac{h}{2\pi} = 1 \text{ at. Einh.}\right)$  ausgedrückt

<sup>20</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 141, 1936.

<sup>21</sup> H. Jensen, ZS. f. Phys. 101, 141, 1936.

<sup>22</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. 121, 523, 1943. Für eine zusammenfassende Darstellung des ganzen Problemkreises siehe P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949.

<sup>23</sup> Im folgenden benutzen wir überall atomare Einheiten.

$$\Phi(p) = \frac{4}{3\pi} [r(p)]^3 p^2. \quad (11)$$

Aus der Herleitung dieser Formel folgt, dass wenn  $\varrho$  die normierte Elektronendichte bedeutet, d. h. wenn

$$\int \varrho dv = N$$

ist ( $N$  = Elektronenzahl des Streuatoms; zu integrieren ist über den ganzen Koordinatenraum), dann auch  $\Phi(p)$  normiert ist, dass also dann auch folgender Zusammenhang besteht

$$\int_0^\infty \Phi(p) dp = N. \quad (12)$$

Mit Hilfe von Gl. (11) bekommen wir für die Form der Compton-Linie nach Gl. (4)

$$J(q) = k \int_q^\infty \frac{4}{3\pi} [r(p)]^3 p dp.$$

Den Proportionalitätsfaktor  $k$  bestimmen wir in Übereinstimmung mit Duncanson und Coulson<sup>24</sup> so, dass auch die Intensitätsverteilung normiert sei, dass also die Gleichung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J(q) dq = 1$$

bestehe. Mit Gl. (12) können wir leicht zeigen, dass dies der Fall ist, wenn wir  $k = \frac{1}{2N}$  setzen. Somit haben wir also für die Form der Compton-Linie die Formel

$$J(q) = \frac{2}{3\pi N} \int_q^\infty [r(p)]^3 p dp. \quad (13)$$

#### §. 4. Resultate.

Numerische Rechnungen haben wir für das *Ne* durchgeführt, da für dieses Element genaue Messungsergebnisse<sup>25</sup> vorliegen und auch weil — wie schon erwähnt — zahlreiche theoretische Untersuchungen durchgeführt auf Grund der du Mondschen Theorie mit der Methode der Impulseigenfunktionen<sup>26</sup> vorzufinden sind, so dass wir unsere Resultate nicht nur mit den empirischen sondern auch mit diesen auf anderen Grundlagen erhaltenen theoretischen Ergebnissen vergleichen können. Für Elemente mit kleinerer Ordnungszahl als die von *Ne* könnten wir unsere Methode nicht gut anwenden, da die Elektronenzahl dieser Atome zu klein ist um eine statistische Behandlungsweise zu gestatten.

<sup>24</sup> W. E. Duncanson und C. A. Coulson, Proc. Phys. Soc. *LVII*, 90, 1945.

<sup>25</sup> H. Kappeler, Ann. d. Phys. (5) 27, 129, 1936.

<sup>26</sup> Man. vgl. die schon zitierten Arbeiten von G. Burkhardt, von P. Kirkpatrick, P. A. Ross und H. O. Ritland und von W. E. Duncanson und C. A. Coulson.

Wir haben bei unseren Rechnungen folgende Elektronenverteilungen zugrunde gelegt: die Dichteverteilung des Thomas—Fermi—Diracschen statistischen Atommodells, die des von Gombás durch die Korrelation erweiterten Thomas—Fermi—Diracschen statistischen Atommodells, dann eine Verteilung bestimmt durch die Hartreesche Methode von F. W. Brown<sup>27</sup> und die Verteilung berechnet mit den Eigenfunktionen von Duncanson und Coulson. Für diese Verteilungen sind die radialen Elektronendichten im Koordinatenraum, d. h. die Funktion  $4\pi r^2 \rho$  in Abb. 1. graphisch dargestellt.

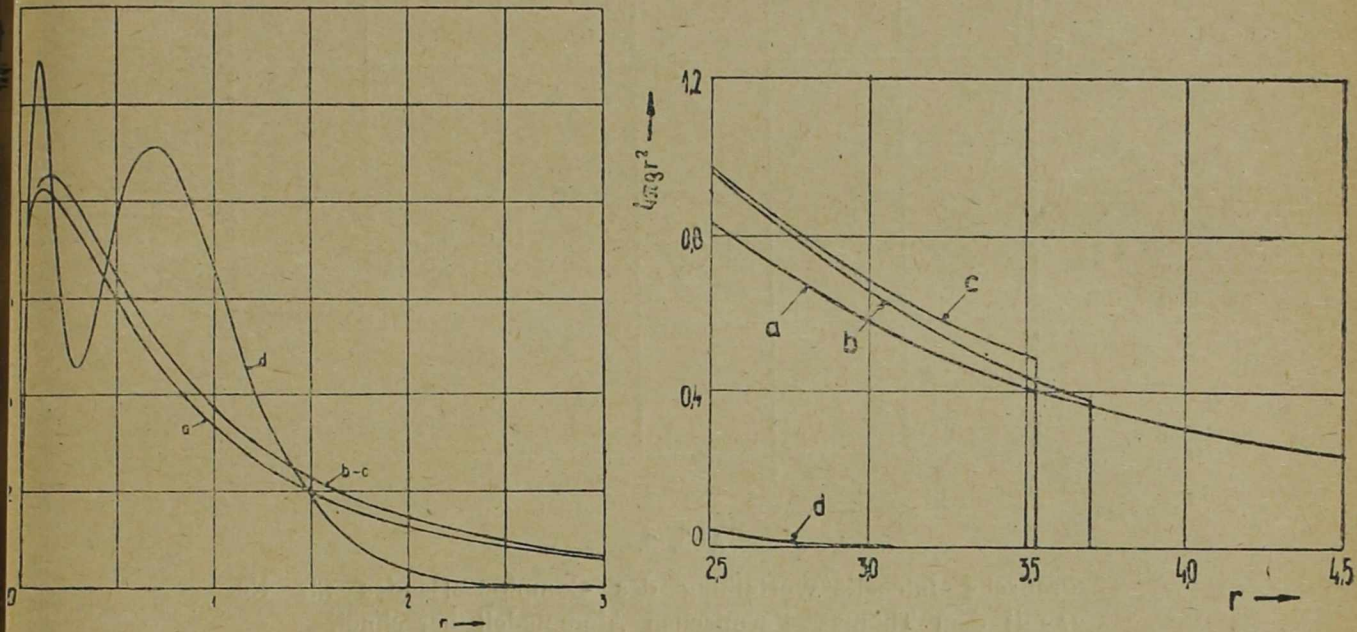


Abb 1.

Radiale Dichteverteilung  $4\pi r^2 \rho$  der Elektronen im Ne-Atom.

- a: Thomas-Fermisches Atommodell,
- b: Thomas—Fermi—Diracsches Atommodell,
- c: mit Korrelation erweitertes Thomas—Fermi—Diracsches Atommodell,
- d: wellenmechanisch nach Duncanson und Coulson.

Aus der Elektronendichte im Koordinatenraum  $\rho = \rho(r)$  können wir durch Gl. (8) zu jedem  $p$ -Wert den zugehörigen  $r = r(p)$  Radius bestimmen und dann mit Gl. (11) die radiale Elektronenverteilung im Impulsraum  $\Phi(p)$  und mit Gl. (13) die Form der Compton-Linie  $J(q)$  für Ne berechnen. In Abb. 2 sind die berechneten Profile für das Thomas-Fermische Atommodell berechnet von Burkhardt, für das von Gombás erweiterte Thomas—Fermi—Diracsche Atommodell, für die Verteilung erhalten mit den Eigenfunktionen von Duncanson und Coulson zusammen mit der Kurve bestimmt von

<sup>27</sup> F. W. Brown, Phys. Rev. (2) 44, 220, 1933.

Duncanson und Coulson auf Grund der Methode der Impulseigenfunktionen, graphisch dargestellt.

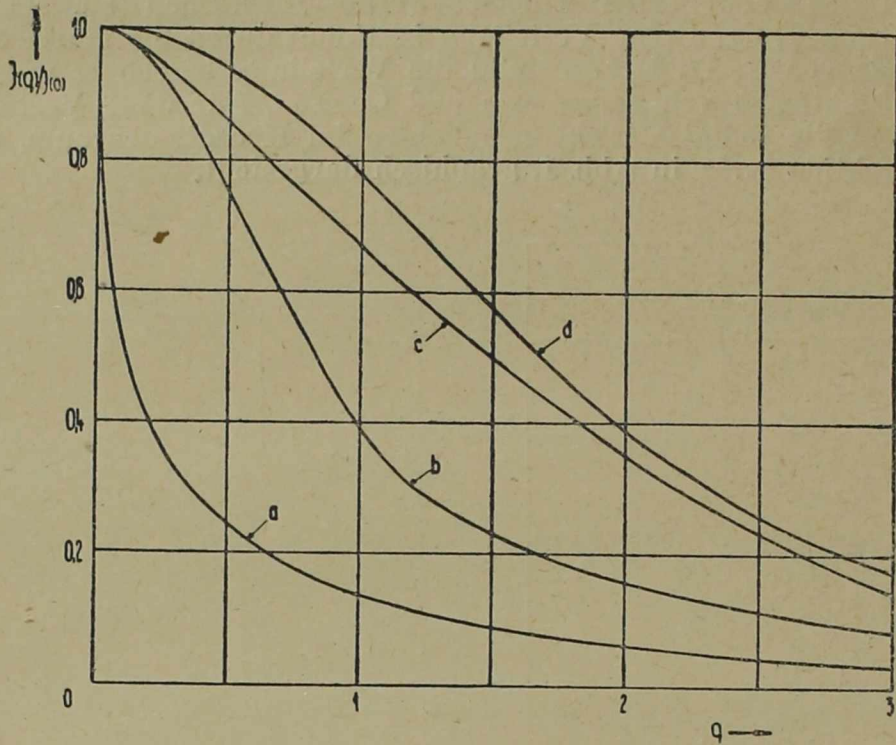


Abb. 2.

- Theoretische Intensitätsverteilung des Compton-Bandes für Ne.
- a: mit dem Thomas—Fermischen Atommodell berechnet,
  - b: mit dem mit Korrelation erweiterten Thomas—Fermi—Diracschen Atommodell berechnet,
  - c: mit Duncanson—Coulsonschen Elektronenverteilung, statistisch berechnet,
  - d: nach Duncanson und Coulson, wellenmechanisch berechnet.

Die Resultate für die Halbwertsbreite sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die in dieser Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf den Fall, dass die einfallende Röntgenstrahlung die  $Mo K\alpha$ -Linie ist und der Streuwinkel  $\theta = 180^\circ$  beträgt. In diesem Falle ist also  $\lambda_i = \lambda^* = 707,6$  X-Einheiten und nach Gl. (5).

$$l \text{ X-Einh.} = 10,33 q \text{ at. Einh.}$$

Tabelle 1.

Methode	Verfasser	Halbwertsbreite $2l_0$ in X-Einh.
Thomas—Fermi—Modell, statistisch	Burkhardt	3,0
Thomas—Fermi—Dirac—Modell, statistisch	Kónya	16,9
von Gombás erweitertes Thomas—Fermi— Diracsches Atommodell, statistisch	Kónya	17,0
mit Hartree—Dougallschen Eigenfunktionen	Burkhardt	28,0
mit Hartree—Brownschen Elektronenverteilung, statistisch	Kónya	22,9
mit Duncanson—Coulsonschen Eigenfunktionen	Duncanson— Coulson	34,9
mit Duncanson—Coulsonschen Elektronenverteilung, statistisch	Kónya	30,6
empirisch	Kappeler	32,0

## §. 5. Diskussion.

Wie aus Tabelle 1 zu sehen ist, liefern die statistischen Modelle für  $2l_0$  vom empirischen Befund stark abweichende Resultate. Besonders gross ist die Abweichung bei Zugrundelegung des Thomas—Fermi—Modells. Die zu kleine Halbwertsbreite, d. h. das zu steile Maximum in der Intensitätsverteilung zeigt, dass in diesem Modell Elektronen mit kleinen Impulsbetrag stark überwiegen. Dieselbe Tatsache macht sich auch in der Verteilung im Koordinatenraum bemerklich durch die zu langsame Verschwinden ( $\sim \frac{1}{r^6}$ ) der Elektronendichte für grosse  $r$ -Werte.

Bei den korrigierten statistischen Modellen wird die Elektronenverteilung gerade in diesen äusseren Raumteilen in günstiger Weise modifiziert so dass man im voraus erwarten kann, dass sich mit diesen Modellen bessere Resultate erzielen lassen. Bei diesen Modellen bricht die Elektronendichte — wie bekannt — mit einem für alle Atome gemeinsamen Dichtewert  $\rho_0$  bei einem endlichen Radius  $r_0$  ab, wo der Wert von  $r_0$  von der Ordnungszahl der Atome abhängt. Die Werte dieser Parameter sind im Falle des Thomas—Fermi—Diracschen Atommodells  $\rho_0 = 0,002127$  at. Einh.,  $r_0 = 3,70$  at. Einh. und bei dem von Gombás erweiterten Modell  $\rho_0 = 0,003074$  at. Einh.,  $r_0 = 3,53$  at. Einh. Dies bringt aber mit sich, dass für die Impuls-  
werte von Null bis  $p_0 = 3,0937\rho_0$  [man vgl. Gl. (8)] der Radius  $r = r(p)$  eine Konstante, nämlich  $r_0$  ist. Der Wert von  $p_0$  ist für die von uns behandelten beiden Modelle 0,3979 bzw. 0,4498 at. Impulseinheiten. Dann folgt aber nach Gl. (14), dass die radiale Elektronenverteilung

im Impulsraum  $\Phi(p)$  in diesem Wertbereich des Impulsbetrages eine Parabel zweiten Grades ist und erst für  $p > p_0$  in eine kompliziertere Kurve übergeht. Der Übergang bei  $p = p_0$  geschieht natürlich kontinuierlich, jedoch wird die Kurve  $\Phi(p)$  bei  $p = p_0$  nicht differenzierbar. Diese Brechung im Gang der Verteilungsfunktion im Impulsraum entspricht dem unstätigen Abfall der Dichtefunktion im Koordinatenraum vom Wert  $\rho_0$  zu Null bei  $r = r_0$ . Daraus folgt aber weiter aus Gl. (13), dass die Form der Compton-Linie bei Zugrundelegung dieser Modelle im Gebiet  $0 \leq q \leq 0.3979$  bzw.  $0 \leq l \leq 0.4498$  auch durch eine Parabel zweiten Grades dargestellt wird. Der angegebene Wertbereich des Parameters  $q$  entspricht im Falle, dass die einfallende Strahlung die  $M_0 K_\alpha$ -Linie ist und die Streuung in Richtung  $\theta = 180^\circ$  beobachtet wird, dem Gebiet  $0 \leq l \leq 4.13$  X-Einh. für das Thomas—Fermi—Diracsche Modell und  $0 \leq l \leq 4.65$  X-Einh. für das mit Korrelation erweiterte Modell [Zahlenwerte nach Gl. (14) berechnet]. In der Kurve der Intensitätsverteilung  $J(q)$  kommen aber wegen der Integration nach Gl. (13) bei dem Übergangspunkt weder Unstetigkeit noch Brechung vor.

Für die Halbwertsbreite ergeben sich — wie Tabelle 1 zeigt — bei Zugrundelegung der korrigierten statistischen Modelle tatsächlich bessere Resultate, die aber vom empirischen Wert noch immer beträchtlich abweichen. Vom Grund dieser Abweichung kommen wir noch weiter unter zu sprechen. Diese Abweichung bedeutet, dass obgleich die statistische Dichteverteilung im Koordinatenraum eine gute Approximation der wellenmechanischen darstellt, die Impulsverteilung in diesen Modellen weniger befriedigend ist — wenigstens für Ne mit einer verhältnismässig geringen Elektronenzahl.

Die statistische Behandlungsweise wellenmechanischer Dichteverteilungen liefert bedeutend bessere — ja im Falle der Duncanson—Coulsonschen Verteilung, was wir für die genaueste betrachten können, ganz befriedigende Resultate. In der Tabelle 1 sind zwei berechnete Halbwertsbreiten angegeben, die sich beide auf Hartree—Verteilungen beziehen und die grosse Abweichung von einander zeigen. Der Grund hierfür ist, dass wir im Mangel eines genauen Hinweises auf die Arbeit von Dougall eine andere Hartree—Verteilung berechnet von Brown unseren Rechnungen zugrunde legten und diese Brownsche Verteilung wahrscheinlich weniger genau als die von Dougall berechnete ist.

Im Falle der mit Hilfe der Eigenfunktionen von Duncanson und Coulson berechneten Verteilung bekommt man auch für  $r = 0$  eine endliche Dichte. Dann folgt aber nach der statistischen Behandlungsweise aus Gl. (8), dass es im Ne-Atom ein grösster Impulswert gibt, welcher 26,12 at. Impulseinheiten beträgt. Daraus ergibt sich dann weiter, dass die Intensitätsverteilung berechnet nach Gl. (13) nicht bis unendlich grosse  $l$ -Werte ausläuft, wie dies bei den auf Grund der Methode der Impulseigenfunktionen durchgeführten Rechnungen der Fall ist, sondern die Intensität bei  $l = 270$  X-Einheiten gleich Null wird. Dieser  $l$ -Wert ist aber so gross im Vergleich zu den Wellenlängen, bis welchen die Intensitätsverteilung im Comp-

ton—Bande experimentell verfolgt werden kann ( $\sim 30$  X-Einh.), dass dieser Umstand gar keine Bedeutung hat. Die hier berechnete Halbwertsbreite ist sowohl mit dem Resultat der wellenmechanischen Rechnung als auch mit dem empirischen Wert in guter Übereinstimmung.

Die statistische Behandlungsweise hat für Elemente mit höherer Ordnungszahl grosse Vorteile. Bei der wellenmechanischen Berechnungsweise benötigt man nämlich eine möglichst genaue Kenntniss aller jener Einelektroneigenfunktionen, welche Zustände beschreiben, die im Grundzustand des Streuatoms durch Elektronen besetzt werden. Bei Zugrundelegung der statistischen Methode braucht man aber nur die mittlere gesamte Dichteverteilung im Koordinatenraum, die z. B. bei allen Hartree oder Hartree—Fock—Rechnungen tabelliert vorliegt. Aus dieser können wir mit einfachen und nicht zu langwierigen numerischen Rechnungen die Form und Breite der Compton-Linie bestimmen. Diese Methode fordert wesentlich geringere numerische Arbeit, als wenn man mit den tabellierten Einelektroneigenfunktionen nach Gl. (6) die Impulseigenfunktionen durch numerische Integration einzeln berechnet und dann aus diesen wieder durch numerische Rechnungen  $\Phi(p)$  und  $J(q)$  konstruiert.

Die Halbwertsbreite ist eine von der Ordnungszahl sehr stark abhängende Grösse, die mit der Ordnungszahl einen charakteristischen Gang zeigt. Sie nimmt nämlich in einer Zeile des periodischen Systems mit der Ordnungszahl der Elemente monoton zu, erhält ihren Höchstwert in einer Periode für das Edelgaselement, fällt dann für das nachfolgende Alkalienelement auf einen bedeutend kleineren Wert ab und beginnt von da an in der neuen Periode wieder monoton zuzunehmen. Diese sehr ausgeprägten Schwankungen kann das statistische Atommodell naturgemäss nicht wiedergeben und kann nur einen statistischen Mittelwert ergeben. Man kann es daher in Anbetracht dieses Umstandes als ein gutes Resultat verbuchen, wenn das korrigierte statistische Atommodell einen Wert liefert, der zwischen das Maximum bei Ne und das Minimum bei Ne fällt, also tatsächlich ein statistisches Mittel ergibt. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass man dieses Resultat nur mit den korrigierten statistischen Modellen, nicht aber mit dem ursprünglichen Thomas—Fermischen Modell erhält, das den viel zu kleinen Wert  $2l_0 = 3,0$  X-Einh. liefert. Die Korrektur des statistischen Modells erweist sich also auch in dieser Hinsicht als wesentlich.

Die statistische Methode angewendet auf wellenmechanische Dichterverteilungen kann auch die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Ordnungszahl richtig wiedergeben. Wir haben für Na mit der statistischen Methode bei Zugrundelegung der wellenmechanischen Verteilung berechnet von Fock und Petrashen<sup>28</sup> die Halbwertsbreite bestimmt. Es ergab sich für die einfallende Mo  $K\alpha$ -Li-

<sup>28</sup> V. Fock und M. J. Petrashen, Phys. ZS. d. Sowjetunion, 6, 368, 1934.



nie in der Streurichtung  $\theta = 180^\circ$  die Halbwertsbreite  $2l_0 = 6,74$  X-Einheiten, also ein wesentlich kleinerer Wert als für *Ne*, in gutem Einklang mit den Resultaten von Kirkpatrick, Ross und Ritland.

Auf Grund dieser statistischen Rechnungen, bei welchen wir die Möglichkeit haben die erhaltenen Resultate mit den exakten wellenmechanischen Ergebnissen vergleichen zu können, kann man beurteilen, dass die statistische Behandlung wellenmechanischer Dichteverteilungen gute Resultate liefert. Unsere Ergebnisse sind im Einklang mit der von Gombás zur Berechnung von Atomtermen<sup>29</sup>, ferner zur Erklärung der metallischen Bindung<sup>30</sup> angewendeten Methode, in welcher er die wellenmechanische Elektronenverteilung der Ionen statistisch behandelt.

Diese statistische Methode kann man besonders für Rechnungen betreffend Atome mit höherer Ordnungszahl heranziehen, da bei dieser eine wesentlich geringere numerische Arbeit nötig ist, als bei der wellenmechanischen Methode. Dieselbe Theorie und Rechenweise kann man auch auf die unelastische Streuung von Elektronen an Atomen oder Molekülen anwenden, da — wie Hughes und Mann gezeigt haben<sup>31</sup> — die Verteilung der Elektronen in diesem Streuprozess dieselbe ist, wie die Verteilung der Photonen im Compton-Bande. Bei Anwendungen auf schwerere Atome müsste man aber auch die hier vernachlässigten relativistischen Effekte<sup>32</sup> in Betracht ziehen.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Professor P. Gombás für wertvolle Diskussionen herzlichst danken. Herrn Zs. Náray bin ich für das Zeichen der Abbildungen zu grossem Dank verpflichtet.

<sup>29</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. 118, 164, 1941.

<sup>30</sup> P. Gombás, Nature, 157, 668, 1946; Acta Physica Hungarica I, 1, 1947. Man vgl. auch P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949.

<sup>31</sup> A. L. Hughes und M. M. Mann, Phys. Rev. (2) 53, 50, 1938.

<sup>32</sup> Man vgl. G. Burkhardt, 1, c.

## BEWEGTES DIELEKTRIKUM.

VON K. F. NOVOBATZKY IN BUDAPEST.

Durch Angabe einer geeigneten Lagrange-Funktion wird die phänomenologische Theorie der bewegten Isolatoren dem Rahmen der Quantelung der Wellenfelder eingefügt. Es zeigt sich, dass die in dieser Theorie geläufigen Begriffe des kanonischen und symmetrischen Tensors sich auf den Minkowskischen bzw. Abrahamschen Tensor beziehen. Die Photonenenergie bleibt bei jeder Geschwindigkeit des Dielektrikums positiv.

Nachdem die Frage der bewegten Isolatoren von J. M. Jauch und K. M. Watson jüngst aufgegriffen wurde,<sup>1</sup> mögen nachfolgende Ergebnisse, die sich vor Jahren ergaben, ebenfalls veröffentlicht werden. Sie beziehen sich hauptsächlich auf jenen Teil des Problems, der von den beiden Autoren nicht berührt wird und seit langem als offene Frage empfunden wird. Gemeint sind die zwei Energie-Impulstensenoren der Theorie, die unter dem Namen Minkowskischer bzw. Abrahamscher Tensor ohne Beziehung nebeneinander stehen.

Die phänomenologische Theorie Minkowskis benutzt zur Beschreibung der Erscheinungen zwei schiefsymmetrische Tensoren  $F_{ik}$  und  $G_{ik}$ .<sup>2</sup> Sie sind den Größen  $\mathcal{E}$ ,  $\mathcal{B}$ ,  $\mathcal{D}$  und  $\mathcal{H}$  der Maxwell'schen Theorie eindeutig zugeordnet nach dem Schema

$$\begin{aligned} F_{10}, F_{20}, F_{30} &= \mathcal{E}, & F^{23}, F^{31}, F^{12} &= \mathcal{B} \\ G_{10}, G_{20}, G_{30} &= \mathcal{D}, & G^{23}, G^{31}, G^{12} &= \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (1)$$

Für ruhende Materie gelten bekanntlich die Beziehungen

$$\mathcal{D} = \epsilon \mathcal{E}, \quad \mathcal{B} = \mu \mathcal{H} \quad (2)$$

Es ist Minkowski gelungen, diese Beziehungen in kovariante Form zu bringen. Bewegt sich der Isolator mit der Vierergeschwindigkeit

$v^i = \frac{1}{c} \frac{dx^i}{d\tau}$ , wo  $d\tau$  die Eigenzeit der Bewegung bedeutet und  $v_r v^r = -1$

ist, dann kann aus  $F_{ik}$  und  $v^i$  ein Vierervektor gebildet werden:

$$F_i = F_{ir} v^r, \quad \text{oder} \quad F^i = F^{ir} v_r. \quad (3)$$

<sup>1</sup> Phys. Rev. 74, 950, 1948.

<sup>2</sup> Bei W. Pauli „Relativitätstheorie“ steht an Stelle von  $G$  das Zeichen  $H$ . Da dies zu Verwechslung mit der magnetischen Feldstärke führen könnte, soll nach Jauch und Watson der Buchstabe  $G$  gewählt werden. Es ist dies die einzige Abweichung von Paulis Bezeichnungen. Das Werk ist im folgenden zitiert als P. R.

Schreibt man zur Abkürzung  $\varepsilon^{\mu-1} = \kappa$ , so sollen die zwei Tensoren folgendermassen gekoppelt werden

$$G_{ik} = \frac{1}{\mu} \left\{ F_{ik} + \kappa (v_i F_k - v_k F_i) \right\}, \quad (4)$$

oder

$$G^{ik} = \frac{1}{\mu} \left\{ F^{ik} + \kappa (v^i F^k - v^k F^i) \right\}. \quad (4')$$

Man überzeugt sich leicht, dass für den Fall der Ruhe ( $v^1 = v^2 = v^3 = 0$ ,  $v_0 v^0 = -1$ ) sich tatsächlich die Gleichungen (2) ergeben. Es ist dabei zu beachten, dass aus  $v^1 = v^2 = v^3 = 0$  nicht auch  $v_1 = v_2 = v_3 = 0$  folgt. Dies macht es notwendig, im Schema (1)  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{C}$  durch kontravariante Grössen zu definieren. Für das Minkowskische Koordinatensystem der speziellen Relativitätstheorie spielt allerdings die Stellung der Indizes keine Rolle. Es gilt dort für  $x_4 = ict$ ,  $x_0 = ix_4$  die Zuordnung

$$\begin{aligned} iF_{14}, iF_{24}, iF_{34} &= \mathfrak{C}, & F_{23}, F_{31}, F_{12} &= \mathfrak{B}, \\ iG_{14}, iG_{24}, iG_{34} &= \mathfrak{D}, & G_{23}, G_{31}, G_{12} &= \mathfrak{S}. \end{aligned} \quad (1')$$

Führt man durch Multiplikation mit  $\sqrt{-g}$  statt  $G^{ik}$  die Dichte  $\mathfrak{G}^{ik} = G^{ik} \sqrt{-g}$  ein, so lauten die Hauptgleichungen der Maxwell'schen Theorie in der Umschreibung für die Tensoren  $G$  und  $F$

$$\frac{\partial \mathfrak{G}^{ik}}{\partial x^k} = 0. \quad (5)$$

$$\frac{\partial F_{ik}}{\partial x^l} + \frac{\partial F_{kl}}{\partial x^i} + \frac{\partial F_{li}}{\partial x^k} = 0. \quad (6)$$

Aus der letzten Gleichung folgt

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k}. \quad (7)$$

Es handelt sich nun darum, eine Lagrange-Dichte  $\mathfrak{L}$  zu finden, aus der sich gemäss dem Hamilton'schen Prinzip

$$\int \delta \mathfrak{L} dx = 0 \quad (8)$$

die Gleichung (5) ergibt. Die zu variierende Grösze ist der Vektor  $\varphi_i$ . Dies ist jedoch keineswegs die einzige Forderung, die an  $\mathfrak{L}$  zu stellen ist. Vielmehr muss noch verlangt werden, dass der Variationskoeffizient  $[\mathfrak{L}]_{g^{ik}}$ , der entsteht, wenn man in  $\mathfrak{L}$  die Grössen  $g^{ik}$  variiert, die Energie-Impulsdichte  $\mathfrak{T}_{ik}$  ergibt:

$$\mathfrak{T}_{ik} = 2[\mathfrak{L}]_{g^{ik}}. \quad (9)$$

(Die Vorzeichen in der Gleichung sind richtig, wenn im Ausdruck von  $ds^2 = g_{ik} dx^i dx^k$  beim Gebrauche von reellen Koordinaten drei positive und eine negative Dimension angenommen werden.)

Die Möglichkeit der Variation der  $g^{ik}$  ist der Grund, weshalb in den bisherigen Formeln auf strenge Kovarianz geachtet und nicht sofort ein Minkowskisches Koordinatensystem zu Grunde gelegt wurde.

Es liegt nahe,  $\mathfrak{L}$  in folgender Form anzunehmen:

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{4} F_{ik} \mathfrak{G}^{ik}. \quad (10)$$

Nach (4') hat man dann

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{2\mu} \left\{ \frac{1}{2} F_{ik} F^{ik} - \kappa F_i F^i \right\} \sqrt{-g} \quad (11)$$

und daraus

$$[\mathfrak{L}]_{F_{ik}} \delta F_{ik} = \frac{1}{2\mu} \left\{ F^{ik} + \kappa (v^i F^k - v^k F^i) \right\} \sqrt{-g} \delta F_{ik} = \frac{1}{2} \mathfrak{G}^{ik} \delta F_{ik}. \quad (12)$$

Da nun

$$\delta F_{ik} = \frac{\partial \delta \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \delta \varphi_i}{\partial x^k}$$

ist, so ergibt (8) nach partieller Integration die Feldgleichung (5).

Eigentümlicherweise führt die Lagrange-Dichte (11) zu falschen Resultaten, wenn die  $g^{ik}$  variiert werden. Allerdings ist ja der Energie-Impulstensor nicht bekannt und soll aus der Theorie konstruiert werden. Aber für den Fall der Ruhe weisz man, dass die Energiedichte

$$W = -T_{44} = \frac{1}{2} (\epsilon \mathfrak{G}^2 + \mu \mathfrak{H}^2) \quad (13)$$

sein muss. Man erreicht dies durch eine leichte Abänderung, indem man (11) die Form giebt

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{2\mu} \left\{ \frac{1}{2} F_{ik} F^{ik} - \kappa (2 + v_r v^r) F_i F^i \right\} \sqrt{-g}. \quad (14)$$

Es ist dies die endgültige Lagrange-Dichte. Sie ist an keine Normierungsbedingung der  $\varphi_i$  gebunden, wie die der oben genannten beiden Autoren. Da  $v_r v^r = -1$  ist, hat die Änderung für die Variation der  $\varphi_i$  keine Folgen, wohl aber für die Variation der  $g^{ik}$ . Vor der Variation muss festgestellt werden, welche Komponenten der vorkommenden Gröszen (kovariante, oder kontravariante) von der Metrik unabhängig sind. Es sind dies die Komponenten  $\varphi_i, F_{ik}, F_r$  und  $v^i$ . Für  $v_r v^r$  muss  $g_{ik} v^i v^k$  geschrieben werden und die Variation giebt

$$v^i v^k \delta g_{ik} = -v_i v_k \delta g^{ik}.$$

Es ist noch daran zu erinnern, dass

$$\delta \sqrt{-g} = -\frac{\sqrt{-g}}{2} g_{ik} \delta g^{ik}.$$

Man erhält nach leichter Rechnung

$$\begin{aligned} \mathfrak{T}_{ik} &= T_{ik} \sqrt{-g} = 2 [\mathfrak{L}]_{g^{ik}} = \\ &= \frac{1}{\mu} \left\{ F_{ir} F_k^r - \frac{g_{ik}}{4} F_{rs} F^{rs} - \kappa \left( F_i F_k - \frac{g_{ik}}{2} F_r F^r \right) + \kappa F_r F^r v_i v_k \right\} \sqrt{-g}. \end{aligned} \quad (15)$$

In einem Minkowskischen Koordinatensystem wird daraus:

$$T_{ik} = \frac{1}{\mu} \left\{ F_{ir} F_{kr} - \frac{\delta_{ik}}{4} \sum_{r,s} F_{rs}^2 - \kappa \left( F_i F_k - \frac{\delta_{ik}}{2} \sum_r F_r^2 \right) + \kappa v_i v_k \sum_r F_r^2 \right\}. \quad (16)$$

Ruht die Materie, dann gilt mit  $v_4 = i = \sqrt{-1}$

$$F_1 = F_{14} v_4 = i F_{14} = \mathfrak{C}_1, \quad F_2 = \mathfrak{C}_2, \quad F_3 = \mathfrak{C}_3, \quad F_4 = 0, \quad (17)$$

$$\sum_r F_r^2 = \mathfrak{C}^2, \quad \sum_r F_{rs}^2 = 2(\mathfrak{B}^2 - \mathfrak{C}^2).$$

Man findet

$$T_{44} = \frac{1}{\mu} \left\{ -\mathfrak{C}^2 - \frac{1}{2} (\mathfrak{B}^2 - \mathfrak{C}^2) + \frac{\kappa}{2} \mathfrak{C}^2 - \kappa \mathfrak{C}^2 \right\} = -\frac{1}{2} (\varepsilon \mathfrak{C}^2 + \mu \mathfrak{H}^2),$$

wie es sein muss. Ebenso für

$$T_{41} = T_{14} = \frac{1}{\mu} F_{4r} F_{1r} = \frac{i}{\mu} (\mathfrak{C}_2 \mathfrak{B}_3 - \mathfrak{C}_3 \mathfrak{B}_2) = \frac{i}{c} \mathfrak{C}_1,$$

wo  $\mathfrak{C}$  den Poyntingschen Vektor der Energiestromdichte bezeichnet. Die  $T_{ik}$  ( $i, k=1,2,3$ ) ergeben sich als die bekannten Maxwell'schen Spannungen.

Es soll kurz gezeigt werden, dass der symmetrische Tensor (16) mit dem Abrahamschen übereinstimmt. Der Ausdruck desselben findet sich in kovarianter Form in P. R. p. 666:

$$T_i^k = F_{ir} G^{kr} - \frac{\delta_i^k}{4} F_{rs} G^{rs} - \kappa \Omega_i v^k,$$

wo

$$\Omega_i = v^r F^s (G_{ir} v_s + G_{rs} v_i + G_{si} v_r).$$

Der Klammerausdruck kann nach (4) berechnet werden. Man erhält:

$$\Omega_i = \frac{1}{\mu} v^r F^s (F_{ir} v_s + F_{rs} v_i + F_{si} v_r).$$

Das erste Glied enthält den Faktor

$$F^s v_s = F^{sr} v_r v_s \equiv 0.$$

Aus dem zweiten wird  $-\frac{1}{\mu} F_s F^s v_i$ , aus dem dritten  $\frac{1}{\mu} F_{is} F^s$ . Also:

$$T_{ik} = F_{ir} G_k^r - \frac{g_{ik}}{4} F_{rs} G^{rs} - \frac{\kappa}{\mu} (F_{is} F^s - F_s F^s v_i) v_k. \quad (18)$$

Drückt man hier gemäsz (4) die  $G_{ik}$  durch die  $F_{ik}$  aus, so erhält man genau den Ausdruck (15) für  $T_{ik}$ .

Die ersten zwei Glieder in (18) geben den Minkowskischen Tensor (P. R. p. 665)

$$t_{ik} = F_{ir} G_k^r - \frac{g_{ik}}{4} F_{rs} G^{rs}. \quad (19)$$

Er ist nicht symmetrisch.

Variiert man in  $L$  die  $v^i$  — Größen, so erhält man:

$$[L]_{v^i} = \frac{x}{\mu} \left( F_i F^i - F_i F^i v_i \right). \quad (20)$$

Dadurch bekommt das dritte Glied in (18) seine mathematische Bedeutung. Es gilt demnach

$$T_{ik} = t_{ik} - [L]_{v^i} v^k.$$

Um die ponderomotorische Kraft  $f_i$  zu finden, hat man nach den Satzungen der Relativitätstheorie die negative Divergenz von  $T$  zu bilden:

$$-f_i = -\nabla_k T_i^k. \quad (21)$$

Zur Auswertung braucht man nur die Integralinvariante  $I = \int \mathcal{L} dx$  einer infinitesimalen Koordinatentransformation zu unterwerfen:

$$\bar{x}^i = x^i + \xi^i(x^k),$$

wo  $\xi^i$  eine willkürliche Funktion der Koordinaten bedeutet, die unendlich klein erster Ordnung ist und an den Grenzen des Integrationsgebietes verschwindet. Bekanntlich ergibt sich dann die formale Änderung  $\delta' I$ , die Null sein muss, folgendermaßen (P. R. p. 618):

$$\delta' I = \int \delta \mathcal{L} dx = \int \{ [\mathcal{L}]_{g^{ik}} \delta g^{ik} + [\mathcal{L}]_{\varphi_i} \delta \varphi_i + [\mathcal{L}]_{v^i} \delta v^i \} dx = 0 \quad (22)$$

Das zweite Glied im Integrand verschwindet, da ja die Feldgleichung (5) gerade aus dem Verschwinden dieses Gliedes hergeleitet wurde.  $\delta g^{ik}$  und  $\delta v^i$  bedeuten die konlokalen Variationen

$$\delta g^{ik} = \bar{g}^{ik}(x) - g^{ik}(x) \quad \delta v^i = \bar{v}^i(x) - v^i(x),$$

die ausführlich geschrieben lauten (P. R. p. 617):

$$\delta g^{ik} = \left( g^{rk} \frac{\partial \xi^r}{\partial x^i} + g^{ir} \frac{\partial \xi^r}{\partial x^k} - \frac{\partial g^{ik}}{\partial x^r} \xi^r \right), \quad \delta v^i = \left( v^r \frac{\partial \xi^i}{\partial x^r} - \frac{\partial v^i}{\partial x^r} \xi^r \right). \quad (23)$$

Da das Dielektrikum überall gleiche und gleichmäßige Geschwindigkeit besitzen soll, kann  $\frac{\partial v^i}{\partial x^r} = 0$  genommen werden. Durch einsetzen in (22) ergibt sich

$$\int \left\{ \mathfrak{F}_i^k \frac{\partial \xi^i}{\partial x^k} - \frac{1}{2} \mathfrak{F}_{rs} \frac{\partial g^{rs}}{\partial x^i} \xi^i + [\mathcal{L}]_{v^i} v^k \frac{\partial \xi^i}{\partial x^k} \right\} dx = 0$$

und nach partieller Integration

$$\nabla_k T_i^k + \frac{\partial}{\partial x^k} \left\{ [\mathcal{L}]_{v^i} v^k \right\} = 0$$

Von jetzt an halten wir uns ausschliesslich an Minkowskische Koordinatensysteme der speziellen Relativitätstheorie. Die letzte Gleichung lautet dann

$$\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} = -\frac{x}{\mu} v_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ F_{i,r} F_r - v_i \sum_r F_r^2 \right\}. \quad (24)$$

Der Vergleich mit (18) zeigt, dass die Divergenz des Minkowskischen Tensors verschwindet

$$\frac{\partial t_{ik}}{\partial x_k} = 0. \quad (25)$$

Der Ausdruck für die ponderomotorische Kraft wird

$$f_i = \frac{\kappa}{\mu} v_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ F_{i,r} F_r - v_i \sum_r F_r^2 \right\}. \quad (26)$$

Benutzt man die in (17) angegebenen Werte für ruhende Materie, so erhält man

$$f_i = \kappa \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\xi_i^3}{c^2} \right), \quad f_4 = 0. \quad (27)$$

Es tritt demnach auch im Ruhssystem eine ponderomotorische Kraft auf, aber ihr Effekt verschwindet. Die Kraft wirkt auf das in der Volumeneinheit befindliche Dielektrikum und da dieses durch äuzere kompensierende Kräfte in Ruhe gehalten wird, findet keine Arbeitsleistung statt. Bewegt sich der Beobachter gegen das Dielektrikum, so wird er auch einen gewissen Effekt wahrnehmen,  $f_4$  nimmt endliche Werte an.

Gleichung (22) zeigt klar, wann ponderomotorische Kräfte auftreten müssen. Dies ist immer dann der Fall, wenn in der Lagrange-Funktion vorgegebene Vektoren oder Tensoren vorkommen, in unserem Falle die  $v^i$ , auf die sich das Hamiltonsche Prinzip nicht bezieht, deren Variationskoeffizienten also nicht gleich Null gesetzt werden dürfen. Nun ist es ganz ausgeschlossen, für Materie eine Lagrange-Funktion aufzubauen, die nur aus zu variierenden Feldgrößen besteht und keine vorgegebenen Größen enthält, wie etwa die Lagrange-Funktion für das Vakuum. Denn wie man eben deshalb nicht entscheiden kann, ob man sich gegen das Vakuum bewegt oder nicht, so wäre es dann auch nicht möglich, eine relative Bewegung gegen das Dielektrikum zu konstatieren. Man braucht nur an den Fresnelschen Mitführungskoeffizienten zu denken, um das Unhaltbare der Sache einzusehen.

Das Auftreten der ponderomotorischen Kraft ist eine theoretische Forderung. Wollte man den Minkowskischen Tensor als masgebenden Energie-Impulstensor der Strahlung betrachten, so entfiere zwar nach (25) diese Kraft, aber da dieser Tensor nicht symmetrisch ist ( $t_{41} \neq t_{14}$ ), so wäre der elektromagnetische Impuls nicht gleich der durch den Faktor  $\frac{1}{c^2}$  reduzierten Energieströmung. Ein Verstos gegen die Trägheit der Energie ist undenkbar. Die elektromagnetische Energie ist in Analogie zu setzen mit derjenigen eines Körpers, der sich in einem widerstehenden Medium bewegt. Er übt ponderomotorische Kräfte auf das Medium aus, für seine Energie

\* M. Abraham, Theorie der Elektrizität 2. 3. Auflage Leipzig 1914, p. 314.

gilt nicht der Erhaltungssatz, wie er auch für die elektromagnetische Energie nicht gilt:

$$\frac{\partial T_{41}}{\partial x_1} + \frac{\partial T_{42}}{\partial x_2} + \frac{\partial T_{43}}{\partial x_3} + \frac{\partial T_{44}}{\partial x_4} = -f_4 \neq 0.$$

Wohl aber ist der Körperimpuls immer gleich der reduzierten Energieströmung und diese Beziehung wird durch die Gleichung  $T_{41} = T_{14}$  zum Ausdruck gebracht. Fügt man hingegen die an das Medium abgegebene Arbeit der Körperenergie bei, dann gilt allerdings der Erhaltungssatz, wie er auch für  $t_{ik}$  besteht, aber die so berechnete Grösze ist eben nicht die Körperenergie. Es ist klar ersichtlich, dass der Minkowskische Tensor das Feld und das Dielektrikum zu einer Einheit zusammenfasst, der Abrahamsche sich aber auf das elektromagnetische Feld allein bezieht.

Die Bereinigung dieser Frage ist von eminenter Wichtigkeit, wenn man sich der Quantelung des Feldes zuwendet. Unter Energie und Impuls des Photons sind ausschliesslich die Energie- und Impuls-Quanten des elektromagnetischen Feldes zu verstehen. Es ist ganz fraglos, dass  $T_{44}$  und  $T_{14}$  gequantelt werden müssen, nicht aber  $t_{44}$  und  $t_{14}$ .

Um den Hamiltonschen Formalismus durchzuführen, möge die Lagrange-Funktion (14) in Minkowskische Koordinaten umgeschrieben werden:

$$L = \frac{1}{2\mu} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,k} F_{ik}^2 - \kappa \sum_i F_i^2 \right\}. \quad (28)$$

Der kanonische Tensor  $\theta_{ik}$  ist definiert durch die Gleichung

$$\theta_{ik} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \varphi_r}{\partial x_k}} \frac{\partial \varphi_r}{\partial x_i} - \delta_{ik} L. \quad (29)$$

Eine leichte Rechnung zeigt, dass

$$\frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \varphi_r}{\partial x_k}} = G_{kr}. \quad (30)$$

Daraus ergibt sich

$$\theta_{ik} = G_{kr} \frac{\partial \varphi_r}{\partial x_i} - \delta_{ik} L. \quad (31)$$

Es ist bekannt, dass die Divergenz dieses Tensors zufolge der Feldgleichungen verschwindet:

$$\frac{\partial \theta_{ik}}{\partial x_k} = 0.$$

Schreibt man  $\frac{\partial \varphi_r}{\partial x_i} = F_{ir} + \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_r}$ , so nimmt der Tensor die Form an:

$$\theta_{ik} = F_{ir} G_{kr} - \delta_{ik} L + G_{kr} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_r}.$$



Nach (10) ist  $L = \frac{1}{4} F_{rs} G_{rs}$ , also

$$\theta_{ik} = F_{ir} G_{kr} - \frac{\delta_{ik}}{4} F_{rs} G_{rs} + G_{kr} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_r} \equiv t_{ik} + G_{kr} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_r}. \quad (32)$$

Die Divergenz des zweiten Gliedes rechts gibt Null:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \left( G_{kr} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_r} \right) = \frac{\partial G_{kr}}{\partial x_k} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_r} + G_{kr} \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x_k \partial x_r} = 0$$

und hier verschwindet das erste Glied rechts infolge der Feldgleichung (5), das zweite, weil es das Produkt eines in  $k, r$  antisymmetrischen und symmetrischen Tensors darstellt. Es folgt daraus nochmals die Divergenzfreiheit von  $t_{ik}$ . Aus (32) ist ersichtlich, dass sich die Komponenten  $\theta_{i4}$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ) nur durch eine räumliche Divergenz von den entsprechenden Komponenten des Minkowskischen Tensors unterscheiden. Denn:

$$G_{4r} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_r} = \frac{\partial (G_{4r} \varphi_i)}{\partial x_r} - \varphi_i \frac{\partial G_{4r}}{\partial x_r} = \frac{\partial (G_{4r} \varphi_i)}{\partial x_r}.$$

Das bedeutet, dass die integrale Energie und der Gesamtimpuls sowohl nach  $\theta$  als auch nach  $t$  berechnet, zum gleichen Ergebnis führen.

$$\int \theta_{i4} dx_1 dx_2 dx_3 = \int t_{i4} dx_1 dx_2 dx_3, \quad (i=1, 2, 3, 4).$$

Der Minkowskische Tensor spielt daher dem Wesen nach die Rolle des kanonischen Tensors.

Gleichzeitig ist ersichtlich, dass die Quantelung der Energie und des Impulses mit Hilfe des kanonischen Tensors weder Photonenergie, noch Photonimpuls ergibt.

Die konjugierten Impulse sind folgend definiert:

$$\pi_i = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_4}} = G_{4i}. \quad (33)$$

Für die Hamiltonsche Funktion erhält man daher den Ausdruck:

$$H = \pi_r \frac{\partial \varphi_r}{\partial x_4} - L = G_{4r} \frac{\partial \varphi_r}{\partial x_4} - L = \theta_{44} \sim t_{44}. \quad (34)$$

Nach den obigen Erörterungen folgt daraus, dass die gequantelte Grösze  $\int H dx_1 dx_2 dx_3$  nicht als Photonenergie angesprochen werden darf. Es wäre falsch, negative Werte dieser Grösze als negative Photonen zu deuten.

Schliesslich möge noch kurz gezeigt werden, dass die richtige Energiedichte der Strahlung  $W = -T_{44}$  positiv definit ist,  $w = -t_{44}$  hingegen indefinit werden kann.

Um die Rechnungen zu vereinfachen, lege man die  $x_1$ -Achse

in die Bewegungsrichtung des Dielektrikums. Dann wird  $v_2 = v_3 = 0$ ,  $v_1^2 + v_4^2 = -1$ . Weiterhin

$$F_1 = F_{14}v_4, F_2 = F_{21}v_1 + F_{24}v_4, F_3 = F_{31}v_1 + F_{34}v_4, F_4 = F_{41}v_1$$

und daraus nach (4)

$$G_{14} = \varepsilon F_{14}, G_{24} = \frac{1}{\mu} \left\{ (1 - \kappa v_4^2) F_{24} + \kappa v_1 v_4 F_{12} \right\},$$

$$G_{34} = \frac{1}{\mu} \left\{ (1 - \kappa v_4^2) F_{34} + \kappa v_1 v_4 F_{13} \right\}, G_{23} = \frac{1}{\mu} F_{23},$$

$$G_{12} = \frac{1}{\mu} \left\{ (1 - \kappa v_1^2) F_{12} + \kappa v_1 v_4 F_{24} \right\}, G_{13} = \frac{1}{\mu} \left\{ (1 - \kappa v_1^2) F_{13} + \kappa v_1 v_4 F_{34} \right\}.$$

Drückt man dann noch  $v_4$  durch  $v_1$  aus ( $v_4 = i\sqrt{1+v_1^2}$ ), so erhält man aus (16):

$$T_{44} = \frac{\varepsilon}{2} F_{14}^2 + A F_{24}^2 + 2 B F_{24} F_{12} - C F_{12}^2 \\ - \frac{1}{2\mu} F_{23}^2 + A F_{34}^2 + 2 B F_{34} F_{13} - C F_{13}^2.$$

$$A = \frac{1}{2\mu} \left[ n^2 + \kappa(3v_1^2 + 2v_4^2) \right], B = \frac{1}{2\kappa} \left[ i\kappa v_1 \sqrt{1+v_1^2} (1+2v_1^2) \right],$$

$$C = \frac{1}{2\mu} \left[ 1 + \kappa(v_1^2 + 2v_4^2) \right].$$

Ersetzt man die imaginären Feldgrößen durch reelle:  $F_{k4} = -iF_{k0}$ , so handelt es sich nur mehr darum, den Charakter der Form  $-AF_{20}^2 - 2iBF_{20}F_{12} - CF_{12}^2$  zu bestimmen. Die Hauptdeterminanten geben zweimaligen Zeichenwechsel. Die Form ist negativ-, die elektromagnetische Energiedichte positiv definit. Die Quantelung kann nur zu positiven Photonen führen.

Die Minkowskische  $t_{44}$ -Komponente hingegen ist indefinit. Aus (19) folgt:

$$t_{44} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon F_{14}^2 + \frac{1}{\mu} (n^2 + \kappa v_1^2) F_{24}^2 - \frac{1}{\mu} (1 - \kappa v_1^2) F_{12}^2 \\ - \frac{1}{\mu} F_{23}^2 + \frac{1}{\mu} (n^2 + \kappa v_1^2) F_{34}^2 - \frac{1}{\mu} (1 - \kappa v_1^2) F_{13}^2 \end{array} \right\}$$

Alle Glieder sind negativ, solange  $1 - \kappa v_1^2 > 0$  ist. Für  $v_1^2 \geq \frac{1}{\kappa}$  verliert die Form ihren negativen Charakter. Die gewöhnliche Dreiergeschwindigkeit des Dielektrikums längs der  $x_1$ -Achse sei  $v$ . Dann ist

$$v_1 = \frac{\frac{v}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Der kritische Punkt tritt also ein für  $v^2 > \frac{c^2}{n^2}$ , wo  $\frac{c}{n}$  die Lichtgeschwindigkeit  $V$  im ruhenden Dielektrikum bedeutet.

Was die Quantelung des Feldes anbelangt, so hat man nach der vierten Feldgleichung (5):  $\frac{\partial G_{4i}}{\partial x_i} = 0$  und das führt gemäsz (33)

zu  $\frac{\partial \pi_i}{\partial x_i} = 0$ . Das Problem besteht also darin, an Stelle der drei abhängigen Impulse zwei unabhängige einzuführen und im Einklang damit auch nur mit zwei unabhängigen Feldfunktionen zu operieren. Die Aufgabe ist leicht zu lösen und soll hier nicht weiter berührt werden. Nur eine Bemerkung möge noch Platz finden. Wird der Impuls des Photons fälschlich als  $t_{14}$  interpretiert, so führt die Quantelung für den Fall der Ruhe zu dem Wert  $\frac{h\nu}{V} \left( V = \frac{c}{n} \right)$ . Der richtige Wert wird durch Quantelung von  $T_{14}$  erhalten und lautet

$$\frac{h\nu}{cn} \equiv \frac{h\nu}{c^2} V.$$

$\frac{h\nu}{c^2}$  bedeutet offenbar den relativistischen Massenwert des Photons,  $V$  seine Geschwindigkeit. Der Impuls ergibt sich daher ganz richtig als Produkt von Masse in Geschwindigkeit.

Zusammenfassend sei betont, dass durch (14) die phänomenologische Theorie der Dielektrika ihre Lagrange-Funktion erhält und dadurch nach den Methoden der Quantelung der Wellenfelder behandelt werden kann.

Institut für theoretische Physik.



## CONTENTS

	Page
Einheitliche Feldtheorie in vier Dimensionen . . . . . K. F. NOVOBÁTZKY	1
Inertia and gravity of matter . . . . . P. SELÉNYI	7
Teoretische Berechnung der Form und Breite der Compton-Linie A. KÓNVA	12
Bewegtes Dielektrikum . . . . . K. F. NOVOBÁTZKY	25

309.320

**H U N G A R I C A  
A C T A  
P H Y S I C A**

**AUCTORITATE  
ACADEMIAE SCIENTIARUM  
HUNGARICAE**

**EDIDERUNT  
K. NOVOBÁTZKY  
Z. GYULAI**

**VOL. I. NO. 6.**

**BUDAPESTINI**

---

**MCMXLIX**

The HUNGARICA ACTA PHYSICA are being published by the *Hungarian Academy of Sciences* in Budapest, edited by Prof. Ch. Novobáztzy (Budapest.)

The HUNGARICA ACTA PHYSICA will be issued in fascicles not tied to any fixed dates; 6 fascicles will go to a volume. The HUNGARICA ACTA PHYSICA are obtainable through all booksellers.

Manuscripts in a form ready for printing should be sent to Prof. Ch. Novobáztzy, Director of the Institute of Theoretical Physics, Budapest, VIII., Puskin-u, 5—7. Only papers not published as yet elsewhere, written in English, French or German, and dealing with subjects belonging to the field of Physics or to neighbouring fields will be accepted for publication.

Of their papers to be published, authors will receive galley-proofs. Subsequent alterations of text, in so far as they exceed 10% of the typesetting cost will be charged to the author.

Authors will receive 100 reprints of their papers free of cost.

THE ADMINISTRATION OF THE ACADEMY

Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

HUNGARICA ACTA PHYSICA, éditées par l'Académie Hongroise des Sciences de Budapest, sont dirigées par M. Ch. Novobáztzy, professeur à l'Université de Budapest.

HUNGARICA ACTA PHYSICA apparaissent périodiquement; six fascicules forment un volume. HUNGARICA ACTA PHYSICA sont accessibles par chaque librairie.

Les manuscrits prêts à tirer en anglais, en français ou en allemand doivent être envoyés à M. Ch. Novobáztzy, Directeur de l'Institut de Physique Théorique, Budapest, VIII., Puskin-u, 5—7.

Des oeuvres inédites du domaine de la physique et des sciences apparentées y seront admises.

Les auteurs reçoivent l'épreuve de leur ouvrage. Si les frais des changements ultérieurs du texte dépassent 10% des frais de composition, ils seront supportés par l'auteur.

Les auteurs reçoivent de leur ouvrage à titre gratuit 100 tirages.

L'ADMINISTRATION DE L'ACADÉMIE

Budapest, V., Akadémia-utca 2.

---

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA werden durch die *Ungarische Akademie der Wissenschaften* in Budapest herausgegeben und von Prof. Dr. K. Novobáztzy (Budapest) redigiert.

Die HUNGARICA ACTA PHYSICA erscheinen zwanglos in Heften; 6 Hefte bilden einen Band. Die HUNGARICA ACTA PHYSICA sind durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Druckfertige Manuskripte sind an Prof. Dr. K. Novobáztzy, Direktor des Instituts für theoretische Physik, Budapest, VIII., Puskin-u, 5—7, zu senden. Aufgenommen werden Arbeiten in englischer, französischer oder deutscher Sprache aus dem Gebiet der Physik und aus den Nachbargebieten, die vorher nicht veröffentlicht wurden.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten eine Fahnenkorrektur. Nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Verfasser erhalten von ihren Arbeiten 100 Sonderdrucke unentgeltlich.

DIE GESCHÄFTSFÜHRUNG DER AKADEMIE

Budapest, V., Akadémia-utca 2.

# GALVANOMETERS WITH PHOTOELECTRIC FEED-BACK.

BY P. SELÉNYI.

Department of Experimental Physics, University of Budapest.

## *Introduction.*

The principle of thermo-electric amplification of galvanometer deflections is given first by *Wilson* and *Epps*<sup>2</sup> and independently in 1925 by *Moll* and *Burger*.<sup>3</sup> The light reflected from the mirror of a „primary“ galvanometer is focused on a thermo-couple. This thermo-couple is connected to a „secondary“ galvanometer. Under appropriate conditions the deflections of the later will be a multiple of that of the primary instrument. *A. V. Hill* substituted a differential photo-cell (photoelement) in place of the thermo-couple<sup>4/5</sup> and *L. Bergmann*<sup>6/7</sup> reached by some improvements of this method an amplification as high as 7000:1. He also proposed to use one galvanometer instead of two. If the same galvanometer that serves as „primary“ instrument is fed-back with the photo-elektric current in correct polarity, the deflections are thereby amplified.<sup>8</sup> Inde-

<sup>1</sup> This experimental work was done already in 1932, while the author was with the Tungfram Research Laboratory, and it was presented to the Hungarian Electrotechnical Association at the meeting held on February 1, 1939. The manuscript was written in final form in July 1938, but anticipated by the appearing of the paper of O. H. Schmitt, *Electrical Control of Galvanometer Characteristics*, *Journ. Sci. Instr.* 15, 234, July 1938, it has been not published. Reading now anew the article of Schmitt and comparing it with mine own, I stated again that, while both deal with the same subject, the art of presenting the matter and the results obtained are quite different, and this circumstance, I hope, will justify the publishing of my manuscript, even after elapsing of Horace's nine years, in an unchanged form.

<sup>2</sup> *Wilson* and *Epps*, *Proc. Phys. Soc.* 1920.

<sup>3</sup> *W. J. H. Moll* and *H. C. Burger*, *Phil. Mag.* Vol. 50, 1925. p. 624.

<sup>4</sup> *A. V. Hill*, *Journ. Sci. Instr.* Vol. 8. 1931. p. 262.

<sup>5</sup> *A. V. Hill*, *Nautre*, Vol. 133. 1934. p. 685.

<sup>6</sup> *L. Bergmann*, *Phys. Zeitsch.* Vol. 32. 1931. p. 688.

<sup>7</sup> *L. Bergmann*, *Zeitsch. techn. Phys.* Vol. 13. 1932. p. 568. Complet literature on this matter is given by *L. Merz*, *Archiv f. techn. Messen*, *Lieferung* 78. p. T 167.

<sup>8</sup> see Ref. 7. p. 571. Fig. 7. This method of photo-electric feedback was given still earlier by *F. E. Harworth*, see Ref. 10.



pently we experimented in 1932 along the same line and succeeded in a generalization of the method and results of photo-electric retroaction.

*Some theoretical considerations.*<sup>9</sup>

We consider the well-known equation (1) of the motion of a galvanometer

$$(1) \quad K \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + p \frac{d\alpha}{dt} + D\alpha = I.F$$

where

$K$  ... moment of inertia of the moving coil ( $\text{gm}^2$ )

$p$  ... moment of the damping forces ( $\text{dyn.cm}$ )

$D$  ... torsional moment of the suspension ( $\text{dyn.cm}$ )

$\alpha$  ... angle of deflection (in radians)

$I$  ... instantaneous intensity of the current (Amp.)

$F$  ... directional moment of the electro-dynamical forces per 1 Amp. acting on the moving coil ( $\text{dyn.cm}$ ).

Thus the stationary deflection is given by

$$(2) \quad \alpha = J \frac{F}{D} \quad \text{or} \quad (3) \quad J = \alpha \frac{D}{F} = \alpha \cdot S \quad \begin{array}{l} S \dots \text{sensitivity of the} \\ \text{galvanometer,} \end{array}$$

the half period of the oscillation

$$(4) \quad T = \pi \sqrt{\frac{K}{KD - \frac{1}{2}p^2}} \quad \text{or if } p=0 \quad (4a) \quad T_0 = \pi \sqrt{\frac{K}{D}}$$

and the logarithmic decrement

$$(5) \quad \lambda = \frac{1}{2} \frac{p}{K} T.$$

Now we introduce photo-electric retroaction. This was done by an arrangement similar to that described e. g. by *W. L. Walton* (l. c.) but we used a differential photo-cell which was produced from an ordinary selenium blocking layer photo-cell (Tungsram Photoelement S44), by cutting a groove bisecting the surface of the disk and inserting two wires to make contact with the faces of the two halves.

The photoelectric current  $i$  which is generated by the reflected light beam in the differential photoelement and which is fed-back to the galvanometer is proportional to the deflection, i. e.

$$(6) \quad i = C \cdot \alpha$$

where  $C$  is a constant depending on the optical arrangement and proportional to the intensity of the light beam. For a given value  $I$  of the external current the stationary deflection  $\alpha'$  will be from Equ. 2.

<sup>9</sup> An somewhat analogous treatment of the photo-electric feed-back was already given by Prof. A. V. Hill in an Appendix to the article of *W. L. Watton*, Journ. Sci. Inst. Vol. 15, 1935. p. 115.

$$D\alpha' = (i+I)F = \alpha'CF + IF \text{ or} \\ \alpha'(D - CF) = IF. \text{ Therefore}$$

$$(7) \quad \alpha' = I \frac{F}{D - CF} = I \frac{F}{D'}$$

and the amplification of the deflection becomes

$$(8) \quad N = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{D}{D - CF} = \frac{D}{D'}$$

From this equation it may be seen that the greater the value of  $C$ , the greater the amplification. If  $C$  equals  $\frac{D}{F}$ , then  $D'$  equals zero and  $N$  becomes infinite. In this case we have

$$(9) \quad i = \alpha \frac{D}{F}$$

and thus  $i$  has the same value as the value of  $I$  given by Equ. (3). In other words the photoelectric retroaction apparently diminishes the directional moment  $D$  and increases therefore the sensitivity of the galvanometer to any desired value, reaching theoretically infinite sensitivity if the current feedback at a given deflection is at least equal to the current which would have produced the same deflection without any feed-back at all.

Unfortunately this method of amplification has small practical value except in very rare cases<sup>10</sup> for by decreasing  $D'$  both the damping constant and the period of oscillation will be increased and the galvanometer becomes „dead-beat“. Examination of Equ. (1) shows how to counteract these disturbing effects. By introducing further feed-back currents  $i_1$  and  $i_2$  which are proportional to  $\frac{d\alpha}{dt}$  and to  $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$  respectively it is possible to influence the damping-constant and the period of oscillations in any desired degree.<sup>11</sup>

#### Numerical values.

We will calculate in a practical case the special values of  $i$ ,  $i_1$ , and  $i_2$ , which are necessary to annihilate a) the restoring torque  $D$ , b) the damping  $p$ , and c) the inertia  $K$  respectively.

a) The value of  $i$  was given above, it equals

$$(10) \quad i = \alpha \cdot C = \alpha \frac{D}{F} = \alpha \cdot S$$

<sup>10</sup> see F. E. Harworth, Bell Lab. Record, Vol. 9, 1930, No. 4, p. 167, who utilised a photo-electric cell with wedge-shaped opening for the complete neutralisation of the restoring torque of a fluxmeter.

<sup>11</sup> This idea was first suggested to me by Mr. J. C. Frommer of our laboratory. Similar proposals without being realised were already given by S. Reisch, Zeitsch. techn. Phys. Vol. 12, 1931, p. 541 and Beitr. angew. Geophys. Vol. 4, 1934, p. 134. Reisch also pointed out, (ZS. techn. Phys. 1. c. p. 546.) that this method of influencing the behaviour of galvanometers is in some respect similar to the principle incorporated in the Rheograph of H. Abraham (Journ. de Phys. Vol. 6, 1897, p. 356.)

In a practical case we had  $J=7 \times 10^{-10}$  A/mm at a scale distance of 135 cm, from which we calculate

$$(10a) \quad i = J = 1,86 \times 10^{-6} A \cdot \alpha, \alpha \text{ being given in radians.}$$

b) Suppose only electrodynamical damping. Then we must introduce an e.m.f. for compensating it which is equal and opposite to the e.m.f. induced in the moving coil. Bearing in mind the meaning of  $F$  and owing to the fact that 1 A = 10. c.g.s. unit, the induced e.m.f. is given by

$$(11) \quad E = 10 \cdot F \frac{d\alpha}{dt} \cdot 10^{-9} \text{ Volt} = F \frac{d\alpha}{dt} 10^{-7} \text{ Volt}$$

According to (10)

$$J = \frac{D}{F} \alpha = 1,86 \times 10^{-6} A \cdot \alpha, \text{ therefore}$$

$$F = \frac{D \cdot 10^6}{1,86}$$

The torsional moment  $D$  of the suspension which had a length of 14 cm could not be directly measured, but for a similar sort of suspension we measured

$$D = 0.8 \text{ dyn. cm/14 cm}$$

and thus

$$F = 4.3 \times 10^5 \text{ dyn. cm/A}$$

$$(11a) \quad E = 4.3 \cdot 10^5 \cdot 10^{-7} \frac{d\alpha}{dt} \text{ Volt} = 4.3 \cdot 10^4 \frac{d\alpha}{dt} \text{ microvolts, and}$$

$$(12) \quad i_1 = \frac{E}{R+W} = \frac{4.3 \cdot 10^4}{R+W} \frac{d\alpha}{dt} \text{ microampères}$$

where  $R$  is the resistance of the coil and  $W$  is the resistance of the circuit.

The galvanometer mentioned above has in undamped state a half period approximately 6 seconds. If it oscillates for instance with an amplitude of 100 mm i.e. with  $1/27$  radians, then

$$\alpha = \frac{1}{27} \sin \frac{\pi}{T} t = \frac{1}{27} \sin \frac{\pi}{6} t = \frac{1}{27} \sin \frac{1}{2} t$$

and

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{54} \cos \frac{1}{2} t.$$

Therefore the peak value of  $E$

$$(11b) \quad E_{\max} = 800 \text{ microvolts} \quad \text{and}$$

$$(12a) \quad i_{1\max} = \frac{800}{R+W} \text{ microampères.}$$

From Equ. (12a) we may calculate the intensity of the „derived“ photoelectric current  $i_1$  for any value of  $R$  and  $W$ , which current if feedback neutralises the damping and causes the galvanometer to oscillate with an amplitude of 100 millimeters. For instance our galvanometer had a coil resistance of 250 Ohms and a critical resis-

tance of 10.000 Ohms; therefore we must feed-back 0.08 microamperes to convert the critical damped galvanometer in a nondamped one, oscillating steadily within an amplitude of 100 mm. By appropriate choice of the value of  $i_1$  we can restore any desired state of damping.

c) In a similar way we can apparently diminish the inertia of the moving coil by introducing a feed-back current

$$(13) \quad i_2 = C_2 \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \text{ or supposing } \alpha = \alpha_0 \sin \frac{\pi}{T} t \quad i_2 = -C_2 \left( \frac{\pi}{T} \right)^2 \alpha.$$

To estimate the magnitude of  $i_2$  we neglect damping and thus Equ. (1) becomes

$$(1a) \quad (K - C_2 F) \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + D \alpha = 0.$$

Thus the shortened period of oscillation is

$$(14) \quad T' = \pi \sqrt{\frac{K - C_2 F}{D}}$$

and

$$(15) \quad i_2 = C_2 \left( \frac{\pi}{T'} \right)^2 \alpha.$$

If we wish to shorten the period in a proportion 1:n, then we have

$$T' = T_0/n \text{ or}$$

$$K - C_2 F = K/n^2 \text{ Thus}$$

$$C_2 = \frac{K}{F} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2} \text{ and}$$

$$(16) \quad i_2 = \alpha \frac{K}{F} \left( \frac{\pi}{T'} \right)^2 \frac{n^2 - 1}{n^2}.$$

On the other hand from Equ. (9) we have

$$i = \frac{D}{F} \alpha \text{ or } \alpha = i \frac{F}{D}, \text{ therefore}$$

$$(17) \quad i_2 = i \cdot \frac{K}{D} \left( \frac{\pi}{T'} \right)^2 \frac{n^2 - 1}{n^2} = i \left( \frac{T_0}{\pi} \right)^2 \left( \frac{\pi}{T'} \right)^2 \frac{n^2 - 1}{n^2} = i \cdot (n^2 - 1.)$$

This is a very simple but not surprising result. For  $i$  denotes the feed-back current which if in phase with  $\alpha$  produces an electro-dynamical moment equal to the torsional moment  $D$  and in absence of this would cause the galvanometer to oscillate with a period.  $T_0$ . In order to shorten the period in a proportion 1:n, the moment must be increased  $n^2$ -fold, therefore we must add to the torsional moment  $D$  a moment  $(n^2 - 1) D$  produced *electrodynamically* by the current  $(n^2 - 1) i$ . But there is a great difference whether the shortening of the period is effected by means of a current which is in phase with  $\alpha$  or by a current which is in phase with  $\frac{d^2 \alpha}{dt^2}$ . In the first case we *increase* apparently the *directional moment* and in

consequence we diminish the sensitivity; in the second case we apparently *diminish* the *inertia* without affecting the sensitivity. In both cases we have numerically the same value for  $i$  and for  $i_2$  respectively. If for instance we shorten the period of our galvanometer from 6 to 2 second, we must introduce a feed-back current 9-times as strong than for compensating the restoring torque, that is  $9 \times 1,86$  microampères per radians and to shorten the period in a proportion 1:10 we must have a feed-back current as strong as 186 microampères. Though it is formerly possible to make the inertia vanish from Equ. (1) in reality it is impossible because the necessary current intensity becomes infinite.

*Some practical results.*

The amplification of the sensitivity by photoelectric feed-back has — as stated above — no practical value. One reaches a four or five-fold amplification but at the cost of stability, damping and period. The influencing of damping, i.e. the diminishing of the critical resistance must have we believe a better prospect, because moving coil galvanometers are in this respect doubtless in disadvantage over needle-galvanometers. The most simple way of deriving from the photoelectric current  $i$  a current  $i_1$  which is proportional to  $\frac{d\alpha}{dt}$  is to insert a resistance  $r$  in the circuit of the photocell and to connect the galvanometer in series with a capacitance  $C$  to the terminals of  $r$  (see Figure 1.). We proved this simple arrangement using a long shaped caesium photoelectric cell

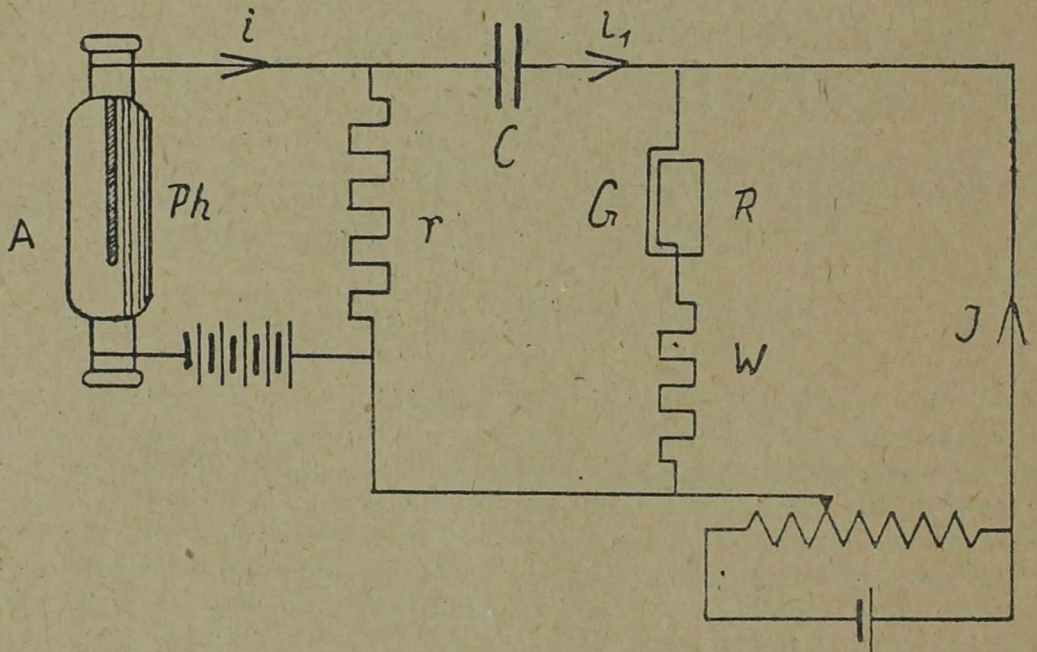


Fig. 1.

Circuit for producing a current  $i_1$  proportional to  $\frac{d\alpha}{dt}$  or  $\frac{di}{dt}$  respectively, and succeeded in reducing the critical resistance from 10.000 to

1000 Ohms, thus increasing ten-fold the voltage sensitivity. It was also possible to neutralise perfectly the damping: the galvanometer oscillated steadily within an amplitude of about 200 mm, but the period was increased from 6 sec — as it originally was — to about 48 sec. This curious behaviour has to be explained from the numerical values of the electrical circuit. As a consequence of the weakness of the photoelectric current it is necessary to give to  $r$  a great value, for instance  $0.2 M \Omega$ . Choosing  $C = 2 \mu F$  the damping becomes critical at the value of  $R + W = 1000$  Ohms. On the other hand if we wish the current  $i_1$ , feedback to the galvanometer to be proportional to  $\frac{d\alpha}{dt}$  or to  $\frac{di}{dt}$  ( $i$  being the photoelectric current),

the ohmic resistance of the circuit must be negligible in respect to the capacitive one. This condition is not fulfilled at the said frequencies ( $T = 6$  sec or more), therefore if  $\alpha$  or  $i$  varies as  $\sin \omega t$   $i_1$  has a form of  $a \cdot \cos \omega t + b \cdot \sin \omega t$  and the later member counteracts the inertia and causes the period to increase.

This difficulty is avoidable by a one-stage direct current amplification of the photocurrent and by inserting the resistance  $r$  into the plate circuit of the valve instead of in the circuit of the photocell. The plate current has a much greater value than the photocurrent, therefore it is possible to choose  $r$  small in respect to  $C$ . Having e. g.  $r = 900$  Ohms and  $C = 5 \mu F$  and varying the intensity of the light beam which falls upon the photocell we could restore any desired state of damping for any value of  $R + W$  lying between 10,000 and 500 Ohms. Thus the voltage sensitivity could be increased as much as twenty-times and this was done without appreciable lengthening of the period which increases from 5 sec only to 6.3 sec in the case of 500 Ohms circuit-resistance.

It was also possible to prove the validity of Equ. (11b) in the following manner. The usual milliammeters have a short period in comparison with the period of our galvanometer; thus by inserting a milliammeter in the plate circuit one can read on it the momentary value and also the variation of the plate current caused by the photoelectric feed-back. In a special case we had  $R + W = 500$  Ohms. Appropriately choosing the light intensity the damping was neutralised and the galvanometer oscillated steadily within an amplitude of 160 mm and the plate current varied between 4.4 and 6.3 milliamperes. Thus the peak value of the alternating voltage across  $r$  was  $U = (1.9/2) mA \times 900 \Omega = 855 mV$  and the alternating current  $i_1$  which flows through the galvanometer (neglecting  $R + W$  against  $1/C$ ) is given by  $i_1 = U \cdot C \cdot \omega = 0.855 \times 5 \times 1/2 \cdot 10^{-6} A = 2.1$  microampères, or reduced to 100 mm amplitude of oscillations 1.3 microampères. Therefore the alternative voltage  $E$  across  $R + W = 500$  Ohms was 650 microvolts in tolerable accordance with the calculated value of 800 microvolts as given by Equ. (11b). We repeated this calculation for different values of  $R + W$  and the value  $E$  remains approximately the same.

We made only some crude experiments as to the influencing of the period and the apparent inertia. The current  $C_2(d^2\alpha/dt^2)$

necessary for doing this was produced by a two-stage amplifier, the first and second tubes of which had transformer coupling and the current to be fed-back to the galvanometer was derived from the plate current of the second tube by the combination ( $r, C$ ) as shown on Fig. 1. We succeeded in varying the period of oscillation within 2.5 and 15 seconds and we think that a shortening of the period in a proportion 1:2 or 1:4 may find practical application.

*Summary.*

The method of influencing the sensitivity of moving coil galvanometers by photo-electric feed-back (photo-electric amplification of galvanometer deflections) described already by many authors have been extended in respect of damping and period of oscillation. This was done by feeding back currents which are proportional to the first and the second derivative of the deflection respectively. By neutralising the damping the critical resistance was diminished i.e. the voltage sensitivity was increased as much as twenty-fold without affecting the stability and without lengthening the period of the galvanometer. It was also possible to lengthen or to shorten the period of oscillation.

September 22. 1949.

## NOTES ON SOME METHODS FOR MEASURING SMALL LIGHT INTENSITIES.

BY: P. S. FARAGŌ.

Recently several papers were published on the application of photosensitive electron multiplier tubes for astronomical measurements<sup>1</sup>, and also a general review on the application of multiplier phototubes to low light levels was given<sup>1a</sup>. It may be interesting to note that a method was suggested by Z. Bay in private discussions already in 1937, when, in course of the development of electron multiplier tubes for corpuscle counting, he began to use them as photon counters<sup>2</sup>.

The methods applied at present are of two kinds. One of them replaces the usual photocell by a multiplier phototube, and measures continuous photocurrent after being amplified by electron tubes. The other counts single photons by counting the number of discrete pulses produced by photo-electrons emitted by the cathode of the multiplier tube.

In what follows I am going to show that for a given multiplier tube the limit of both methods is quantitatively the same, if the frequency band width in one case, or the period of counting in the other is properly chosen.

The fact that for the measurement of small light intensities multiplier phototubes are preferable to photocells was shown by Zvorykin<sup>3</sup>. If a system photocell + amplifier is compared to a multiplier phototube + amplifier system, the sensitivity of the cathode and its dark current being the same in both cases, the multiplier yields a much more favourable signal-to-noise ratio. This follows from the fact that the multiplication factor of the multiplier — if it is above a certain minimum, say  $10^5$  — has the effect of decreasing the input resistance of the amplifier to such an extent, that the thermal agitation noise becomes negligible if compared to the shot noise. If an ideal multiplier is considered, the signal-to-noise ratio is

$$(1) \quad S = \frac{i_p}{[2e(i_p + i_0)\Delta f]^{1/2}}$$

where  $i_p$  is the photocurrent with a frequency lying in the frequency range  $f, f + \Delta f$  of the amplifier,  $i_0$  is the dark current emitted by the cathode,  $e$  is the electron charge. The expression „ideal“ means that each incident electron releases from the multiplying dynodes the same number of secondary electrons.



An inspection of (1) immediately suggests one of the usual methods for measuring small light intensities. According to this, the incident beam of light is modulated at a frequency  $f$  and the plate current of the multiplier is amplified with the aid of a selective amplifier of very small band width, tuned to the modulation frequency. The output voltage of the amplifier is measured by some convenient method, and it is directly proportional to the light intensity. The lowest limit of the measurable photocurrent is determined by the condition  $S \geq 1$ , i. e.

$$(2) \quad i_p \geq [2e(i_p + i_0) \Delta f]^{1/2}.$$

If the measurement of light intensity is carried out by means of counting the multiplier pulses, the number of pulses caused by photons is the difference of the results of two measurements: the total number of pulses observed, if the photocathode is illuminated, minus the number of background- (dark-) counts. The statistical error in the resulting number of pulses is the sum of the statistical errors of the results of the two measurements. If the average number of pulses per second caused by light is  $n$ , and the average number of background counts per second is  $n_0$ , the resulting error is

$$[\tau(n + n_0)]^{1/2} + (\tau n_0)^{1/2} < 2[\tau(n + n_0)]^{1/2}$$

$\tau$  being the period of counting. In order to make the number of pulses caused by light greater than this error, the measurements must be continued over a period  $\tau$ , so that  $n\tau \geq 2[\tau(n + n_0)]^{1/2}$  i. e.

$$(3) \quad n \geq 2 \left( \frac{n + n_0}{\tau} \right)^{1/2}.$$

This relation is equivalent with (2). For, if each pulse is caused by one single electron emitted by the cathode, the photocurrent of the cathode is  $i_p = e \cdot n$ , and the dark current is:  $i_0 = e \cdot n_0$ , which substituted in (2) gives

$$(3a) \quad i_p \geq \left[ 2e(i_p + i_0) \frac{2}{\tau} \right]^{1/2}$$

being identical with (2), if

$$(4) \quad \frac{1}{\tau} = \frac{2}{\Delta f}$$

a relation in agreement with the frequency band width of the Fourier spectrum of a square-shaped pulse of the duration  $\tau$ . Therefore both methods set the same limit to the measurement of light intensity, expressed in the number of incident photons per second:  $N = n/\eta$ ;  $\eta$  being the quantum efficiency of the cathode (ratio of the number of photoelectrons to that of incident photons).

Two points must be considered.

1. If the incident beam of light is modulated, the number of photons reaching the cathode in unit time is smaller than in continuous operation. Be the number of photons/sec reaching the cathode in continuous operation  $N_0$ , and in case of a modulated

light beam  $N = N_0/k$ , than a narrower frequency band is to be applied:

$$(5) \quad \Delta f' = \frac{\Delta f}{k^2} = \frac{1}{k^2} \frac{2}{\tau}.$$

The value of  $k$  depends on the modulating wave form.

2. The above considerations referred to „ideal“ multipliers. In reality the number of secondary electrons released by one primary electron is statistically fluctuating. This results — when observing discrete pulses — a statistical fluctuation of the pulse amplitudes, but it does not effect the validity of relation (3), i.e. the minimum period of counting in case of a given light intensity. On the other hand the above mentioned phenomenon increases the r.m.s. noise current, reducing thereby the signal-to-noise ratio<sup>4</sup>. From the point of view of the minimum measurable light flux the increase of the noise can be compensated by reducing the amplifier's frequency band width at the same rate. The numerical value of this factor depends on the multiplying surfaces and the operational conditions of the tube, but 2,5 seems to be a conservative estimate<sup>5</sup>. (The probability distribution of the number of secondary electrons released by one primary electron is being studied in this Laboratory, and interesting results concerning also the secondary electron emission noise are expected.)

It follows from the above considerations, that — if the measurable minimum light intensity is considered — the two methods outlined are rather complementary ones. Which one of them is to be applied is determined by practical view points, above all the dark emission and the efficiency of the multiplier's photocathode available. If the dark emission is above a certain limit, it cannot be resolved into discrete background counts. In this case the only practicable method is that of applying a selective amplifier.

The best multiplier phototubes available at present (*RCA* Type 1P21) have a dark current of 0,1  $\mu A$  and an efficiency of about 0,05 electrons/photon (at 4200  $\text{Å}$ ). Taking their multiplication factor  $2 \cdot 10^6$  into account, the number of background counts is about  $3 \cdot 10^5$  per second. This number of pulses can be counted already with the aid of high quality scaling devices. So any small light intensity can be measured, provided that the period of counting can be prolonged at will. Exactly the same result can be achieved also by applying a selective amplifier if its frequency band width is narrow enough. Of course the prolongation of the counting period seems much easier, than the reduction of the band width. Still, this also can be realized by using a measuring instrument of very large time constant, or a current integrator. As a matter of fact, this procedure is a unification of the two methods.

The selective amplifier method has the advantage that by applying two channels of the same band width, one tuned to the light modulation frequency, the other to a different one, photocurrent and noise can be determined simultaneously. However, as the band width of the amplifier is reduced, increasing demands as

to the stability of the modulation frequency, power supplies, and circuit elements mean serious technical complications.

Modulation can be avoided if a d.c. amplifier of high input time constant or a current integrator is applied. In this case the d.c. component of the dark current is to be compensated to permit making full use of the sensitivity of the output meter. This is not only a simplification of the apparatus, but it has the advantage of making  $k = 1$  in (5).

As already stated above, the statistical fluctuation of the number of secondary electrons released by one primary electron makes the noise level higher than computed for an ideal multiplier, but it

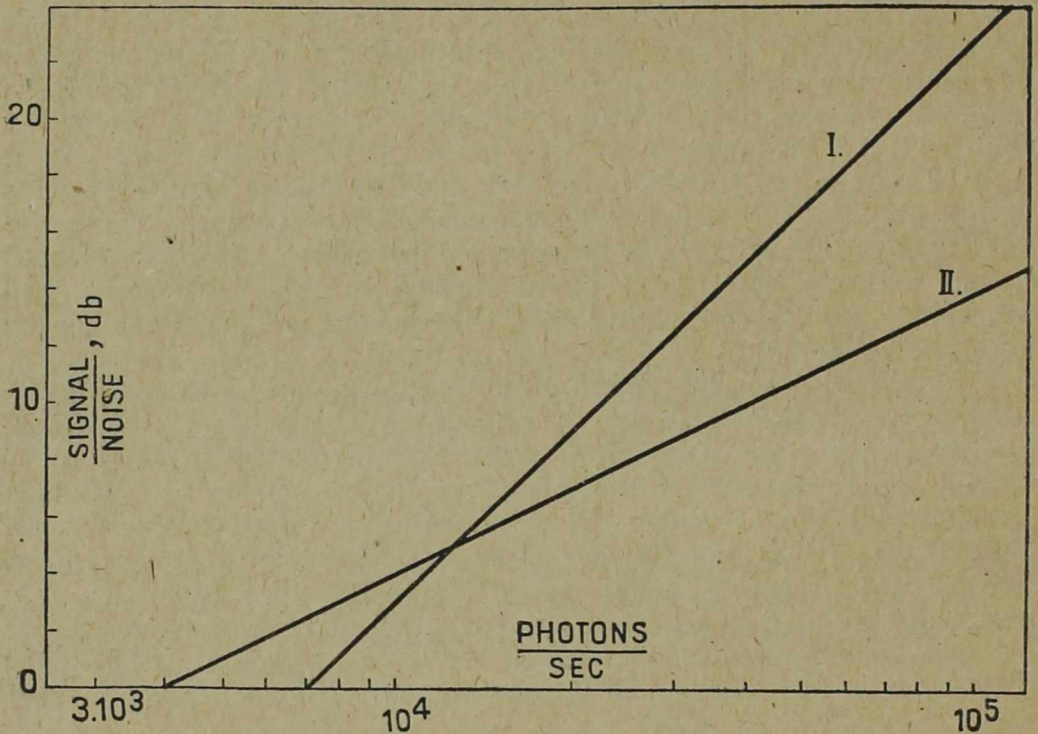


Fig. 1.

is of no significance if single pulses are counted. However, scaling circuits necessary for counting the pulses of commercially available multipliers, having too many background counts, are very complicated and expensive. A reduction of the number of background counts by cooling the multiplier with liquid air is also rather troublesome especially in astronomical measurements, the most important field of application.

In our Laboratory multiplier phototubes, having very small dark emission at room temperature have been developed with the aid of photocathodes and multiplying dynodes which have a higher work function than that of the Ag-Cs<sub>2</sub>O-Cs layer<sup>2</sup>. Although the efficiency  $\eta$  of the cathode is thereby somewhat reduced, such a multiplier tube can be more favourable for measuring extremely small light intensities, especially in the blue region.

From (3) the minimum number of incident photons per sec observable is

$$N > \frac{2}{\eta \tau^{1/2}} \left[ \frac{1}{\tau^{1/2}} + \left( \frac{1}{\tau} + n_0 \right)^{1/2} \right] \sim \frac{2}{\eta} \frac{n_0^{1/2}}{\tau^{1/2}}, \quad \text{if } \frac{1}{\tau} \ll n_0.$$

This means that a reduction of  $n_0$  by a factor  $m$  is equivalent to an increase of the efficiency  $\eta$  by a factor  $m^{1/2}$ , provided that the number of background counts during the measurement is still large. If — as in our case — the multiplier tube gives only a few background counts per min., and has an efficiency of  $\eta > 10^{-5}$  electrons/photon only, it is preferable to the tube type 1P21, for which  $\eta \sim 5 \cdot 10^{-2}$ , but  $n_0 \sim 3 \cdot 10^5$ , if measuring extremely small light intensities is concerned. In Fig. 1. the signal-to-noise ratio in decibels is plotted against the number of incident photons per second. Curve I. refers to an ideal multiplier, having the sensitivity, dark current and multiplication factor of the RCA Type 1P21 tube followed by a selective amplifier of 0,2 c.p.s. frequency band width. Curve II. refers a multiplier of  $\eta = 10^{-4}$  electrons/photon efficiency at 4200 Å wave length and  $n_0 = 1,2$  pulse/min. background counts, if counting is continued over 10 sec. It can be seen that at corresponding values of frequency band width and counting period resp., there is a region, where the tube characterized by its very few background counts is preferable, as higher signal-to-noise ratio means higher accuracy in the measurement.

#### REFERENCES.

<sup>1</sup> Öhmann, Y.: Ark. f. Mat. Astr. Fys. Bd. 29B., No. 12., 1943., Öhmann, Y., Ark. f. Mat. Astr. Fys. Bd. 32B., No. 1., 1945. Kron, G. E.: Astroph. Journ, 103, 326, 1946. We received also a non-technical review on the paper presented by W. Blitzstein and J. M. Levitt before the 77th meeting of the Astr. Soc. in Evanston, Ill., U. S. A.

<sup>1a</sup> R. W. Engstrom: J. Opt. Soc. Am. 37, 420, 1947.

<sup>2</sup> Bay, Z.: Nature 41, 248, 1938., Nature, 41, 1011, 1938., Zs. f. Phys. 117, 227, 1941., Rev. Sci. Instr. 12, 127, 1941.

<sup>3</sup> Zworykin, V. K., etc.: Electron Optics and the Electron Microscope, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1945) pp. 747.

<sup>4</sup> Shockley, W., Pierce, J. R.: Proc. I. R. E., 26, 321, 1938.

<sup>5</sup> Winans, R. C., Pierce, J. R.: Rev. Sci. Instr., 12, 269, 1941.

# BEEINFLUSSUNG DES POLARISATIONSZUSTANDES DER TYNDALL-STRAHLUNG IM ELEKTRISCHEN FELD.

VON Z. LÁSZLÓ.

(Eingegangen am 15. Mai, 1948.)

Wenn ein isotroper Stoff aus optisch anisotropen Molekülen besteht, so wird die Tyndall-Strahlung teilweise polarisiert. Die Versuche beweisen, dass der Polarisationszustand des Streulichtes durch den Einfluss des elektrischen Feldes — wenn spezielle anisodimensionale Moleküle vorhanden sind — verändert wird. Bei den Versuchen wurden Wachse und höhere Fettsäuren verwendet.

## *Einführung.*

Es ist bekannt, dass der Depolarisationsfaktor des Tyndall-Lichtes von der Form der Moleküle des streuenden Stoffes bzw. bei Kolloid-Lösungen, von der Form der Kolloid-Teilchen abhängig ist. Im Falle von isodimensionalen Teilen ist das Tyndall-Licht linear polarisiert, wenn die Beobachtungsrichtung auf das einfallende Licht senkrecht steht. Im Falle von anisodimensionalen Teilen ist das Streulicht teilweise polarisiert. Es war also zu erwarten, dass im Falle von äusserer Einwirkung verursachten räumlicher Anordnung der streuenden Teile, die Intensität und der Depolarisationsfaktor des Tyndall-Lichtes verändert wird.

Solche Beobachtungen wurden auch im Falle von strömenden Suspensionen gemacht<sup>1</sup>. Bloch beobachtete an Salmiaknebel die Veränderung der Intensität und des Depolarisationsfaktors durch Einfluss des elektrischen Feldes<sup>2</sup>. Ähnlicherweise verändern sich die optischen Eigenschaften der Kolloide und der Suspensionen im elektrischen und magnetischen Feld<sup>3</sup>.

Auf Grund Beobachtungen werden durch Einwirkung des elektrischen Feldes klare durchsichtige Kolloide, dessen Teile einen Durchmesser kleiner, als  $0.1 \mu$  haben doppelbrechend. Bei Solen und Suspensionen, die aus grösseren Teilen bestehen, ist die durch das elektrische Feld verursachte Doppelbrechung, neben der im Intensitäts- und Polarisationszustand eintretender Änderung des Tyndall-Lichtes vernachlässigbar<sup>4</sup>. Ein zwischenliegender Fall ist erreich-

<sup>1</sup> H. Diesselhorst, H. Freundlich und A. Leonhardt, Elster Geitel Festschrift 495, 1915.

<sup>2</sup> E. Bloch, C. R. 146, 970, 1907.

<sup>3</sup> H. Diesselhorst und H. Freundlich, Phys. Zeitschrift 16, 419, 1915; 17, 117, 1916; H. Uerlings, Phys. Zeitschrift 37, 655, 1936.

<sup>4</sup> H. Mueller and M. H. Shamos, Phys. Rev. 61, 631, 1942.

bar, wenn die Grösserordnung der linearen Dimensionen der Teile mit der Wellenlänge des Lichtes übereinstimmt. Solche Solen zeigen eine bemerkbare Änderung, sowohl in der Doppelbrechung, wie auch im Intensitäts- und Polarisationszustand der Streustrahlung<sup>5</sup>.

Die Änderung des Depolarisationsfaktors und der Intensität des Tyndall-Lichtes im elektrischen Feld, wurden unter anderen an wässrigen Suspensionen von Kaolin-Lehm, an Kolloiden von Zinkoxyd und Bleicarbonat, an Solen von Grafit, Bentonit<sup>6</sup>, und an Solen von Stearinsäure<sup>7</sup> untersucht.

Dieser Effekt ist bei einer Feldstärke von 100—200 V/cm gut bemerkbar und bei groben Suspensionen schon bei einem Feld von 10 V/cm wahrnehmbar.

In dieser Abhandlung wird über Beobachtungen berichtet, auf Grund deren die Erscheinung nicht nur bei Kolloiden mit suspendierten Teilen (grösser als  $0.1 \mu$ ), sondern auch bei grösseren Molekülen auftritt. Die Änderungen wurden z. B. bei geschmolzenen Wachse und höheren Fettsäuren beobachtet. In diesen Fällen war die Doppelbrechung entweder nicht wahrnehmbar, oder vernachlässigbar klein. Zur Herstellung der Erscheinung bei Molekülen ist eine bedeutend höhere Feldstärke (einige Tausend V/cm) nötig.

#### *Experimenteller Teil.*

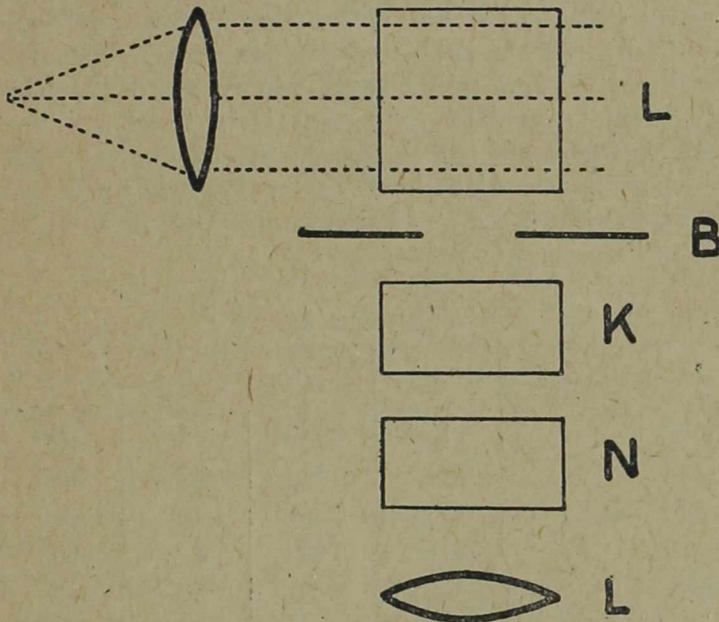


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung des Depolarisationsgrades.

Bei den Messungen wurde die übliche Einrichtung benützt. (Abb 1.) Als Lichtquelle diente ein kleiner Projektionsapparat mit Glühlampe, deren Licht mit einem Kondensator und einer Linse pa-

<sup>5</sup> H. Mueller and M. H. Shamos, Phys. Rev. 61, 631, 1942.

<sup>6</sup> R. S. Krishnan, Proc. Ind. Ac. Sci. 7, 91, 1938. (Nur aus Referaten bekannt.)

<sup>7</sup> R. S. Krishnan, R. S. Subramanya, Proc. Ind. Ac. Sci. 19, 405, 1944. (Nur aus Referaten bekannt.)

rallel gerichtet wurde. Im Wege des Lichtstrahles befand sich der untersuchende Stoff in einem Leybold-Gefäss (LG). Im Gefäss waren zwei horizontale Kondensatorplatten, 1 cm von einander entfernt. Die zwei Platten waren aus Nickel gefertigt und hatten das Mass von  $3 \times 2$  cm. Senkrecht auf das einfallende Licht befand sich eine Blende (B), nach welcher ein Kalkspatrhomboeder (K) folgte. Die Lage des Kalkspatrhomboeders war eine solche, dass die zwei Bilder untereinander erschienen, sich eben berührten, und die Schwingungen des Streulichtes im oberen Bild vertikal, im unteren Bild horizontal erschienen. Wurde mit einer Linse (L) die Öffnung der zwei Bilder scharf eingestellt, ferner mit Hilfe eines Nikols (N) auf gleich starke Intensität gebracht, so ist der Depolarisationsfaktor  $\Delta$  des geprüften Materials

$$\Delta = \frac{J_z}{J_x} = \operatorname{tg}^2 \varphi,$$

wo  $J_z$  die vertikale Komponente des Streulichtes,  $J_x$  die horizontale Komponente und  $\varphi$  den durch die Schwingungsrichtung des Nikols mit der Horizontalen eingeschlossenen Winkel bedeutet. Die untersuchten Materialien wurden durch ein Jenaer „G5 auf 3“ Glasfilter filtriert und vom Staub sorgfältig geschützt. Im Laufe der Messungen wurde  $\Delta$  ohne den Einfluss des elektrischen Feldes gemessen und auf diese Weise der Depolarisationsfaktor berechnet. Bei dem Einschalten des Feldes erhellte sich das obere Sehfeld. Durch Verdrehen des Nikols wurde das Sehfeld wieder auf eine gleichmässige Intensität gebracht. Den Wert  $\Delta'$  des Depolarisationsfaktors wurde auch im Falle, wenn ein elektrisches Feld vorhanden war berechnet. Die benötigten Spannungen wurden mit Hilfe von Netztransformatoren hergestellt. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 1. zusammengefasst.

Tabelle I.

	$\Delta$	$\Delta'$	$\Delta \varphi$	Volt/cm	$tC^0$
Carnauba wax	0.1836	0.1428	2.5	7000	107
Cera alba	0.390	0.311	2.8	5000	79
Cetaceum	0.333	0.307	1.1	7000	107
Miristinsäure	0.411	0.292	4.0	4000	80
Palmitinsäure	0.452	0.307	3.4	4000	80
Stearinsäure	0.157	0.123	2.4	4000	76
Laurisäure	0.375	0.294	2.9	4000	80

Tabelle 1. Änderung des Depolarisationsfaktors zufolge Einfluss des Feldes.  $\Delta$  ist der Wert des Depolarisationsfaktor ohne Feld,  $\Delta'$  mit Feld,  $\Delta \varphi$  ist der Winkel der Verdrehung des Nikols.

Es wurde auch die Abhängigkeit des Depolarisationsfaktors von der Feldstärke geprüft. Die Messungen wurden mit Cera Alba durchgeführt. Diesen Zusammenhang zeigt Abb. 2. Hieraus ist ersichtlich, dass die Grösse des Depolarisationsfaktors am Anfang

stark abnimmt. Bei Verstärkung des Feldes nimmt der Depolarisationsfaktor einen konstanten Wert an.

Wegen den Einfluss des elektrischen Feldes stellt sich nicht nur eine Änderung des Depolarisationswertes ein, sondern auch eine Änderung in der Intensität des Streulichtes. Beim Einschalten des Feldes war das Wachsen der Intensität des Streulichtes auch mit freiem Auge bemerkbar.

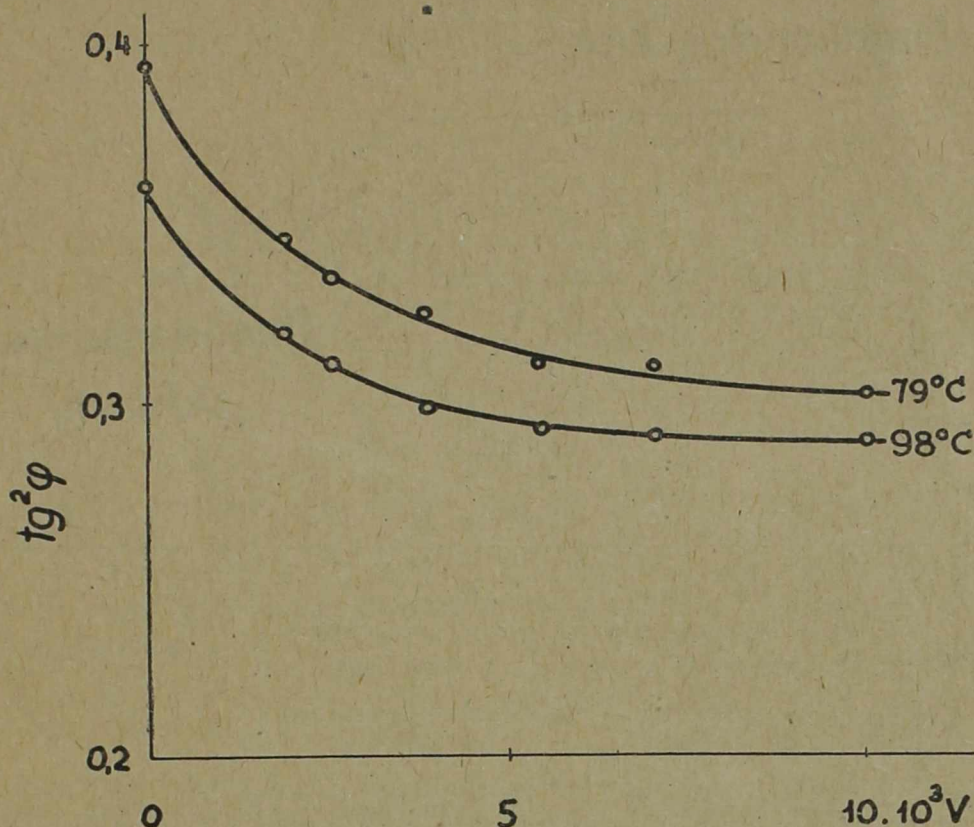


Abb. 2. Zusammenhang zwischen dem Depolarisationsfaktor und der Feldstärke bei Cera Alba.

Das Feld verursachte keine Änderungen beim Paraffin (Schmelzpunkt  $52^\circ$ – $54^\circ \text{C}$ ), Ricinusöl, Nitrobenzol, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw.

#### Theoretischer Teil.

Die Änderungen, welche durch den Einfluss des elektrischen Feldes eintreten, kann man auch theoretisch erklären. Im Sinne Abb. 3 schreitet der X Achsa entlang das einfallende, linear polarisierte Licht. Seine Schwingungsebene ist die Ebene XZ. Die Beobachtung soll aus der Richtung der Y-Achse erfolgen. Das Molekül befindet sich im Anfangspunkt. Seine Hauptpolarisierbarkeiten mögen  $b_1, b_2, b_3$  sein. Das mit den Hauptpolarisierbarkeiten definierte rechtwinkliges Koordinatensystem  $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$  wird durch die Euler'sche Winkeln  $(\theta, \varphi, \psi)$  charakterisiert. Die zwischen den beiden Systemen bestehenden Transformations-Formeln gehen aus der Tabelle 2. hervor.



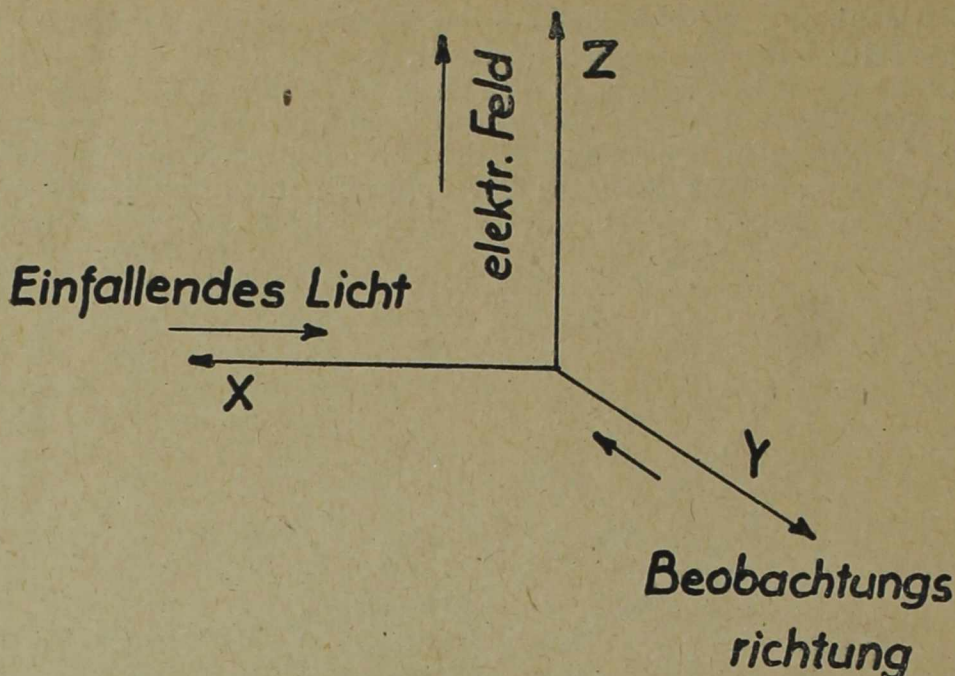


Abb. 3.

Tabelle II.

	X	Y	Z
$\bar{X}$	$\alpha_1 = \cos \theta \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi$	$\alpha_2 = \cos \theta \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi$	$\alpha_3 = -\sin \theta \cos \psi$
$\bar{Z}$	$\beta_1 = -\cos \theta \cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi$	$\beta_2 = -\cos \theta \sin \varphi \sin \psi + \cos \theta \cos \psi$	$\beta_3 = \sin \theta \sin \psi$
$\bar{Y}$	$\gamma_1 = \sin \theta \cos \varphi$	$\gamma_2 = \sin \theta \sin \varphi$	$\gamma_3 = \cos \theta$

Die Intensität der X Komponente des Lichtes, das von dem im 0 Punkte befindendem Molekül ausgestrahlt wird, ist folgender

$$i_x = cm_{x0}^2 = c(b_1 \alpha_3 \alpha_1 + b_2 \beta_3 \beta_1 + b_3 \gamma_3 \gamma_1)^2 \mathfrak{E}_{0z}^2,$$

wo  $\mathfrak{E}_{0z}$  den elektrischen Feldstärkevektor des einfallenden, linear polarisierten Lichtes bedeutet.

Ähnlich ist die Intensität der z-Komponente des Streulichtes

$$i_z = cm_{z0}^2 = c(b_1 \alpha_3^2 + b_2 \beta_3^2 + b_3 \gamma_3^2)^2 \mathfrak{E}_{0z}^2.$$

Bei Berechnung der Intensität des von sämtlichen Molekülen gestreuten Lichtes muss beachtet werden, dass die Moleküle unter dem Einfluss des elektrischen Feldes sich in die Richtung der Z-Achse einzustellen versuchen, da die Kondensatorplatten auf die Z-Achse senkrecht stehen. Der Anordnungswirkung widersteht jedoch die Wärmebewegung der Teile und es bildet sich ein statistisches Gleichgewicht. Laut der Maxwell-Boltzmann Statistik ist die Zahl der in einem  $\text{cm}^3$  Material befindlichen Moleküle, deren Koor-

dinaten zwischen  $\theta$  und  $\theta + d\theta$ ,  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$ ,  $\psi$  und  $\psi + d\psi$  fallen

$$dN = \frac{N e^{-\frac{\mu}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi}{\iiint e^{-\frac{\mu}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi},$$

wo  $N$  die auf die Volumeneinheit einfallende Molekülnzahl ist,  $T$  bedeutet die absolute Temperatur,  $k$  die Boltzmann'sche Konstante,  $\mu$  die potentielle Energie des Moleküls. Der Wert der potentiellen Energie ist

$$\mu = -E_0(\mu_1\alpha_3 + \mu_2\beta_3 + \mu_3\gamma_3) - \frac{1}{2} E_0^2(\alpha_3^2 a_1 + \beta_3^2 a_2 + \gamma_3^2 a_3),$$

wo  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  das in die Richtung  $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$  fallende, permanente Dipolmoment des Moleküls,  $a_1, a_2, a_3$  das auf das Molekül wirkende, von dem statischen Feld, der Stärke „Eins“ induzierter elektrischer Moment ist.  $E_0$  ist die auf das Molekül wirkende elektrische Feldstärke, welche mit der äusseren Feldstärke im folgendem Zusammenhang steht

$$E_0 = E \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right).$$

Das in der Formel angegebene  $\varepsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante des Stoffes.

Im Kenntniss der Energie sind die quadratische Mittelwerte in die  $X$  bzw.  $Z$ -Richtung fallenden Momente

$$\overline{m_x^2} = \frac{\iiint e^{-\frac{\mu}{kT}} m_{x0}^2 \sin \theta d\theta d\varphi d\psi}{\iiint e^{-\frac{\mu}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi}; \quad \overline{m_z^2} = \frac{\iiint e^{-\frac{\mu}{kT}} m_{z0}^2 \sin \theta d\theta d\varphi d\psi}{\iiint e^{-\frac{\mu}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi},$$

wo sich die Integration über sämtliche überhaupt mögliche Lagen der Moleküle erstreckt. Die Grenzen sind bezüglich  $\theta: 0$  und  $\pi$ , bezüglich  $\varphi$  und  $\psi: 0$  und  $2\pi$ . Zähler und Nenner werden in Reihe entwickelt und höhere Glieder, als die zweite Potenz vernachlässigt. Das Ergebnis ist

$$I_x \sim c_1 \overline{m_x^2} = c_2 \left\{ \overline{m_{x0}^2} + E^2 \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{315} \left[ \frac{1}{2kT} (g_1 - 2g_2) + \frac{1}{k^2 T^2} (g_1^* - 2g_2^*) \right] \mathfrak{G}_{0z}^2 \right\},$$

$$I_z \sim c_2 \overline{m_z^2} = c_2 \left\{ \overline{m_{z0}^2} + E^2 \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{315} \left[ \frac{1}{2kT} (12g_1 - 4g_2) + \frac{1}{k^2 T^2} (12g_1^* + 4g_2^*) \right] \mathfrak{G}_{0z}^2 \right\},$$

wo

$$\overline{m_{x0}^2} = \frac{1}{15} [b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 - b_1 b_2 - b_2 b_3 - b_3 b_1] \mathfrak{G}_{0z}^2,$$

$$\overline{m_{z0}^2} = \frac{1}{15} [3(b_1^2 + b_2^2 + b_3^2) + 2(b_1 b_2 + b_2 b_3 + b_3 b_1)] \mathfrak{G}_{0z}^2,$$

$$g_1 = (a_1 - a_2)(b_1^2 - b_2^2) + (a_2 - a_3)(b_2^2 - b_3^2) + (a_3 - a_1)(b_3^2 - b_1^2),$$

$$g_2 = (a_1 - a_2)(b_1 b_2 - b_2 b_3) + (a_2 - a_3)(b_1 b_2 - b_1 b_3) + (a_3 - a_1)(b_2 b_3 - b_1 b_2),$$

$$g_1^* = (\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1^2 - b_2^2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2^2 - b_3^2) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3^2 - b_1^2),$$

$$g_2^* = (\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 b_2 - b_2 b_3) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_1 b_2 - b_1 b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_2 b_3 - b_1 b_2)$$

Beim Ausdruck von  $J_x$  und  $J_z$  ergibt das erste Glied ( $m_{x0}^2$  und  $m_{z0}^2$ ) die Streuintensität ohne Feld (u. a. Stuart: Molekül-Struktur 1934, S. 172). Aus dem Ergebnis ist ersichtlich, dass sich die Intensität des Streulichtes durch den Einfluss des elektrischen Feldes erhöht und zwar  $J_z$  mit einem grösseren Wert als  $J_x$ . Da die Größenordnung von  $a$  und  $b$   $10^{-24}$ , jene von  $\mu$   $10^{-18}$  ist und so die Größenordnung der zu  $m_{x0}^2$  und  $m_{z0}^2$  gehörigen additiven Glieder im allgemeinen sehr klein sind, weil  $g_1, g_2, g_1^*$  und  $g_2^*$  eine Funktion von  $a, b$  und  $\mu$  dritten bzw. vierten Grades ist, darum ist keine Hoffnung, die durch das elektrische Feld verursachte Verminderung des Depolarisationsfaktors wahrzunehmen. Dass man bei höheren Fettsäuren solche Änderungen beobachten kann, aber bei den aus ebenfalls langen Kohlenwasserstoffketten bestehenden Paraffinen nicht, das erklären die auf die Flüssigkeits-Konstruktion bezüglichen neuere Forschungen.

Es ist bekannt, dass die Moleküle der Flüssigkeiten Schwärme bilden. Innerhalb eines solchen Schwarmes ist die Anordnung der Molekülen analog jener der Kristallen. Die Lagen der benachbarten Molekülschwärme weichen jedoch von einander ein wenig ab, und daher ist die Anordnung der Flüssigkeit mit jener der Kristallen nicht identisch.

Die Struktur der flüssigen Fettsäuren und Paraffine mit Röntgenstrahlen zu klären, gelang hauptsächlich Stewart, Morrow und Krisnamurti<sup>8</sup>. Auf Grund ihrer Aufnahmen bildeten sich bei Fettsäuren zwei Interferenzringe. Der eine Ring ist die Folge der parallelen Anordnung der Moleküle. Aus ihren Messungen ergaben sich als Entfernung zwischen den Molekülen 4.5 Å. Der andere Ring stammt aus der Anordnung der Molekülen in Längsrichtung. Die Moleküle verknüpfen sich mit ihren Karboxyl-Gruppen und bilden ein Doppelmolekül in Längsrichtung angeordnet. Die Endpunkte der Alkyl-Gruppen sind in parallelen Ebenen angeordnet. Die Entfernung der parallelen Ebenen ist laut den Röntgenspektren der Länge der Doppelmoleküle gleich. Dem gegenüber zeigt sich bei Paraffinen nur ein Interferenzring, welcher der parallelen Anordnung der Molekülen entspricht. Während also bei Fettsäuren die Moleküle sowohl parallele Anordnung, wie auch solche in Längsrichtung aufweisen, ist bei Paraffinen nur eine Anordnung in einer Richtung wahrnehmbar. Dem entsprechend enthalten die Molekülschwärme der Fettsäuren wesentlich mehrere Moleküle als jene der Paraffine.

Die Schwärme werden im gegebenen Falle durch starke zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten und die Formen der Moleküle tragen zur Stabilisation der Anordnung im grossem Masse bei. Darum wird durch das äussere Feld der ganze Schwarm ge-

<sup>8</sup> G. W. Stewart: Proc. Nat. Acad. Amer. 13, 787, 1927, Phys. Rev. 31, 174, 305, 1928; G. W. Stewart und Mannheimer: Zs. f. anorg. Chem. 171, 61, 1928; G. W. Stewart and E. W. Skinner: Phys. Rev. 31, 159, 1928; N. Krisnamurti: Indian Journ. of. Phys. 2, 355, 491, 1928. 4, 449, 1930; R. M. Morrow: Phys. Rev. 31, 10, 1928.

meinsam bestrebt sein, sich in die Richtung des Feldes einzustellen. Auf die Anordnung der Moleküle wird daher in diesem Falle nicht die Polarisationsmöglichkeit des einzelnen Moleküls bzw. dessen elektrisches Moment, sondern die Polarisationsmöglichkeit bzw. der elektrische Moment des Schwarmes massgebend sein. Im Ausdruck der Intensität ist also der Wert des Letzteren einzusetzen. Das elektrische Moment des Schwarmes ist daher in diesem Falle unbedeutend und es kommen daher nur die Polarisationsmöglichkeit enthaltende Glieder in Betracht. Die Polarisationsmöglichkeit des Schwarmes ist aber der Polarisations-Gesamtwert der in den Schwärmen befindlichen Moleküle. Auf Grund dieser Betrachtungen ergibt sich die Polarisationsmöglichkeit der Molekülschwärme der Fettsäuren in Grössenordnung höher als bei Paraffinen. Dies macht das Auftreten der Erscheinung bei Fettsäuren, wie auch dessen Mangel bei Paraffinen begreifbar. Wenn man sich also einen Molekülschwarm vorstellt, welcher bei Fettsäuren aus  $100 \times 100 \times 100$  Doppelmolekülen aufgebaut ist, so kann man die additiven Glieder nicht mehr vernachlässigen, und die Erscheinung wird bemerkbar. Nimmt man Paraffin mit  $100 \times 100$  Molekülen als einen Schwarm an, so sind die additiven Glieder noch vernachlässigbar.

Der Depolarisationsfaktor lautet ohne Feld

$$A = \frac{\overline{m_{z0}^2}}{m_{z0}^2}$$

hingegen nach Vernachlässigung der von elektrischen Momenten herrührenden Glieder mit Feld

$$A' = \frac{\overline{m_{z0}^2} + E^2 \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{315} \frac{1}{2kT} (g_1 - 2g_2) \mathfrak{C}_{0z}^2}{\overline{m_{z0}^2} + E^2 \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{315} \frac{1}{2kT} (12g_1 - 4g_2) \mathfrak{C}_{0z}^2}$$

Nachdem sich der Nenner mit einem grösseren Gliede erhöht als der Zähler, wird sich der Wert des Depolarisationsfaktors laut der Theorie, übereinstimmend mit den Versuchen, vermindert.

Bei höheren Fettsäuren kann vorausgesetzt werden, dass die Längsrichtung der kettenförmigen Molekülschwärme der Lichtes gleich ist, oder eine etwas höhere Grössenordnung aufweist. Die Röntgeninterferenz-Aufnahmen geben bezüglich Grösse der Schwärme keinerlei Aufklärung. Die Annahme könnte nur mittels einer neuen Messung endgültig entschieden werden, wenn man aus den Messungen der Krishnan-Effekte die Grösse der Molekülschwärme bestimmen würde. Diese Voraussetzung scheint jedoch für alle Fälle jenen Umstand zu unterstützen, dass der Kerr-Effekt dieser Stoffe unbedeutend ist gegenüber der in der Tyndall-Strahlung eingetretenen Änderung. Dies wäre im Einklang mit jener Erfahrung, welche in unserer Einführung erwähnt wurde, dass nämlich die Grösse der anisodimensionalen Soleteilchen grösser ist als die Wellenlänge des Lichtes, so erscheint der Kerr-Effekt unbedeutend im Verhältnis zu der in der Tyndall-Strahlung eingetretenen Intensitätsänderung. Hier würden die Molekülschwärme die Rolle der Soleteilchen übernehmen.

# ON THE FLUCTUATION OF ROTATIONAL ENERGY OF POLYATOMIC GASES IN THE BOSE—EINSTEIN AND FERMI—DIRAC STATISTICS

KOLOMAN SZÉLL

The rotational energy fluctuations of polyatomic gases obeying the Bose—Einstein and Fermi—Dirac statistics is calculated at slight degeneration. The author computes in two ways: by calculation of the mean value employing the Bose—Einstein, respectively Fermi—Dirac distribution function and on the base of the entropy equation.

The author<sup>1</sup> dealt particularly with the statistics of diatomic and polyatomic gases. At the lowest temperatures, when the vibrations of the atoms vanish, the principal question on calculating the specific heat of gases is: What statistics are valid for the gases having rigid molecules?

The author applied the Bose—Einstein and Fermi—Dirac statistics to rotational motion of diatomic and polyatomic gases having rigid molecules. He established that if the Bose—Einstein and Fermi—Dirac statistics occur at the translational motion of molecules, they are also present at the rotational ones. If in the Bose—Einstein and Fermi—Dirac statistics the energy fluctuation of the translational motion exists, the rotational energy fluctuation also takes place.

Fürth<sup>2</sup> dealt with phenomena of fluctuation of monatomic gases obeying the Bose—Einstein and Fermi—Dirac statistics. He calculated with the method of probability calculations the total energy fluctuation in a partial volume. He investigated both small and extremely large degenerations.

In the following the rotational energy fluctuations of polyatomic gases obeying the Bose—Einstein and Fermi—Dirac statistics are calculated in an extremely small partial volume, at slight degeneration. The author computes in two ways: by calculation of mean value employing the Bose—Einstein, respectively Fermi—Dirac distribution function and on the base of the entropy equation.

<sup>1</sup> K. Széll, M. Tud. Akadémia Matem. és Természettud. Értesítője, 50, 241 and 331, 1933, ZS. f. Phys. 84, 112, 1933 and 86, 810, 1933. See further K. Széll, ZS. f. Phys. 60, 210, 1930.

<sup>2</sup> R. Fürth, ZS. f. Phys, 48, 323, 1928.

It is assumed that the rotational energy fluctuation of the gas molecules at small degeneration is independent of the energy of the translational motion and that the energy fluctuations of molecules in the extremely small partial volume are also independent of each other. Let us consider the number of the molecules in the partial volume as constant.

1. Let us investigate the system of a polyatomic gas having temperature  $T$ , inclosed within the volume  $V$ . The phase space of a molecule between rotational energy of 0 and  $\varepsilon$  is

$$(1) \quad V_r = \iiint \dots d\vartheta d\varphi d\psi dp_\vartheta dp_\varphi dp_\psi,$$

in which  $\vartheta, \varphi$ , respectively  $\psi$  denote the angles of the positive direction of the third ( $L$ ), respectively first ( $I$ ) principal moment of inertia of the molecule,  $p_\vartheta, p_\varphi, p_\psi$  are the corresponding impulse coordinates, the integration has to be extended over all possible values of the coordinates between energy 0 and  $\varepsilon$ . Denoting the principal moments of inertia of a molecule with  $I, K, L$ , the rotational energy of a molecule becomes

$$(2) \quad \varepsilon = 1/2 \{ I (\sin \vartheta \cos \psi \dot{\varphi} - \sin \psi \dot{\vartheta})^2 + K (-\sin \vartheta \sin \psi \dot{\varphi} - \cos \psi \dot{\vartheta})^2 + L (\cos \vartheta \dot{\varphi} + \dot{\psi})^2 \} = 1/2 (Ia^2 + Kb^2 + Lc^2),$$

in which  $a, b, c$  are the components of the rotational velocity relating to the principal axes of inertia and

$$(3) \quad a = \sin \vartheta \cos \psi \dot{\varphi} - \sin \psi \dot{\vartheta}, \quad b = -\sin \vartheta \sin \psi \dot{\varphi} - \cos \psi \dot{\vartheta}, \\ c = \cos \vartheta \dot{\varphi} + \dot{\psi}$$

The interdependence among the impulse coordinates and  $a, b, c$  from equations (2), (3) is

$$(4) \quad p_\vartheta = -Ia \sin \psi - Kb \cos \psi, \\ p_\varphi = Ia \sin \vartheta \cos \psi - Kb \sin \vartheta \sin \psi + Lc \cos \vartheta, \\ p_\psi = Lc.$$

Introducing in equation (1)  $a, b, c$  instead of  $p_\vartheta, p_\varphi, p_\psi$  and integrating we obtain

$$(5) \quad V_r = \frac{32 \pi^3}{3} \sqrt{IKL} (2\varepsilon)^{3/2}$$

The number of the cells in the range  $\Delta\varepsilon$  is

$$(6) \quad \Delta n = \frac{32 \pi^3}{h^3} \sqrt{2IKL} \varepsilon^{1/2} \Delta\varepsilon.$$

The distribution function under the given conditions in the rotational phase space is

$$(7) \quad N_s = \frac{\Delta n_s}{\frac{e^{\varepsilon/kT}}{A} \mp 1}$$

where the  $-$  sign in the denominator refers to the Bose—Einstein, the  $+$  sign to the Fermi—Dirac statistics.

2. The mean value of the rotational energy fluctuation of a molecule is

$$(8) \quad \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \bar{\varepsilon}^2 - \bar{\varepsilon}^2.$$

The mean value of the rotational energy of a molecule from the equations (6) and (7) is

$$(9) \quad \bar{\varepsilon} = \frac{32 \pi^3}{h^3} \sqrt{2IKL} \frac{\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} A + 1}}{n_1}$$

where  $n_1$  denotes the average number in volume  $V_1$ .

The value of  $A$  can be determined from the equation

$$(10) \quad n_1 = \sum n'_i = \frac{32 \pi^3}{h^3} \sqrt{2IKL} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} A + 1}$$

Substituting  $\frac{\varepsilon}{kT} = u$

$$(11) \quad n_1 = \frac{32 \pi^3}{h^3} \sqrt{2IKL} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{e^u A + 1}$$

By expanding into series of the integrand ( $A < 1$ ), neglecting the higher order terms we find

$$(12) \quad n_1 = \frac{16 \pi^3}{h^3} \sqrt{2IKL} (kT)^{3/2} \left( A \pm \frac{A^2}{2^{3/2}} \right),$$

$$(13) \quad n_1 = \frac{A n_1}{2^{1/2} y} \pm \frac{A^2 n_1}{4 y},$$

where

$$(14) \quad y = \frac{h^3 n_1}{32 \pi^3 \sqrt{IKL} (kT)^{3/2}}$$

From the equation (13)

$$(15) \quad A = 2^{1/2} y \left( 1 \mp \frac{y}{2} \right).$$

Expanding into series of the integrand in the equation (9) we obtain

$$(16) \quad \bar{\varepsilon} = {}^{3/2} k T \left( 1 \mp \frac{y}{2} \right).$$

The average value of the square of the rotational energy of a molecule from the equations (6) and (7) is

$$(17) \quad \bar{\varepsilon}^2 = \frac{32 \pi^3}{h^3} \sqrt{2IKL} \frac{\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{5/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} A + 1}}{n_1}.$$

Expanding into series and neglecting the extremely small terms

$$(18) \quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4} (kT)^2 \left( 1 \mp \frac{y}{2} \right).$$

Substituting the equations (16), (18) in (8)

$$(19) \quad \overline{\varepsilon^2} - \overline{\varepsilon}^2 = 3/2 (kT)^2 \left( 1 \pm \frac{y}{4} \right).$$

In the extremely small partial volume the mean square, respectively relative mean square value of the rotational energy fluctuation<sup>3</sup> based on (16) and (19) is

$$(20) \quad \overline{(E_1 - \overline{E}_1)^2} = \overline{E_1^2} - \overline{E}_1^2 = 3/2 n_1 (kT)^2 \left( 1 \pm \frac{y}{4} \right).$$

respectively

$$(21) \quad \frac{\overline{E_1^2} - \overline{E}_1^2}{\overline{E}_1^2} = 2/3 n_1 \left( 1 \pm \frac{5}{4} y \right)$$

If  $y = 0$  we obtain from (20) and (21) the values of the classical statistics.

Calculating on the base of the entropy equation (probability:

$W = e^{\frac{S}{k}}$ ) we take the extremely small changes of the energies of the partial volumes  $V_1$  and  $V_2$ , respectively at constant molecule number. Thus<sup>4</sup>

$$(22) \quad E_1 = \overline{E}_1 + \varepsilon', \quad E_2 = \overline{E}_2 - \varepsilon'.$$

By expanding into series of the entropy of the two partial volumes with respect to  $\varepsilon'$  neglecting the terms of higher order in  $\varepsilon'$  we obtain the well known equation

$$(23) \quad \overline{E_1^2} - \overline{E}_1^2 = kT^2 \frac{\partial \overline{E}_1}{\partial T}.$$

Based on (16) substituting  $\overline{E}_1 = 3/2 n_1 kT \left( 1 \mp \frac{y}{2} \right)$  the mean square of the rotational energy fluctuation is

$$(24) \quad \overline{E_1^2} - \overline{E}_1^2 = 3/2 n_1 (kT)^2 \left( 1 \pm \frac{y}{4} \right)$$

agreeing with equation (20).

<sup>3</sup> Considering the following law of the probability theory: Let  $x_1, x_2, \dots, x_n$  be independent variables of each other: The mean value of square of their sum, if  $\overline{x_i} = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) is given by the equation

$$\overline{(x_1 + x_2 + \dots + x_n)^2} = \overline{x_1^2} + \overline{x_2^2} + \dots + \overline{x_n^2}.$$

<sup>4</sup> K. Széll, ZS. f. Phys. 60, 217, equation (28), (29), (1930).



The rotational energy fluctuation calculated on the base of the entropy equation does not prove that the rotational energy of the molecules in the extremely small partial volume can be assumed to be independent of each other in the Bose—Einstein and Fermi—Dirac statistics. This is not proved as we applied for calculating (23) the additive law of entropy, which is generally not valid for systems depending on each other. Further examinations are necessary to establish the accurate interdependence of the variation of the rotational energies of the molecules.

In our investigations the fluctuations of the rotational energies of the molecules in the first approximation, in the extremely small partial volume have been assumed to be independent of each other.

# ÜBER DIE VERALLGEMEINERUNG DER KANONISCHEN FELDGLEICHUNGEN.

VON G. SZAMOSI.

(Eingegangen am 15. okt. 1949.)

Es wird eine einfache Methode zur Quantelung von Feldern angegeben die durch Feldgleichungen höherer Ordnung beschrieben werden.

In letzterer Zeit wurden oftmals Feldgleichungen höherer Ordnung der Betrachtung unterworfen. (Bopp (1), Podolsky (2), Rayski (3), Born (4), Green (5), usw.). Vor der Quantelung solcher Felder muss festgestellt werden, wie der kanonische Formalismus im Falle einer Lagrange-Funktion höherer Ordnung angewendet werden kann.

Mit dieser Frage beschäftigten sich Chang (6) und de Wet (7). Chang greift die Frage in indirekter Weise an, während de Wet die schönen Methoden von Weiss (8) auf solche Felder verallgemeinert.

In folgendem soll für die fraglichen Felder eine Methode beschrieben werden, die einerseits die Analogie mit der klassischen Punktmechanik andererseits mit der Heisenberg-Paulische Methode, die sich auf Lagrange-Funktionen erster Ordnung bezieht, aufrechterhält. Da sie die konjugierten Feldgrößen unmittelbar aus der Lagrange-Funktion ableitet, ist sie in der Praxis leichter zu handhaben.

## 1. Punktmechanik. (9)

Es sei  $L(q, \dot{q} \dots \overset{(n)}{q})$  die Lagrange-Funktion wo  $\overset{(k)}{q} = d^k q / dt^k$  ist. Die Eulerschen Gleichungen des Variationsprinzipes

$$\delta \int L dt = 0$$

(mit den üblichen Grenzbedingungen) lauten:

$$(1) \quad \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} + \frac{d^2}{dt^2} \frac{\partial L}{\partial \ddot{q}} - \dots + (-1)^n \frac{d^n}{dt^n} \frac{\partial L}{\partial \overset{(n)}{q}} = 0.$$

Es seien dies die Bewegungsleichungen.

Zu bestimmen sind die kanonischen Impulse, mit denen die Hamilton-Funktion.

$$H = \sum_{k=1}^n p_k \overset{(k)}{q} - L$$

zu bilden ist. Wird mit Hilfe der Gleichung

$$p_n = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^{(n)}}$$

$q^{(n)}$  aus der Hamilton-Funktion eliminiert, so ergibt sich durch einfache Koeffizientenvergleichung:

$$p_1 = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \ddot{q}} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{d^{n-1}}{dt^{n-1}} \frac{\partial L}{\partial q^{(n)}}$$

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^{(i)}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^{(i+1)}} + \dots + (-1)^{n-i} \frac{d^{n-i}}{dt^{n-i}} \frac{\partial L}{\partial q^{(n)}}$$

$$\left( p_n = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^{(n)}} \right)$$

Bei dieser Wahl der Impulse wird das kanonische Gleichungssystem

$$\frac{d \dot{q}^{(i-1)}}{dt} = \dot{q}^{(i)} = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q^{(i-1)}}$$

— das mit Gleichung (1) äquivalent ist — befriedigt.

## 2. Wellenfelder.

Die obige Methode kann ohne besondere Schwierigkeit auf Felder übertragen werden. Es gelten die folgenden Bezeichnungen:  $x_\mu = (x_1, x_2, x_3, x_4 = ict)$ ;  $\psi_\alpha$  ist irgendeine Feldgrösse (Vektor, Spinor, etc.).

$$(\psi_\alpha)_{\mu_1 \dots \mu_k} = \frac{\partial^k \psi_\alpha}{\partial x_{\mu_1} \dots \partial x_{\mu_k}}$$

$$\psi_\alpha^{(k)} = \frac{\partial^k \psi_\alpha}{\partial x_4^k}$$

und  $\varphi_{\alpha, k} = \psi_\alpha^{(k-1)}$ . Wir benutzen die übliche Summationsvorschrift. Summiert wird von 1 bis 4 über zweimal auftretende griechische Indizes, und von 1 bis 3 über lateinische.

Es sei  $L = L(\psi_\alpha, (\psi_\alpha)_{\mu_1} \dots (\psi_\alpha)_{\mu_1 \dots \mu_n})$ . Aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int L d\tau = 0 \quad (d\tau = dx_1, dx_2, dx_3, dx_4)$$

bekommen wir das folgende Gleichungssystem:

$$(2) \quad \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_{\mu_1}} \frac{\partial L}{\partial (\psi_\alpha)_{\mu_1}} + \frac{\partial^2}{\partial x_{\mu_1} \partial x_{\mu_2}} \frac{\partial L}{\partial (\psi_\alpha)_{\mu_1 \mu_2}} - \dots +$$

$$+ (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial x_{\mu_1} \dots \partial x_{\mu_n}} \frac{\partial L}{\partial (\psi_\alpha)_{\mu_1 \dots \mu_n}} = 0.$$

Dies seien die Feldgleichungen.

Gesucht sind die den Grössen  $\varphi_{\alpha, 1} \dots \varphi_{\alpha, n}$  kanonisch konjugierten Impulse  $\pi_{\alpha, 1} \dots \pi_{\alpha, n}$  die in der Hamiltonfunktion

$$(3) \quad H = \pi_{\alpha, 1} \dot{\psi}_\alpha + \dots + \pi_{\alpha, n} \dot{\psi}_\alpha - L$$

auftreten. Man eliminiert  $\dot{\psi}_\alpha$  aus  $H$  mit Hilfe der Gleichung

$$(4) \quad \pi_{\alpha, n} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_\alpha}$$

Die gesuchte Hamiltonfunktion muss dann das folgende Gleichungssystem befriedigen:

$$\frac{\delta \bar{H}}{\delta \pi_{\alpha, i}} = \dot{\varphi}_{\alpha, i}; \quad \frac{\delta \bar{H}}{\delta \varphi_{\alpha, i}} = -\dot{\pi}_{\alpha, i}$$

das mit den Gleichungen (2) äquivalent ist. Hier ist

$$\bar{H} = \int H dV \quad (dV = dx_1, dx_2, dx_3)$$

das Symbol  $\delta$  bedeutet üblicherweise die funktionale Ableitung

$$\frac{\delta \bar{H}}{\delta \varphi_{\alpha, i+1}} = \frac{\partial H}{\partial \varphi_{\alpha, i+1}} - \frac{\partial}{\partial x_{k_1}} \frac{\partial H}{\partial (\varphi_{\alpha, i+1})_{k_1}} + \dots + (-1)^{n-i} \frac{\partial^n L}{\partial x_{k_{i+1}} \dots \partial x_{k_n} \partial (\varphi_{\alpha, i+1})_{k_{i+1} \dots k_n}}$$

Dabei muss darauf geachtet werden, dass wegen Gleichung (4)  $H$  schon Funktion der  $\pi_{\alpha, i}$ ,  $\varphi_{\alpha, i}$  und der räumlichen Ableitungen der letzteren ist.

Die Bestimmung der  $\pi_{\alpha, i}$  kann auf folgende Weise geschehen. Es folgt aus den Gleichungen (2) dass wenn  $\bar{L} = \int L dV$  ist, dann

$$(5) \quad \frac{\delta \bar{L}}{\delta \psi_\alpha} = \frac{\delta \bar{L}}{\delta \varphi_{\alpha, 1}} = \frac{\partial}{\partial x_4} \frac{\partial L}{\partial (\dot{\psi}_\alpha)} - 2 \frac{\partial^2}{\partial x_{i_1} \partial x_4} \frac{\partial L}{\partial (\dot{\psi}_\alpha)_{i_1}} - \frac{\partial^2}{\partial x_4^2} \frac{\partial L}{\partial \ddot{\psi}_\alpha} + \dots + (-1)^{n-1} \left\{ \binom{n}{1} \frac{\partial^n L}{\partial x_4 x_{i_2} \dots \partial x_{i_n} \partial (\dot{\psi}_\alpha)_{i_2 \dots i_n}} + \dots \binom{n}{k} \frac{\partial^n L}{\partial x_4^k \partial x_{i_{k+1}} \dots \partial x_{i_n} \partial (\dot{\psi}_\alpha)_{i_{k+1} \dots i_n}} + \dots \frac{\partial^n L}{\partial x_4^n} \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} \right\}$$

Aus der Gleichung (3) bekommt man:

$$(6) \quad \delta H = \sum_k (\pi_{\alpha, k} \delta \psi_\alpha + \psi_{\alpha, k} \delta \pi_{\alpha, k}) + \left( \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} \delta \psi_\alpha + \dots + \frac{\partial L}{\partial (\psi_\alpha)_{i_1 \dots i_n}} \delta (\psi_\alpha)_{i_1 \dots i_n} + \dots + \binom{n}{1} \frac{\partial L}{\partial (\dot{\psi}_\alpha)_{i_2 \dots i_n}} + \dots + \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} \delta \psi_\alpha \right)$$

Weiterhin ergibt sich aus einfacher Koeffizientenvergleichung:

$$\frac{\delta \bar{H}}{\delta \varphi_{\alpha, 1}} = -\frac{\delta \bar{L}}{\delta \psi_\alpha} = -\dot{\pi}_{\alpha, 1}$$

und daraus mit Rücksicht auf Gleichung (5)

$$\pi_{\alpha,1} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_\alpha} - 2 \frac{\partial}{\partial x_{i_1}} \frac{\partial L}{\partial (\dot{\psi}_\alpha)_{i_1}} - \frac{\partial}{\partial x_4} \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_\alpha} + \dots +$$

$$+ (-1)^{n-1} \left\{ \binom{n}{1} \frac{\partial^{n-1}}{\partial x_{i_2} \dots \partial x_{i_n}} \frac{\partial L}{\partial (\dot{\psi}_\alpha)_{i_2 \dots i_n}} + \dots + \frac{\partial^{n-1}}{\partial x_4^{n-1}} \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} \right\}$$

Ähnlicherweise bekommt man auch die Grösse  $\pi_{\alpha,2}$ . Durch Koeffizientenvergleichung ergibt sich aus (6)

$$-\dot{\pi}_{\alpha,2} = \frac{\delta \bar{H}}{\delta \varphi_{\alpha,2}} = \pi_{\alpha,1} - \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_\alpha} + 2 \frac{\partial}{\partial x_{i_1}} \frac{\partial L}{\partial (\dot{\psi}_\alpha)_{i_1}} + \dots +$$

$$+ (-1)^{n-2} \left\{ \binom{n}{1} \frac{\partial^{n-1}}{\partial x_{i_2} \dots \partial x_{i_n}} \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} \right\}$$

und daraus:

$$\pi_{\alpha,2} = \frac{\partial L}{\partial \ddot{\psi}_\alpha} - 3 \frac{\partial}{\partial x_{i_1}} \frac{\partial L}{\partial (\ddot{\psi})_{i_1}} + \dots + (1)^{n-2} \left\{ \binom{n}{2} \frac{\partial^{n-2}}{\partial x_{i_3} \dots \partial x_{i_n}} \frac{\partial L}{\partial (\ddot{\psi}_\alpha)_{i_3 \dots i_n}} + \dots \right\}$$

Ähnlich erhält man weiter:

$$\pi_{\alpha,i} = \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_4} \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} + \dots + (-1)^{n-i} \left\{ \binom{n}{i} \frac{\partial^{n-i}}{\partial x_{k_{i+1}} \dots \partial x_{k_n}} \frac{\partial L}{\partial (\psi_\alpha)_{i_{k+1} \dots i_n}} + \dots \right.$$

$$\left. \dots + \frac{\partial^{n-i}}{(\partial x_4)^{n-i}} \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} \right\}$$

$$\left( \pi_{\alpha,n} = \frac{\partial L}{\partial \psi_\alpha} \right)$$

Aus der Bildung dieser Grössen ist es offenbar, dass die Gleichungen

$$\frac{\delta \bar{H}}{\delta \varphi_{\alpha,i}} = -\dot{\pi}_{\alpha,i}$$

befriedigt werden.

Zuglich bekommt man aus der Gleichung (3)

$$\frac{\delta \bar{H}}{\delta \pi_{\alpha,i}} = \frac{\partial H}{\partial \pi_{\alpha,i}} = \dot{\varphi}_{\alpha,i}$$

Es sei bemerkt, dass diese  $\pi$  Impulsen voneinander nicht unabhängig sind.

Jetzt kann man ganz einfach auf die Quantelung übergehen. Werden die  $\pi_{\alpha,i}$  und  $\varphi_{\alpha,i}$  als Operatoren betrachtet, dann lauten die Vertauschungsrelationen:

Im Falle der Bose-Teilchen:

$$[\pi_{\alpha,i}(r, x_4), \varphi_{\alpha,k}(r', x_4)] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ik} \delta(r - r')$$

wo  $\delta_{ik}$  die Einheitsmatrix,  $\delta(r - r') = \delta(x_1 - x'_1) \delta(x_2 - x'_2) \delta(x_3 - x'_3)$  die bekannte Diracsche Funktion bedeutet.  $[AB] = AB - BA$

Im Falle von Fermi-Teilchen :

$$[\pi_{\alpha,i}(r, x_4), \varphi_{\alpha,k}(r', x_4)]_+ = \frac{\hbar}{i} \delta_{ik} \delta(r - r')$$

wo  $[AB]_+ = AB + BA$

Die Definition der kanonisch konjugierten Grössen stimmt natürlich mit jenen von Chang und de Wet überein. Ebenso die Vertauschungsrelationen. Deshalb weisen wir in Bezug auf die relativistische Invarianz der Vertauschungsrelationen auf die oben zitierte Arbeit von Chang und de Wet hin.

Auch in Bezug auf die Bildung des Energieimpulstensors, Stromvektors etc. kann auf die genannten Arbeiten verwiesen werden.

Es sei endlich bemerkt, das Podolszky (2) und Green (3) in ihrer „Generalized Theory“ die den obigen Definitionen entsprechenden kanonischen Grössen benützen.

Herrn Professor Novobatzky möchte ich für sein Interesse danken.

#### LITERATUR:

1. F. Bopp: Ann. d. Phys. 38, 345, 1940.
2. B. Podolsky: Phys. Rev. 62, 68, 1942.
3. J. Raysky: Acta Phys. Pol. 9, 87, 1948.
4. M. Born, K. C. Cheng, H. S. Green: Nature 164, 281, 1949.
5. A. S. Green: Phys. Rev. 73, 26, 1948. 75, 1926, 1949.
6. T. S. Chang: Proc. Camb. Phil. Soc. 42, 132, 1946. 43, 196, 1947.
7. J. S. de Wet: Proc. Camb. Phil. Soc. 44, 526, 1948. Proc. Roy. Soc, 195, 365, 1948.
8. P. Weiss: Proc. Roy. Soc. 169, 102, 1938.
9. Ostrogradski: Mem. de l'Acad. de St.- Pet. Bd 6, S. 385, 1850.

# ON ELECTROMAGNETIC- AND DE BROGLIE WAVES

BY A. KOMJATHY, BUDAPEST.

(Received Oct. 10, 1949.)

It has among other results been shown in this paper that the electromagnetic waves are a special case of De Broglie waves characterized by the connected relations  $v \rightarrow c, m_0 \rightarrow 0, v$  resp.  $m_0$  being the velocity resp. rest-mass of the particle belonging to the wave. The wave itself is unequivocally determined by one of the three conditions  $u = k, u^* = k, u = u^*, u$  resp.  $u^*$  being its phase-resp. group-speed, each leading to the common relation  $u = u^* = c$ . In other words there exist no De Broglie waves apart from the electromagnetic ones having constant phase-resp. group-speed, or allowing the equality of them.

It has been deduced in a previous paper of the author<sup>1</sup> the well known formula

$$(1) \quad \lambda = \frac{h(1 - v^2/c^2)^{1/2}}{m_0 v}$$

where  $\lambda$  is the wave length of the De Broglie wave belonging to the material particle having the rest-mass  $m_0$  and moving with the velocity  $v$ .

From (1) we get immediately

$$(2) \quad v = \frac{hc}{(m_0^2 c^2 \lambda^2 + h^2)^{1/2}}$$

The proof was performed on the ground of the following three assumptions

- a)  $m_0 \neq 0$
- b) the exigencies of the special relativity theory are fulfilled
- c) the De Broglie wave of the particle satisfies the usual wave equation of Optics.

It wasn't necessary to assume neither the validity of the relation  $E = \frac{m_0 c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} = h \nu$ , nor suppose the velocity  $v$  of the particle to be equal to the group-speed  $u^*$  of the De Broglie wave.

It is well known the defining equation of the group-speed  $u^*$  to be as follows

$$(3) \quad u - \lambda \frac{du}{d\lambda} = u^*$$

$u$  being the phase-speed,  $\lambda$  the wave length.

<sup>1</sup> Hung. Acta Phys. Vol. I. No 3. 1948.

With regard to (1), (3) is easily transformed into the following equation

$$(4) \quad u + v(1 - v^2/c^2)u' = u^*$$

in which  $u$  resp.  $u^*$  have now to be regarded as functions of  $v$ .

Our first task is to establish the appropriate boundary condition of (4). For this purpose one has to take into account, that  $u$  is the phase-speed of a material particle having the rest-mass  $m_0$ , moving with the velocity  $v$ . Supposing  $v \rightarrow c$ , we get from (2),  $m_0 \rightarrow 0$ , while the wave length is determined as the limit of the expression  $\lambda = \frac{h(1 - v^2/c^2)^{1/2}}{m_0 v}$ , when simultaneously  $v \rightarrow c$  and  $m_0 \rightarrow 0$ .

Regarding this assertion, we should like to emphasize that (1) and (2) had been deduced assuming  $v < c$  and  $m_0 > 0$ , whereas it is undoubtedly true that to every such value of  $v$  resp.  $m_0$  belongs a well determined wave length. Applying the principle of continuity we have therefore the right to suppose the existence of a well determined wave length as limit of (1) when simultaneously  $v \rightarrow c$ ,  $m_0 \rightarrow 0$ , all the more because the existence of electromagnetic waves is undeniable fact.

Considering that the particle for which  $m_0 = 0$  and  $v = c$  is the photon and the De Broglie wave belonging to it is therefore the usual electromagnetic wave whose phase-speed is  $c$ , we get for (4) the following boundary condition

$$u(v) \rightarrow c, \quad \text{when } v \rightarrow c.$$

Integrating (4) we obtain the following formula:

$$(5) \quad \frac{A(v)}{A(v_0)} u(v) = u(v_0) + \frac{1}{A(v_0)} \int_{v_0}^v u_*(v) dv$$

in which  $A(v) = \frac{v}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}$ , while  $v$  and  $v_0$  varying independently are submitted to the condition  $0 < v \leq c$ .

Taking into account the relation among phase-speed, wave length and frequency  $u = \lambda \nu$  we can with the help of (4) and (1) deduce a new and interesting equation. Differentiating the above relation with respect to  $v$  and substituting the value of  $u$  resp.  $u'$  in (4), we get namely

$$(6) \quad h(\nu - \nu_0) = m_0 \int_{v_0}^v \frac{u^*(v) dv}{(1 - v^2/c^2)^{3/2}}$$

Let us now suppose the validity of the relation

$$E = \frac{m_0 c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} = h\nu.$$

In this case we get with the help of (1) and considering the relation  $u = \lambda \nu$



$$u = \frac{c^2}{v}$$

from which it follows with regard to (4)  $u^* = v$ .

On the other hand, putting in (6)  $u^* = v$ , we obtain

$$(7) \quad E = \frac{m_0 c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} = h \nu$$

i. e. either of the relations  $h \nu = \frac{m_0 c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}$  resp.  $u^* = v$  is a consequence of the other.

Let us now put in (6)  $u^* = k v$ ,  $k \neq 1$  being an arbitrary parameter. We get

$$h \nu = k E = k \frac{m_0 c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}$$

It is natural to raise the question why do we regard equation (7) as physically correct and not equation (8) containing the parameter  $k$ ?

Putting in (4)  $u^* = k v$ , its solution will be

$$(9) \quad u(v) = \frac{k c^2}{v}$$

According, however, to our boundary condition  $u(v) \rightarrow c$ , when  $v \rightarrow c$ , which involves on the ground of (9)  $k=1$ , i. e. equation (7) is to be regarded as physically correct, because the velocity of light is  $c$ .

Let us now return to our equation (5) in which we put  $u^* = k$ ,  $k$  being a constant.

We obtain the following relation

$$(10) \quad \frac{u(v) - k}{A(v_0)} = \frac{u(v_0) - k}{A(v)}$$

Our aim is the determination of  $k$ .

First let us take into account that  $\frac{1}{A(v_0)}$  is bounded and  $\neq 0$  when  $v_0$  is submitted to the condition  $c - \varepsilon \leq v_0 \leq c - \delta$ ,  $\varepsilon$  and  $\delta$  being fix satisfying the relation  $c > \varepsilon > \delta > 0$ . Moreover as a consequence of our boundary condition  $u(v_0) = k$ , where  $u(v_0)$  is to be regarded as continuous function of  $v_0$ , is bounded for the same values of  $v_0$  supposing  $\varepsilon$  and  $\delta$  to be sufficiently small.

If under such conditions  $v \rightarrow c$ , then at the same time  $\frac{1}{A(v)} \rightarrow 0$ , involving with regard to (10), that

$$u(v) - k \rightarrow 0, \text{ when } v \rightarrow c.$$

According, however, to our boundary condition  $u(v) \rightarrow c$ , when  $v \rightarrow c$ , from which it follows  $u^* = k = c$ , i. e. if the group-speed of the De Broglie wave belonging to a particle is constant, the value of this constant is necessarily  $c$ .

Putting in (6)  $u^* = c$  we obtain the following relation:

$$(11) \quad \frac{h\nu}{cv} = \frac{m_0}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}$$

We assert this formula having physical meaning under conditions examined by us only in the case, when  $v \rightarrow c$ , which involves with regard to (2)  $m_0 \rightarrow 0$ .

The supposition  $u^* = c$  means namely that the wave belonging to the particle moving with *uniform* velocity  $v$  is transporting energy, whose speed of propagation is  $c$ , i. e. it is of electromagnetic origin.

According, however, to classical electrodynamics does a particle moving with velocity  $v < c$  radiate electromagnetic energy only in the case, when its movement is accelerated.

There is only one well known case in physics when a particle though moving with uniform velocity the wave belonging to it transports notwithstanding electromagnetic energy, that of the photon.

In this case we have to put  $v = c$ , which involves according to (2)  $m_0 = 0$ .

Writing in (11)  $v = c$ , we get the following relation:

$$\frac{h\nu}{c^2} = m$$

$m$  being the mass of the photon defined by

$$m = \lim \frac{m_0}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}$$

when simultaneously  $v \rightarrow c$ ,  $m_0 \rightarrow 0$ .

Putting in (4)  $v = c$ , we obtain with regard to the relation  $u^* = c$ , also  $u = c$ .

Let us now take  $u = k$ ,  $k$  being a constant. We get from (4)  $u^* = k$ , involving, as we have seen  $u^* = c$ , and all the consequences proved above.

On the other hand if we put  $u = u^*$ , there are according to (4) two possibilities. Either we have  $v = c$ , involving  $m_0 = 0$ , this being the case of the photon, or we must suppose  $u' = 0$  from which it follows  $u = u^* = k$ , involving, as it has been shown, the relation  $u = u^* = c$ .

# ÜBER DEM SPIN DES PHOTONS.

von G. MARX

Institut für theoretische Physik der Universität Budapest.

Die in Feldstärken angeschriebenen Maxwell'schen Gleichungen werden nach derselben Methode behandelt, die im Falle der bekannten Korpuskel-Gleichungen üblich ist. Die Verwendung nichtquadratischer Matrizen bietet einen neuen möglichen Typ des quantenmechanischen Linearisationsprozesses. Es wird der Spinoperator des Photons bestimmt und der Wegfall der Spineinstellung mit dem Wert 0 erklärt.

Da das Plancksche Strahlungsgesetz die Energieverteilung des elektromagnetischen Feldes richtig wiedergibt, gehorchen die Photonen der Bose-Einsteinschen Statistik. Andererseits ist es aus der Quantenstatistik ebenfalls bekannt, dass die Quantenzustände der Photonen verdoppelt sind. Die Verdoppelung der Elektronenzustände erklärt man aus den zwei Einstellungsmöglichkeiten des Elektronenspins. Dieser Analogie gemäss kann man sagen, dass die zwei Einstellungen des Photonenspins die Verdoppelung der Photonenzustände erklären. Deshalb ist anzunehmen, dass die Photonen den Spinwert  $\hbar$  haben, aber dieser sich nur mit Werten  $+\hbar$  und  $-\hbar$  einstellen kann. Die dritte Spineinstellung 0 fehlt. Diese merkwürdige Tatsache wurde durch die zweite Quantelung des elektromagnetischen Feldes recht kompliziert<sup>1</sup> erklärt. Unser Ziel ist, die Frage ohne die Verwendung der zweiten Quantelung zu behandeln. Wir betrachten die Maxwell'schen Gleichungen als Zustandsgleichung eines Photons. Wir werden den Spinoperator des Photons bestimmen und das die einzelnen Spineinstellungen darstellende elektromagnetische Feld erörtern.

Da der Hamilton-Operator der Maxwell'schen Gleichungen unbekannt ist, ist das Verfahren zur Bestimmung des Spins auf Grund der Erhaltung des Impulsmoments nicht brauchbar. Deshalb definieren wir den Spin nach H. Weyl<sup>2</sup> durch die infinitesimalen Operatoren der räumlichen Drehungen. Wenn die Zustandsfunktion  $\psi$  nach einer Drehung des Koordinatensystems um den Winkel  $\alpha_k$  um die Achse  $x^k$  in  $\psi'(\alpha)$  übergeht, ist die Definition des infinitesimalen Drehungsoperator:

$$(1) \quad I_k \psi = \left( \frac{\partial \psi'}{\partial \alpha_k} \right)_{\alpha=0}$$

<sup>1</sup> G. Wentzel: Quantum Theory of Fields (1949) S. 124.

<sup>2</sup> H. Weyl: Gruppentheorie und Quantummechanik (1928) S. 157.

Diese Operatoren haben folgende Vertauschungs-Relationen<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} I_2 I_3 - I_3 I_2 &= -I_1 \\ I_3 I_1 - I_1 I_3 &= -I_2 \\ I_1 I_2 - I_2 I_1 &= -I_3 \end{aligned}$$

Wenn das Impulsmoment durch die Gleichung

$$(2) \quad M_k = \frac{\hbar}{i} I_k$$

definiert wird, genügen die Operatoren  $M_k$  den bekannten Vertauschungs-Relationen des Impulsmoments. Wenn man die Zustandfunktion  $\psi$  reell annimmt, wird der Operator  $I_k$  reell, also  $M_k$  infolge des Faktors  $\frac{\hbar}{i}$  rein imaginär. Das Impulsmoment hat dennoch infolge der Hermitizität reelle Eigenwerte. Aber man stösst auf Schwierigkeiten, wenn die Zustandsfunktion des Eigenwertes  $\lambda$  zu bestimmen ist. Die rechte Seite der Eigenwert-Gleichung

$$M_k \psi = \lambda \psi$$

ist reell, die linke Seite ist imaginär. Man sieht daraus, dass die Eigenzustände des Impulsmoments nur durch komplexe Zustandsfunktionen beschreibbar sind.

Die mit den Potentialen angeschriebenen Maxwell'schen Gleichungen haben im Vakuum folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} \square \varphi_k &= 0 \\ \partial_k \varphi_k &= 0 \end{aligned}$$

Die lineare Form dieser Wellengleichung ist bekannt. Wir definieren die Feldstärken als Rotation des Vektorpotentials  $\varphi_k$

$$F_{ik} = \partial_i \varphi_k - \partial_k \varphi_i$$

Diese Feldstärken genügen schon linearen Gleichungen, aber die sechs Feldstärken-Komponenten sind als Komponenten einer Zustandsfunktion unbrauchbar. Sie sind nämlich reell (und rein imaginär), demnach sind die Eigenfunktionen des Spins durch sie nicht bestimmbar. Deshalb definieren wir eine komplexe Zustandsfunktion folgendermassen:

$$(3) \quad \begin{aligned} \sqrt{8\pi} \psi_1 &= F_{23} - F_{14} = \mathfrak{H}_x + i\mathfrak{E}_x \\ \sqrt{8\pi} \psi_2 &= F_{31} - F_{24} = \mathfrak{H}_y + i\mathfrak{E}_y \\ \sqrt{8\pi} \psi_3 &= F_{12} - F_{34} = \mathfrak{H}_z + i\mathfrak{E}_z \end{aligned}$$

Hier bedeuten  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  die elektrischen und magnetischen Feldstärken. (Es ist bekannt<sup>4</sup>, dass diese Ausdrücke die drei unabhängigen Komponenten eines selbstdualen antisymmetrischen Tensors

<sup>3</sup> Van der Waerden: Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik.

<sup>4</sup> O. Laporte — G. E. Uhlenbeck, The Physical Review XXXVII, (1931) S. 1389.

zweiter Ordnung bilden.) Die reellen und imaginären Teile der vier Gleichungen

$$(4) \quad \begin{aligned} \partial_4 \psi - \text{rot } \psi &= 0 \\ \text{div } \psi &= 0 \end{aligned}$$

geben nach (3) eben die acht wohlbekanntenen Maxwell'schen Gleichungen.

Der einfachen Schreibart halber führen wir Matrizen ein. Die Matrizen

$$\eta_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \eta_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \eta_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \eta_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

haben folgende Vertauschungs-Relationen:

$$(5) \quad \eta_i^* \eta_k + \eta_k^* \eta_i = 2 \delta_{ik}$$

Die sich aus diesen ergebenden Matrizen

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tau_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

sind die infinitesimalen Drehungsoperatoren des dreidimensionalen Vektorraumes<sup>5</sup>. Ihre Vertauschungs-Relationen sind

$$\begin{aligned} \tau_2 \tau_3 - \tau_3 \tau_2 &= -\tau_1 \\ \tau_3 \tau_1 - \tau_1 \tau_3 &= -\tau_2 \\ \tau_1 \tau_2 - \tau_2 \tau_1 &= -\tau_3 \\ \tau_4 \tau_k - \tau_k \tau_4 &= \tau_k \end{aligned}$$

Es ist bemerkenswert, dass man das vektorielle Produkt mit den  $\tau^k$  gemäss

$$(\mathfrak{a} \times \mathfrak{b})_k = \mathfrak{a}^* \tau_k \mathfrak{b}$$

bilden kann. Der Zusammenhang der Matrizen  $\eta_k$  und  $\tau_k$  ist folgender:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \eta_2^* \eta_3 = -\eta_3^* \eta_2 = -\eta_1^* \eta_4 = \eta_4^* \eta_1 \\ \tau_2 &= \eta_3^* \eta_1 = -\eta_1^* \eta_3 = -\eta_2^* \eta_4 = \eta_4^* \eta_2 \\ \tau_3 &= \eta_1^* \eta_2 = -\eta_2^* \eta_1 = -\eta_3^* \eta_4 = \eta_4^* \eta_3 \\ \tau_4 &= \eta_1^* \eta_1 = \eta_2^* \eta_2 = \eta_3^* \eta_3 = \eta_4^* \eta_4 \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Matrizen kann man die Gleichungen (4) kurz

$$(6) \quad \eta_k \partial_k \psi = 0$$

schreiben. Die adjungierte Gleichung

$$(7) \quad \partial_4 \psi^* \eta_k^* = 0$$

bekommt man aus (6) durch Spiegelung des Koordinatensystems. Wenn man (6) mit  $\psi^*$  links und (7) mit  $\psi$  rechts multipliziert, bekommt nach Subtraktion die folgende Gleichung:

$$(8) \quad \partial_k (\psi^* \tau_k \psi) = 0$$

<sup>5</sup> H. Weyl, loc. cit. S. 146.

Auf Grund dieser Kontinuitätsgleichung kann man den Stromvektor

$$s_k = -\psi^* \tau_k \psi$$

definieren<sup>6</sup>. Die ersten drei Komponenten von  $s_k$  sind nach (3)

$$\vec{s} = \frac{i}{4\pi} \mathcal{E} \times \mathcal{H}$$

die Komponenten des Poyntingschen Energie-Stromvektors mit dem Faktor  $\frac{i}{c}$ , und die vierte Komponente von  $s_k$  ist

$$s_4 = -\psi^* \psi = -\frac{1}{8\pi} (\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2),$$

also die elektromagnetische Energiedichte des Feldes mit negativem Vorzeichen. (Man sieht, dass  $\psi^* \psi$  im Falle monochromatischer Wellen der Wahrscheinlichkeitsdichte der Photonen proportional ist.) Die Gleichung (8) drückt die Erhaltung der Feldenergie aus.

Die Komponenten unserer Zustandfunktion haben konkrete physikalische Bedeutung: sie sind die elektromagnetischen Feldstärken, infolgedessen sind sie nicht eichinvariant erster Art. Man kann deshalb keinen elektrischen Stromvektor definieren, wie es sonst bei komplexen Zustandfunktionen üblich ist. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, dass die Photonen keine Ladung haben.

Wenn man die Gleichung (6) links mit dem Operator

$$\eta_r^* \partial_r$$

multipliziert, bekommt man die Gleichung

$$\square \psi = 0$$

Die einzelnen Komponenten der Zustandfunktion (3) genügen also der Schrödinger-Gordonschen Wellengleichung mit Ruhmasse Null. Man folgert also aus den Maxwell'schen Gleichungen, dass die Photonen keine Ruhmasse haben.

Wenn man die Gleichung (6) von links mit der Matrix

$$\hbar c \eta_4^*$$

multipliziert, bekommt man auf formalem Wege die dynamische Gleichung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + H \psi = 0$$

Diese Gleichung ist nur im Falle eines periodischen Wellenfeldes mit den Maxwell'schen Gleichungen äquivalent, weil sie nur die drei ersten Gleichungen von (6) enthält. (Ähnlich der Kemmerschen Gleichungen<sup>7</sup>.) Der so auftretende Hamilton-Operator  $H$  hat wahr-

<sup>6</sup> Ähnliches Verfahren mit modifizierten Gleichungen bei G. Rumer, Zeitschrift für Physik LXV. (1930) S. 250.

<sup>7</sup> N. Kemmer, Proc. Roy. Soc. A — CLXXIII. (1939) S. 111, und Harish-Chandra, Proc. Roy. Soc. A — CLXXXVI. (1946) S. 522.

scheinlich keine physikalische Bedeutung, weil er nicht positiv-definit ist, wie das auch bei den anderen relativistischen Gleichungen der Fall ist. (Die Eigenwerte von  $H$  sind in statischem Feld gleich Null, im Falle links zirkular polarisierter ebener Wellen  $+h\nu$  im Falle rechts zirkularer Polarisation  $-h\nu$  Der aus der Vertauschungs-Relation der Koordinate  $x_k$  und des Operators  $H$  gebildete Geschwindigkeitsoperator hat folgende Eigenwerte: in statischem Feld Null, im Falle ebener Wellen  $+c$  oder  $-c$ , gemäss der Fortpflanzungsrichtung.)

Nach den formalen Betrachtungen wollen wir den Spinoperator mit Hilfe des Transformationscharakters von  $\psi$  bestimmen. Wenn man das Koordinatensystem einer infinitesimalen Lorentz-Transformation unterwirft:

$$\begin{aligned}x_k &= (\delta_{ki} - \varepsilon_{ki}) x'_i \\ \varepsilon_{ki} &= -\varepsilon_{ik} \ll 1\end{aligned}$$

ändern sich die partiellen Differentialoperatoren folgendermassen:

$$\partial_k = (\delta_{ki} - \varepsilon_{ki}) \partial'_i$$

Dann hat Gleichung (6) in den neuen Koordinaten folgende Gestalt:

$$(9) \quad \eta_k (\delta_{ki} - \varepsilon_{ki}) \partial'_i \psi(x') = 0$$

Die hier auftretenden veränderten Matrizen können geschrieben werden

$$(10) \quad \eta_k (\delta_{ki} - \varepsilon_{ki}) = (1 \pm \frac{1}{2} \varepsilon_{rs} \omega_{rs}) \eta_i + \frac{1}{2} \varepsilon_{rs} \eta_r^* \eta_s$$

Die einzigen nichtverschwindenden Elemente der quadratischen Vierermatrizen  $\omega_{rs}$  sind

$$(\omega_{rs})_{rs} = -(\omega_{rs})_{sr} = -1$$

(In der Gleichung (10) ist das untere Vorzeichen zu gebrauchen, wenn  $r$  oder  $s = 4$  ist, sonst das obere.) Man setze (10) in die Gleichung (9) ein und multipliziere den ganzen Ausdruck links mit dem inversen Operator

$$1 \mp \varepsilon_{rs} \omega_{rs}$$

dann folgt

$$\eta_i \partial'_i \psi' = 0$$

wo

$$(11) \quad \psi' = (1 + \frac{1}{2} \varepsilon_{rs} \eta_r^* \eta_s) \psi(x')$$

ist. Wir haben damit die Lorentz-Invarianz der Gleichung (6) bewiesen und zugleich den Transformationscharakter von  $\psi$  bestimmt. Der weitere Zweck ist durch räumliche Drehungen den Spinoperator zu bestimmen. In diesem Falle ist

$$\begin{aligned}\varepsilon_{23} &= -\varepsilon_{32} = \alpha_1 & \varepsilon_{12} &= -\varepsilon_{21} = \alpha_3 \\ \varepsilon_{31} &= -\varepsilon_{13} = \alpha_2 & \varepsilon_{k4} &= -\varepsilon_{4k} = 0\end{aligned}$$

also bleibt aus (11):

$$\psi' = \left(1 + \sum_1^3 \alpha_k \tau_k\right) \psi(x')$$

Jetzt kann man die infinitesimalen Drehungsoperatoren nach (1) und 'daraus das Impulsmoment nach (2) bilden. Man bekommt schliesslich

$$(12) \quad M_k = (\vec{x} \times \vec{p})_k + \frac{\hbar}{i} \tau_k$$

(Dieser Operator ist mit dem Operator  $H$  vertauschbar, also wird das Gesetz der Erhaltung des Impulsmoments formal erfüllt.) In dem Ausdruck (12) ist die neben dem gewöhnlichen Bahn-Impulsmoment auftretende Matrix der Spinoperator:

$$(13) \quad S_k = \frac{\hbar}{i} \tau_k$$

Dieser Operator hat die einfachen Eigenwerte  $\hbar, 0, -\hbar$ , also ist das Photon ein Teilchen mit dem Spin  $\hbar$ , es gehorcht der Bose-Einsteinschen Statistik, in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Wir wollen die Eigenzustände der einzelnen Spineinstellungen prüfen. Aus der Eigenwertgleichung des Eigenwertes 0

$$S_3 \psi^0 = 0 \cdot \psi^0$$

bekommt man die Eigenfunktion

$$\psi^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ u \end{pmatrix}$$

Wenn man  $\psi^0$  in die Gleichung (6) setzt, bekommt man

$$\partial_k u = 0 \quad (k = 1, 2, 3, 4)$$

also ist die Funktion  $u$  in Raum und Zeit konstant. Man sieht daraus, dass der Zustand der Spineinstellung 0 ein homogenes statisches elektromagnetisches Feld ist.

Die Eigenwertgleichungen der Eigenwerte  $\pm \hbar$  sind

$$S_3 \psi = \pm \hbar \psi$$

daraus bekommt man die Eigenfunktionen

$$\psi = \begin{pmatrix} v \\ \pm i v \\ 0 \end{pmatrix}$$

Man setze sie in die Gleichung (6):

$$\partial_1 v \pm i \partial_2 v = 0$$

$$\partial_4 v \pm i \partial_3 v = 0$$

Die Lösung ist:

$$v = v(x_1 \pm i x_2, x_4 \pm i x_3)$$



also

$$\begin{aligned}\psi_1^+ &= i \psi_2^+ = f \left( x_1 + ix_2, t + \frac{x_3}{c} \right) & \psi_3^+ &= 0 \\ \psi_1^- &= -i \psi_2^- = g \left( x_1 - ix_2, t - \frac{x_3}{c} \right) & \psi_3^- &= 0\end{aligned}$$

Die Eigenzustände der Spinwerte  $+\hbar$  und  $-\hbar$  sind transversale ebene Wellen und der Spin stellt sich immer der Fortpflanzungsrichtung parallel, wie bei den Elektronen<sup>8</sup>. Die zweite Quantelung des elektromagnetischen Feldes ergibt dasselbe Resultat<sup>1</sup>.

Das Problem des Spins  $\hbar$  und der zwei Einstellungsmöglichkeiten erscheint dadurch gelöst, dass die dritte Einstellung mit dem Spinwert 0 von dem homogenen statischen Feld verwirklicht wird, dieses Feld aber keinen korpuskularen Charakter hat.

Man kann die Feldfunktion des Spins auch aus dem kanonischen symmetrialisierten Energieimpuls-Tensor bilden. Dieses Verfahren bietet eine neue Möglichkeit zur Bestimmung der Spinmatrix der ersten Quantelung. Man kann nämlich auf Grund des Belinfanteschen Symmetrisationsverfahren<sup>9</sup> leicht zeigen, dass die Feldfunktion des Spins  $\mathcal{S}_k$  und die Spinmatrix  $S_k$  in folgendem Zusammenhang stehen:

$$(14) \quad \mathcal{S}_k = -\frac{i}{\hbar} \int \pi S_k \psi dx_1 dx_2 dx_3$$

Nach G. Wentzel<sup>1</sup> ist in dem Photonenfeld

$$(15) \quad \mathcal{S}_3 = -\int (\pi_1 \varphi_2 - \pi_2 \varphi_1) dx_1 dx_2 dx_3 = -\int \pi \tau_3 \varphi dx_1 dx_2 dx_3$$

(Hier sind die  $\varphi_k$  die drei unabhängigen Vektorpotentiale und die  $\pi_k$  die kanonisch-konjugierten Funktionen.) Aus dem Vergleich von (14) und (15) bekommt man

$$S_3 = \frac{\hbar}{i} \tau_3$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (13), die aus dem Transformationscharakter gewonnen wurde. Dadurch werden die früheren Ergebnisse bestätigt.

Zum Schlusse möchte ich Dr. G. Szamosi für seine Bemerkungen, Ratschläge und förderliche Kritik meinen Dank aussprechen.

Budapest, 1 Oktober 1949.

<sup>8</sup> A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien II. (1939) S. 332.

<sup>9</sup> Belinfante, Physica VI. (1939) S. 887.

# THE PROBABILITY DISTRIBUTION OF THE NUMBER OF SECONDARY ELECTRONS.

BY P. S. FARAGÓ, and L. TAKÁCS.

## 1. §. Introduction.

The secondary electron emission of a material is usually characterized by its secondary electron emission efficiency  $\delta$ . This quantity gives the average number of secondary electrons released by one primary electron:  $\delta = \sum_{n=0}^{\infty} np_n$  where  $p_n$  is the probability of the release of  $n$  secondary electrons by one primary electron. The quantity  $\delta$  is usually determined by measuring the primary and secondary current macroscopically<sup>1</sup>. If the number of incident electrons per sec. is  $N$  and  $n_s$  of them release  $s$  secondaries, then the primary current is:  $i_p = eN$  and the secondary current is:  $i_s = e \sum sn_s$ , i. e.

$$\delta = \sum sp_s = \frac{\sum sn_s}{N} = \frac{i_s}{i_p}.$$

However, the probability distribution  $p_n$  of the number of secondary electrons released by a single primary electron has not been determined so far. Only some estimates were made on the basis of the shot noise of secondary emission<sup>2</sup>.

In course of private discussions in 1941 Z. Bay pointed out the usefulness of electron multiplier tubes for this purpose. As known<sup>3</sup>, if the current emitted by the cathode of a multiplier tube is decreased and the plate current is observed on an oscilloscope, the continuous plate current will at a time change into discrete pulses. Each pulse is caused by a single electron emitted by the cathode. The amplitudes of the pulses are proportional to the number of electrons produced in the last multiplying stage, and are fluctuating statistically corresponding to the fluctuation of the number of secondary electrons released by individual primary ones. If one and the same multiplier tube is operated once with  $k$  stages and than with  $k-1$  stages, and the frequency distribution of pulse amplitudes in the two cases is compared, the probability distribution of the number

<sup>1</sup> See e. g. H. Bruining: Die Sekundärelektronen—Emission. Springer, Berlin, 1942.

<sup>2</sup> Bruining: 1. c. pp. 72—74.

<sup>3</sup> Z. Bay: Zs. f. Phys. 117, 227, 1941.

of secondary electrons released by one single electron from a secondary emitting surface can be determined. This can be done by a method proposed by Z. Bay and G. Papp<sup>4</sup> and by one suggested by G. Grünwald.

Independently of the work of G. Grünwald, A. Makai obtained the same results and it has been developed to a more suitable form for the evaluation of experimental data. In what follows some principle considerations are given, the results of experimental investigations will be published at a later date.

2. §. *Relation between the generating functions of observed pulse amplitude distributions.*

It may happen that an electron emitted by the cathode will have no descendants in the  $k$ -th stage. This is the case if either it had no descendants already in the  $(k-1)$ -th stage, or none of its descendants present in stage  $(k-1)$  releases any secondaries from dynode  $k$ . Thus the probability that an electron emitted by the cathode has no descendants in stage  $k$  is:

$$(1) \quad w_k(0) = w_{k-1}(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{k-1}(\nu) p_0^{\nu}$$

$p_0$  being the probability that one incident electron releases no secondaries from a multiplying dynode.

For the production of  $n$  secondary electrons in  $k$  stages at least one electron must incide on dynode  $k$  from stage  $(k-1)$  if the number of electrons emitted by dynode  $(k-1)$  is  $\nu$ , the probability that they will produce  $n$  secondaries in the next stage is

$$(2) \quad w_k(n) = \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{k-1}(\nu) \sum_{\substack{\Sigma \mu_i = n \\ n \neq 0}} p_{\mu_1} \cdot p_{\mu_2} \cdots p_{\mu_{\nu}}$$

where  $p_{\mu_i}$  is the probability that one incident electron releases in one stage  $\mu_i$  secondary ones.

Introducing the generating functions:

$$(3) \quad g_k(t) = \sum_{n=0}^{\infty} w_k(n) t^n \quad \text{and} \quad g(t) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n t^n$$

we find

$$\begin{aligned} g_k(t) &= w_k(0) + \sum_{n=1}^{\infty} w_k(n) t^n = w_{k-1}(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{k-1}(\nu) p_0^{\nu} + \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{k-1}(\nu) \sum_{\substack{\Sigma \mu_i = n \\ \Sigma p_{\mu_i} = n}} p_{\mu_1} p_{\mu_2} \cdots p_{\mu_{\nu}} t^n = \\ &= w_{k-1}(0) + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{k-1}(\nu) \sum_{\Sigma \mu_i = n} p_{\mu_1} t^{\mu_1} \cdot p_{\mu_2} t^{\mu_2} \cdots p_{\mu_{\nu}} t^{\mu_{\nu}} = \end{aligned}$$

<sup>4</sup> Unpublished.

$$\begin{aligned}
&= w_{k-1}(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{k-1}(\nu) \sum_{\mu_1=0}^{\infty} p_{\mu_1} t^{\mu_1} \cdot \sum_{\mu_2=0}^{\infty} p_{\mu_2} t^{\mu_2} \dots \sum_{\mu_{\nu}=0}^{\infty} p_{\mu_{\nu}} t^{\mu_{\nu}} = \\
&= w_{k-1}(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{k-1}(\nu) [g(t)]^{\nu} = \sum_{\nu=0}^{\infty} w_{k-1}(\nu) [g(t)]^{\nu} = g_{k-1}[g(t)].
\end{aligned}$$

From this recursion formula it follows that

$$(4) \quad g_k(t) = g[g_{k-1}(t)].$$

Equ.(4) suggests already a way for the determination of the probability distribution,  $p_n$  wanted. The probability distributions  $w_{k-1}(n)$  and  $w_k(n)$  are given experimentally by the frequency distributions of pulse amplitudes of a multiplier operated with  $(k-1)$  and than with  $k$  stages resp. From this the generating functions  $g_{k-1}(t)$  and  $g_k(t)$  are derived and the functional relation (4) is determined. Let this relation be  $g = g(\xi)$ , than the probabilities are given by the coefficients of the power series expansion of  $g(\xi)$  at  $\xi=0$ : )

$$p_n = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n g}{d\xi^n} \right|_{\xi=0}.$$

3. §. *The determination of the probability distribution  $p_n$  by the method of binomial moments.*

Equ. (3) permits to follow also an other way in computing the probabilities  $p_n$  which seems more practicable. As a matter of fact this method results quantities most closely related to the probabilities, namely their binomial moments. The binomial momentum of the order  $s$  of the probability distribution  $p_n$  is defined as follows:

$$(5) \quad B_s = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n}{s} p_n$$

With a knowledge of the binomial moments the probability  $p^n$  can be calculated, the precision of the results depends on the number of moments given. If the first  $s$  moments are given the calculation of the probabilities runs as follows: A function  $p^n$  typical of the distribution expected is chosen containing  $s$  arbitrary parameters. The parameters are then determined from the condition that the first  $s$  moments of the function  $p_n$  should be equal to the corresponding moments of the experimentally obtained distributions.

Thus our problem became the determination of the moments defined by (5).

The moments  $B_s^{(k)} = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n}{s} w_k(n)$  and  $B_s^{(k-1)}$  defined analogously can be easily evaluated from the distributions  $w_k$  and  $w_{k-1}$  resp., obtained experimentally by the summation method of Hardy<sup>5</sup>.

It can be shown easily<sup>5</sup> that the generating functions are related to the binomial moments by the following equations:

<sup>5</sup> Ch. Jordan: Calculus of Finite Differences, Budapest, 1939, pp. 424., 460.

$$(5) \quad \left. \begin{aligned} B_s^{(k)} &= \frac{1}{s!} \left[ \frac{d^s}{dt^s} g_k(t) \right]_{t=1} \\ B_s^{(k-1)} &= \frac{1}{s!} \left[ \frac{d^s}{dt^s} g_{k-1}(t) \right]_{t=1} \\ B_s &= \frac{1}{s!} \left[ \frac{d^s}{dt^s} g(t) \right]_{t=1} \end{aligned} \right\}$$

For sake of simplicity be  $y = g_{k-1}(t)$ , then by equ (4):  $g_k(t) = g(y)$ .  
By successive differentiation we obtain:

$$\begin{aligned} \frac{dg_k}{dt} &= \frac{dg}{dy} \frac{dy}{dt} \\ \frac{d^2g_k}{dt^2} &= \frac{d^2g}{dy^2} \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \frac{dg}{dy} \frac{d^2y}{dt^2} \\ \frac{d^3g_k}{dt^3} &= \frac{d^3g}{dy^3} \left(\frac{dy}{dt}\right)^3 + 3 \frac{d^2g}{dy^2} \left(\frac{dy}{dt}\right) \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dg}{dy} \frac{d^3y}{dt^3}, \text{ etc.} \end{aligned}$$

It follows from equ. (3) that  $g_k(1) = g_{k-1}(1) = g(1) = 1$  and from (5)

$$(6) \quad \left. \begin{aligned} B_0^{(k)} &= B_0^{(k-1)} B_0 = 1 \\ B_1^{(k)} &= B_1^{(k-1)} B_1 \\ B_2^{(k)} &= B_2^{(k-1)} (B_1^{(k-1)})^2 + B_1 B_2^{(k-1)} \\ B_3^{(k)} &= B_3^{(k-1)} (B_1^{(k-1)})^3 + 2B_2 B_1^{(k-1)} + B_1 B_3^{(k-1)} \text{ etc.} \end{aligned} \right\}$$

By solving these equations the binomial moments  $B_s$  ( $s = 0, 1, 2 \dots$ ) can be obtained. In the above considerations it was silently supposed that the distributions  $w_k(n)$  and  $w_{k-1}(n)$  are given for every  $n$ , and so the moments can be evaluated exactly. In reality, however, there is a lower limit  $\lambda$  of the number of electrons. If in the last stage the number of the descendents of a single electron emitted by the cathode is smaller than  $\lambda$ , no pulse can be observed. Further the number of descendents cannot be determined one by one but only in intervalls  $\lambda$ . Thus what can be infered from an experiment is this:

$N_1$	electrons emitted by the cathode produced descendents whose	number is within the interval	( $\lambda, 2\lambda$ )
$N_2$	"	"	( $2\lambda, 3\lambda$ )
$N_3$	"	"	( $3\lambda, 4\lambda$ )
. . . . .			

This means that instead of the probability distribution  $w(n)$  of the number of electrons (let us omit the indices  $k$  and  $k-1$  in order to be able treat the two distributions together) only the distribution  $w_i$  of intervalls corresponding to electrons of the number between  $(i\lambda, (i+1)\lambda)$  can be determined:

$$(7) \quad w_i = \sum_{n=i\lambda}^{(i+1)\lambda} w(n)$$

$N_0$ , i. e. the number of electrons emitted by the cathode

producing descendents whose number is within the interval  $(0, \lambda)$  cannot be determined by simple pulse counting, as these electrons do not produce observable pulses. Whether  $N_0$  can be neglected in comparison to  $\sum_{i=1}^{\infty} N_i$ , or not, must be decided by a suitable experiment. This fact is, however, irrelevant from our present point of view.

From (7) one can easily compute the quantities:  $\bar{B}_s = \sum_{i=0}^{\infty} \binom{i}{s} w_i$

No appreciable error is made by supposing that  $w(n) = \text{const}$  within an interval, i.e.

$$w(n) = \frac{w_i}{\lambda} \text{ if } i\lambda \leq n \leq (i+1)\lambda.$$

In this case

$$\begin{aligned} B_s &= \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n}{s} w(n) = \sum_i \sum_{n=i\lambda}^{(i+1)\lambda} \binom{n}{s} \frac{w_i}{\lambda} = \sum_i \left[ \binom{(i+1)\lambda}{s+1} - \binom{i\lambda}{s+1} \right] \frac{w_i}{\lambda} \cong \\ &= \sum_i \frac{\lambda^{s+1}}{(s+1)!} [(i+1)^{s+1} - i^{s+1}] \frac{w_i}{\lambda} = \frac{\lambda^s}{(s+1)!} \sum_{\nu=1}^{s+1} \nu! \mathfrak{S}_{s+1}^{\nu} \bar{B}_{\nu-1} \end{aligned}$$

$\mathfrak{S}_{s+1}^{\nu}$  representing Stirling's numbers of second kind.

Evaluating the above formula for a few values of  $s$ , we obtain

$$\begin{aligned} B_0 &= \bar{B}_0 \\ B_1 &= \lambda [\bar{B}_1 + \frac{1}{2} \bar{B}_0] \\ B_2 &= \lambda^2 [\bar{B}_2 + \bar{B}_1 + \frac{1}{6} \bar{B}_0] \\ B_3 &= \lambda^3 [\bar{B}_3 + \frac{3}{2} \bar{B}_2 + \frac{7}{12} \bar{B}_1 + \frac{1}{14} \bar{B}_0], \text{ etc.} \end{aligned}$$

The correction formula will be of higher precision if  $w(n)$  is approximated by parabolas of higher order (instead of constants) within each interval and in the expansion of  $B_s$  lower powers of  $\lambda$  are also taken into account.

#### 4. §. Generalization of the results for arbitrary primary particles.

The electrons are not the only particles which can release secondary electrons from surfaces of materials. The same effect can be observed at the incidence of any kind of charged particles, and, from our point of view, the photoelectric effect can also be considered as secondary electron emission caused by radiation quanta. The probability distribution of the number of secondary electrons is an interesting problem in these cases too. The way to solve such problems is given by generalizing the above considerations.

Let us consider again an electron multiplier tube of  $k$  stages, which can be applied for counting arbitrary particles<sup>3</sup>, if its cathode material is properly prepared. The only condition to be fulfilled is that the electrons released by the incident particles should have

small starting velocity, for otherwise their motion cannot be controlled by the relatively weak electrostatic field between cathode and the first dynode, and so their arrival at the dynode cannot be assured. In general, however, fast secondary electrons released by high energy primary particles bring out slow electrons too. This is the way how counting high energy corpuscles (and quanta) with the aid of electron multiplier tubes is made possible. In the following discussions only the probability distribution of these slow electrons will be considered.

Let  $W(n)$  be the probability of the production of  $n$  descendants in the  $k$ -th multiplying stage by one electron emitted by the cathode.  $\omega(\nu)$  should represent the probability of the release of  $\nu$  slow electrons from the cathode by an arbitrary primary particle and  $\Omega(n)$  should be the probability that the number of descendants in the  $k$ -th stage is  $n$ . Now the electrons released from the cathode by the incident particle can be considered as secondary electrons released by a single electron, coming from a preceding electrode. Thus the problem to be solved is reduced to the one dealt with in the preceding paragraphs in detail.

Both distributions  $\Omega(n)$  and  $W(n)$  can be determined experimentally.  $\Omega(n)$  is given by the frequency distribution of the pulse amplitudes produced by the particles under consideration and  $W(n)$  by that produced by single electrons starting from the cathode<sup>6</sup>, and all the considerations of §. 2. can be applied. The probability distribution  $\Omega(n)$  can be expressed with the aid of  $\omega(\nu)$  and  $W(n)$

$$(1a) \quad \Omega(0) = \omega(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \omega(\nu) W(0)^{\nu}$$

$$(2a) \quad \Omega(n) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \omega(\nu) \sum_{\sum \alpha_i = n}^{\infty} W(\alpha_1) W(\alpha_2) \dots W(\alpha_{\nu})$$

and, as can be easily shown, the relation between the generating functions is

$$(4a) \quad G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \Omega(n) t^n = \gamma[g(t)]$$

$$(3a) \quad \text{where } g(t) = \sum_{n=0}^{\infty} W(n) t^n, \quad \text{and } \gamma(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \omega(n) t^n$$

The determination of the probability distribution is carried out according to § 3., the applicability of the method being granted by the analogy of (4a) and (4).

##### 5. §. The determination and rôle of $w_0$ .

To decide whether the approximation  $N_0 \ll \sum_{i=1}^{\infty} N_i$ , corresponding to  $w_0 = 0$  is correct or not, the multiplier's efficiency  $\eta$  must be

<sup>6</sup> To release single electrons from the cathode with comparatively large intervals between them, it is to be illuminated with visible or ultraviolet light or a heater filament is to be applied behind a small hole cut in the cathode.

measured. It is defined as the ratio of pulses  $n$  per primary particles  $N$ , and means the probability of the production of an observable pulse:

$$(8) \quad \eta = n/N = 1 - w_0$$

and so  $w_0 = 1 - \frac{n}{N}$ . For this purpose the number of primary particles and the number of pulses produced by them is to be determined simultaneously.  $n$  is obtained simply by counting the multiplier pulses, but the way of obtaining  $N$  may be different according to the origin and nature of the primary particles.

If the primary particles are electrons emitted by a cathode within the multiplier tube, the number of electrons emitted per sec. can be determined by measuring the cathode emission current  $i$ , and  $N = i/e$ , ( $e$  being the electron charge) and for computing  $\eta$ ,  $n$  must be measured at the same time too. However, if the cathode emission current can be measured directly, the number of pulses per sec. appearing at the plate is so large, that their recording can be hardly realized. So an indirect method must be applied.<sup>7</sup>

Be the supply voltage of the multiplier as high as can be allowed and be the cathode heated to such a degree that both the number of pulses per sec. and the average plate current corresponding to them could be determined conveniently. Be the results of a simultaneous measurement of the quantities mentioned:  $n_1$  number of pulses per sec. and an average plate current  $I_1$  amp. If the average multiplication of the tube at a supply voltage  $V_1$  per stage is  $\theta = \theta_1$  then obviously:  $I_1 = e \cdot n_1 \theta_1$ , i.e.

$$(9a) \quad \theta_1 = I_1 / e n_1$$

Repeating the measurement at constant cathode heating but at a supply voltage per stage  $V_2 < V_1$ , the number of pulse per sec. (depending on the cathode temperature only) does not change, the average plate current however will be decreased to a value  $I'_2$  due to the voltage dependence of  $\theta$  and we find:

$$(9b) \quad \theta_2 = I'_2 / e n_1$$

The next step is to keep  $V_2$  constant and increase the cathode temperature. In this case the multiplication  $\theta$  is constant, but the number of pulses and consequently the average plate current will increase to  $n_2$  and  $I''_2$  resp. It can happen that, because of the small value of  $\theta_2$  the pulse amplitudes are already too small for direct pulse counting,  $n_2$  can be still calculated, for evidently  $I''_2 = e n_2 \theta_2$  and substituting (9b):

$$n_2 = I''_2 n_1 / I'_2$$

<sup>7</sup> This is a modification of the method suggested by G. Papp in private discussions for the determination of the quantum efficiency of photo-sensitive cathodes.



The above procedure can be repeated until the emission current  $i$  of the cathode can be measured directly. If this happens after  $s$  steps when the plate current is  $I''_s$ , then

$$(9c) \quad n = \frac{I''_2 I''_3 \dots I''_s}{I'_2 I'_3 \dots I'_s} n_1$$

As the number of incident electrons<sup>8</sup> is  $N = i/e$ , we find from (8)

$$(10) \quad 1 - w_0 = \frac{I''_2 I''_3 \dots I''_s}{I'_2 I'_3 \dots I'_s} \frac{e n_1}{i}$$

If the primary particles are emitted by a source outside the multiplier tube, the number of particles hitting the cathode can be determined by measuring (or computing) the total energy and the spectral distribution of the incident radiation. For this method an example is given by G. Papp.<sup>9</sup>

If the radiation studied is hard enough, the efficiency of the multiplier tube can be determined also by the method of triple coincidences.<sup>10</sup>

It may be interesting to discuss the consequences of taking  $w_0 = 0$  arbitrarily. This means that only primary particles are taken into account which succeed in producing descendants in stage  $k$  in observable quantity. In this case the probability distribution  $w'$  of the number of descendants of successful electrons is obtained related to the distribution  $w$ , treated so far, in the following manner:

$$w'_0 = 0, w'_i = w_i / (1 - w_0) \quad (i = 1, 2, \dots)$$

At first inspection one might think that the probability distribution  $p'_n$  derived from the distribution  $w'$  yields the probability distribution of secondary electrons released by successful primaries, or in other words, the probability distribution of secondary electrons released in one elementary act, and the relation between  $p'_n$  and  $p_n$ , treated above, is

$$(11) \quad p'_0 = 0 \text{ and } p'_n = p_n / (1 - p_0) \quad n = 1, 2, \dots$$

It can be shown, however, that equ. (12) does not hold.

Let us suppose that the experimental procedure is sensitive enough for obtaining the distribution  $w'_k(n)$  and  $w'_{k-1}(n)$  for each  $n \geq 1$ :

$$(12) \quad \left. \begin{aligned} w'_k(n) &= \frac{w_k(n)}{1 - w_k(0)}; & w'_k(0) &= 0 \\ w'_{k-1}(n) &= \frac{w_{k-1}(n)}{1 - w_{k-1}(0)}; & w'_{k-1}(0) &= 0 \end{aligned} \right\}$$

<sup>8</sup> By arranging the cathode properly, it can be achieved that each electron emitted by it reaches the first multiplying dynode.

<sup>9</sup> Unpublished.

<sup>10</sup> Street, Woodward: Phys. Rev. 46, 1029, 1934.

From (12) the corresponding binomial moments are in the following relation:

$$(13) \quad \begin{aligned} B_1^{(k)} &= [1 - w_k(0)] B_1'^{(k)} \\ B_1^{(k-1)} &= [1 - w_{k-1}(0)] B_1'^{(k-1)} \end{aligned}$$

and if equ. (11) were correct:

$$(13a) \quad B_1 = [1 - p_0] B_1'$$

Further from the second of equ. (6):

$$(14a) \quad B_1^{(k)} = B_1 B_1'^{(k-1)}$$

$$(14b) \quad B_1'^{(k)} = B_1' B_1'^{(k-1)}$$

Substituting (13) and (13a) in (14a):

$$[1 - w_k(0)] B_1'^{(k)} = (1 - p_0) B_1' [1 - w_{k-1}(0)] B_1'^{(k-1)}$$

and taking (14b) into account:

$$1 - w_k(0) = (1 - p_0) [1 - w_{k-1}(0)]$$

from which

$$(15) \quad w_k(0) = p_0 + w_{k-1}(0) [1 - p_0]$$

This equation is contradicting to (1), which is equivalent to

$$w_k(0) = p_0 + w_{k-1}(0) \sum_{n=1}^{\infty} p_n w_{k-1}(0)^{n-1}$$

and evidently

$$1 - p_0 \neq \sum_{n=1}^{\infty} p_n w_{k-1}(0)^{n-1}$$

Thus, the function  $p'_n$  derived from  $w'$  does not yield the probability distribution of the number of secondary electrons emitted in one elementary act. This can be obtained only from the complete probability distribution  $p_n$ , and

$$(16) \quad p_n / (1 - p_0) \neq p'_n \quad (n = 1, 2, \dots)$$

The average number of secondary electrons released in one elementary act is

$$(17) \quad \varrho = \frac{\delta}{1 - p_0}$$

If an electron multiplier is used as corpuscule counter, the pulse amplitudes depend on the values  $\varrho_i$  valid for the single multiplying stages, the average multiplication of a  $k$ -stage multiplier is

$$\varrho = \varrho_1 \cdot \varrho_2 \cdot \dots \cdot \varrho_k$$

#### Summary:

The probability distribution of the pulse amplitudes produced by single electrons in a  $(k-1)$  and a  $k$ -stage electron multiplier tube is discussed and a simple relation is derived for the generating functions of these distributions.

Based upon this relation a practicable method is given for the determination of the probability distribution of the number of

secondary electrons released by one electron from a secondary emitting surface.

The solution of the problem is extended for the case of arbitrary primary particles.

A special method for the determination of the efficiency of multiplier tubes as electron counters is given.

*Acknowledgements.*

The investigations reported above were begun at the Institute of Atomic Physics, University of Technical and Economic Sciences, Budapest, and were completed in the Tungstram Research Laboratory, Újpest (near Budapest). The authors acknowledge gratefully the valuable contributions of Dr. A. Makai to the mathematical treatment of the problem.

Erratum: Vol. I, No. 5.

P. Selényi: Inertia and Gravity of Matter p. 9, line 22 from bottom for  $10^8$  mg read  $10^{-6}$  mg.

## INDEX VOLUMINIS I, FASC. 1—6.

The first numbers refer to the fascicles,  
the second ones to the pages.

Die ersten Zahlen weisen auf die Hefte,  
die zweiten auf die Seiten hin.

<i>Bay, Z.</i> : Reflection of microwaves from the Moon	1, 1
<i>Budó, A.</i> and <i>Kovács, I.</i> : On the fine structure of $\Sigma$ states of diatomic molecules	3, 7
<i>Budó, A.</i> : On Kronig's theory of relaxation and its application to the case of polar liquids	3, 15
<i>Budó, A.</i> vide under <i>Kovács</i> too.	
<i>Faragó, P. S.</i> : Notes on some methods for measuring small light intensities	6, 9
<i>Faragó, P. S.</i> and <i>Takács, L.</i> : The probability distribution of the number of secondary electrons	6, 43
<i>Gombás, P.</i> : Zur Theorie der Metalle	2, 1
<i>Hoffmann, T. A.</i> : On the dynamics of the Rb I crystal	2, 34
<i>Komjáthy, A.</i> : The properties of photons and De Broglie waves	3, 10
<i>Komjáthy, A.</i> : On electromagnetic and De Broglie waves	6, 32
<i>Kónya, A.</i> : Theoretische Berechnung der Form und Breite der Compton-Linie	5, 12
<i>Kovács, I.</i> and <i>Budó, A.</i> : Zur Theorie der Molekülterme und ihrer Zeemanaufspaltung im intermediären Hundschen Kopp- lungsfall b' — d'	4, 1
<i>Kovács, I.</i> : vide under <i>Budó</i> too.	
<i>Kovácszsnay, L. I. G.</i> : Some improvements in the hot-wire anemometry	3, 25
<i>László, Z.</i> : Die Wirkung des elektrischen Wechselfeldes auf den Prozess der Osmose	4, 44
<i>László, Z.</i> : Beeinflussung des Polarisationszustandes der Tyndall-Strahlung im elektrischen Feld	6, 14
<i>Marx, G.</i> : Über dem Spin des Photons	6, 36
<i>Neugebauer, Th.</i> : Einige Bemerkungen zur Supraleitung	4, 28
<i>Neugebauer, Th.</i> : Vergleich der Rayleigh-Mieschen Theorie der Licht- zerstreuung mit der Theorie des Plotnikoweffektes	4, 39
<i>Novobátzky, K.</i> : Einheitliche Feldtheorie in vier Dimensionen	5, 1
<i>Novobátzky, K.</i> : Bewegtes Dielektrikum	5, 25
<i>Selényi, P.</i> : Inertia and gravity of matter	5, 7
<i>Selényi, P.</i> : Galvanometers with photoelectric feed-back	6, 1
<i>Szamosi, G.</i> : Über die Verallgemeinerung der kanonischen Feldgleichungen	6, 27
<i>Széll, K.</i> : Über die Fermische Statistik in der Relativitätstheorie	4, 19
<i>Széll, K.</i> : On the fluctuation of rotational energy of polyatomic gases in the Bose-Einstein and Fermi-Dirac statistics	6, 22
<i>Takács, L.</i> : vide under <i>Faragó</i> .	
<i>Valatin, J. G.</i> : Molecular perturbations.	1, 23
<i>Valatin, J. G.</i> : On the rotational constant $B^1$ of molecular energy levels	3, 1

MAGYAR  
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÖNYVTÁRA



## CONTENTS

	Page
Galvanometers with photoelectric feed-back — — — — P. SELÉNYI	1
Notes on some methods for measuring small light intensities P. S. FARAGÓ	9
Beeinflussung des Polarisationszustandes der Tyndall-Strahlung im elektrischen Feld — — — — — — — — Z. LASZLÓ	14
On the fluctuation of rotational energy of polyatomic gases in the Bose-Einstein and Fermi-Dirac statistics — — — — K. SZÉLL	22
Über die Verallgemeinerung der kanonischen Feldgleichungen G. SZAMOSI	27
On electromagnetic and De Broglie waves — — — — A. KOMJÁTHY	32
Über dem Spin des Photons — — — — — — — — G. MARX	36
The probability distribution of the number of secondary electrons P. S. FARAGÓ, and L. TAKÁCS	43