

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

Z. GYULAI, L. JÁNOSSY, I. KOVÁCS, K. NOVOBÁTZKY

REDIGIT

P. GOMBÁS

TOMUS II.

FASCICULUS 1.



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1952

ACTA PHYS. HUNG.

ACTA PHYSICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY-U. 21.

Az *Acta Physica* orosz, francia, angol és német nyelven közöl értekezéseket a fizika tárgyköréből.

Az *Acta Physica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a következő címre küldendők:

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Physica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány-u. 21. Bankszámla 04-878-111-43), a külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Bankszámla: 45-790-057-50-032 sz.) vagy külföldi képviselőiténél és bizományosainál.

»Acta Physica« публикует трактаты из области физических наук на русском, французском, английском и немецком языках.

»Acta Physica« выходит отлеченными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу:

Acta Physica, Budapest, 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направляется всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена »Acta Physica« — 110 форинтов за том. Заказы принимает Akadémiai Kiadó (Budapest, V., Alkotmány-utca 21. Счет Банка № 04-878-111-48), а для заграницы, предприятие по внешней торговле книг и газет »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Счет Банка № 45-790-057-50-032), или его заграничные представительства и упорночонные.

ACTA
PHYSICA
ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS
Z. GYULAI, L. JÁNOSY, I. KOVÁCS, K. NOVOBÁTZKY

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS II.



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1952

ACTA PHYS. HUNG.

INDEX

P. <i>Selényi</i> : Application of Electrography in Electron Microscopy and in Large-Screen Television. — П. Шелъни : Применение электрографии в электронной микроскопии и в телевизионной аппаратуре с большим приемным экраном	1
Z. <i>Bodó</i> : Measurement of the Ultraviolet Absorption of Fluorescent Powders by their Diffuse Reflexion. — З. Бодо : Измерение ультрафиолетового поглощения флуоресцентных порошков при помощи диффузионного отражения.....	5
Á. <i>Budó</i> : Zur Theorie der dielektrischen Relaxation in Dipolflüssigkeiten. — А. Будо : К теории диэлектрической релаксации дипольных жидкостей.....	13
R. <i>Gáspár</i> : Über die Bindung des metallischen Aluminiums. — Р. Гашпар : О валентности металла алюминия.....	31
J. I. <i>Horváth</i> : Zur numerischen Berechnung der Polarisationsenergie. — Й. И. Хорват : Вычисление энергии поляризации.....	47
Zs. <i>Náray</i> : Zur wellenmechanischen Theorie des HCl Moleküls. — Ж. Нараи : О волновой теории молекулы HCl.....	55
G. <i>Marx</i> : Relativistische Elektrodynamik der Magnete. — Дь. Маркс : Релятивистская электродинамика постоянных магнитов.....	67
G. <i>Szamosi</i> : Note on the Connections between Elementary Particles	85
E. <i>Nagy</i> : Temperature-Dependence of Willemite Luminescence	89
E. <i>Fenyves</i> and O. <i>Haiman</i> : Measurements of the Cosmic Radiation Underground ..	93
T. A. <i>Hoffmann</i> : Some Investigations in the Field of the Theory of Solids. III. Plane and Space Lattice of Similar Atoms. — Т. А. Гоффманн : Исследования в области теории твердых тел. III. Плоскостная и пространственная решетка, построенная из однородных атомов	97
T. A. <i>Hoffmann</i> : Some Investigations in the Field of the Theory of Solids. IV. A—B Type Ordered Binary Systems in the Plane and the Space. — Т. А. Гоффманн : Исследования в области теории твердых тел. IV. Упорядочные бинарные системы типа А—В в плоскости и пространстве.....	107
P. <i>Selényi</i> : Erzeugung photographischer Bilder auf Selen durch Kristallisation unter der Einwirkung des Lichtes. — П. Шелъни : Фотографирование на селен при помощи своей кристаллизации под влиянием света.....	129
I. <i>Kovács</i> : Über die Berechnung der Rotationskonstanten von zweiatomigen Molekül- termen auf Grund von Störungsdaten. — И. Ковач : Расчет ротационных постоянных двухатомных молекулярных терм на основе пертурбационных данных.....	141
R. <i>Gáspár</i> : Über ein analytisches Näherungsverfahren zur Bestimmung von Eigenfunk- tionen und Energieeigenwerten von Atomelektronen I. — Р. Гашпар : Аналитический метод для приближенного определения собственных функций и энергий электронов атомов.....	151
L. <i>Jánossy</i> : The passage of a Wave Packet through a Potential Barrier. — Л. Яноши : Прохождение волнового лучка через потенциальную горку	171
E. <i>Nagy</i> and Z. <i>Bodó</i> : Luminescence of Willemites Containing Manganese and Iron. — Э. Надь и З. Бодо : Люминесценция виллемитов, содержащих марганец и железо.....	175
R. <i>Pauncz</i> and F. <i>Berencz</i> : The Diamagnetic Anisotropy of Four-Ring Condensed Aro- matic Hydrocarbons. — Р. Паунц и Ф. Беренц : Диамагнитная анизотропия конденсированных ароматических четырехциклических соединений	183

<i>T. A. Hoffmann</i> : Some Investigations in the Field of the Theory of Solids. V. Adsorption, Surface States. — Т. А. Гофманн : Исследования по теории твердых тел. V. Адсорбция. Поверхностные состояния	195
<i>P. Tomka</i> : Beiträge über die elektrische Leitung von verfärbten und unverfärbten Alkalihalogenidkristallen. — П. Томка : К электрической проводимости цветных и бесцветных щелочно-галлоидных кристаллов.....	209
<i>P. Gombás</i> : Die statistische Theorie des Atomkerns. II. Teil. — П. Гомбаш : Статистическая теория атомного ядра. II.....	223
<i>P. Gombás</i> : Über die Drehimpulsverteilung der Nucleonen im Kern. — П. Гомбаш : О распределении моментов нуклонов в ядре.....	247
<i>I. P. Valkó and Gy. Gergely</i> : An Improvement on the Compensating Method for Measuring the Rise and Decay of Luminescence	261
<i>Á. Bardócz</i> : Investigations Concerning Light Sources for Spectrum Analysis. II. Electronically Controlled A. C. Operated D. C. Interrupted Arc Source. — А. Бардоц : Исследования в области световых источников для спектрально-ново анализа. II. Дуговой возбудитель постоянного тока, с питанием от переменного тока и имеющего электронное управление.....	65
<i>J. Boros und Z. Sibalszky</i> : Elektronenleitung in verfärbten Alkalihalogenid-Kristallen. — Й. Борош и З. Шибальски : Электронная проводимость в цветных щелочно-галлоидных кристаллах	75
<i>L. Jánossy</i> : Studies on the Theory of Cascades. — Л. Яноши : Исследования по теории каскадов.....	289
<i>R. Gáspár und P. Gombás</i> : Über ein analytisches Näherungsverfahren zur Bestimmung der Eigenfunktionen und Energieeigenwerte von Atomelektronen II. Berechnung der höheren Energiezustände. Die Elektronenstruktur des Se-Atoms. — Р. Гашпар и П. Гомбаш : Об аналитическом методе для приближенного определения собственных функций и энергий электронов атомов. II. Определение состояний с более высокими энергиями. Электронная структура атома Se.....	335
<i>Th. Neugebauer</i> : Über die physikalische Wechselwirkung von cancerogenen Substanzen mit Kettenmolekülen.....	345

APPLICATION OF ELECTROGRAPHY IN ELECTRON MICROSCOPY AND IN LARGE-SCREEN TELEVISION¹

By
PAUL SELÉNYI

PHYSICAL INSTITUTE, LORAND EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

(RECEIVED : 1. XI. 1951)

The author describes a new method for fixing the images produced in the electron microscope, which consists in replacing the photographic plate by a thin metal-backed insulating plate, e. g. a sheet of paper coated with paraffin, exposing the picture (for instance with $40\text{kV} \times 4 \text{ sec}$) and rendering the »invisible electric image« (produced by the charge of the cathode rays or by the secondary emission) visible by spraying it with a positively charged fine powder, e. g. lycopodium powder. Subsequently the author describes the antecedents of this experiment : the various methods of the »electrographic recording process« invented by him in 1928 and 1935, and finally points out the applicability of electrography in the field of television for the production of large screen images.

The micrograms produced in an electron microscope can be observed visually on a fluorescent screen or when fixed photographically onto a photo-sensitive plate brought into the interior of the microscope, both methods being adapted from the technique of the cold-cathode oscillograph of *Dufour, Gabor, Rogowsky*.

In 1928 I invented a new type of cathode ray tube, and a new method for obtaining permanent records of the path of the cathode ray spot in it [1], [2], [3], [4], [5], [6]. The new method — which I have named later »electrography« — consisted in intercepting the cathode rays by an insulating screen, thus preserving the signals, curves, images etc. in the form of electrostatic charges imparted to the screen in varying density and distribution, and developing the invisible electric record by dusting over it with an »electroscopic« powder, i. e. with a fine powder, charged oppositely. — I would like to mention that this tube, as described in the patent specification quoted above, must not only be considered as the ancestor of the »storage« or »memory« tubes, but it incorporates also many other innovations, for example the utilization of an inner conducting coating (an evaporated layer of metallic magnesium) as an accelerator and deflecting electrode.

The first examples of the tube in question were produced simply of glass-bulbs for incandescent lamps, and — as a curious feature — they contained no *separate screen* at all. The cathode rays hit the *inner* surface of the glass-

¹ Preliminary report, presented to the Hungarian Academy of Science on the Session of the III. Class, December 12th, 1950.

bulb immediately and left their traces in the form of invisible electric curves, which were developed by spraying the *outer* surface of the bulb with lycopodium powder. Some simple oscillograms were taken with these tubes, and an interesting new type of electric figures (Lichtenberg-figures) produced by the diffusion of the electric charges on the glass surface, were observed (2. and 5.), but I was not given the possibility of developing my invention further than the first experimental stage.

Fortunately in 1936 two Japanese physicists repeated my experiments with a Dufour-oscillograph and they succeeded in obtaining perfect oscillograms up to a frequency of 10^5 cycle/sec, using ebonite plates as screens and lycopodium powder as developer [7]. Since then I have been convinced that the same method would prove itself successful in fixing the electronic images of the electron microscope too, but I was only given my first opportunity of realizing this idea in December 1950. The Figures 1 and 2 here show the

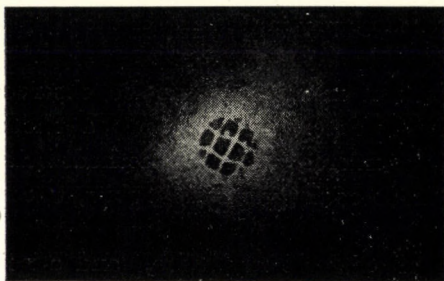


Fig. 1. Electronic image of the preparation holder mash-screen, fixed by electrical charges on paraffinated paper and developed by lycopodium powder. Magnification about 20x.



Fig. 2. The same as Fig. 1, magnification about 200x.

images obtained in my first experiment, executed with the electron microscope of the Hungarian Academy of Science in the following manner: Sheets of black paper, by immersing in melted paraffin, were coated with same; then pieces of the paper about 4×6 cm, backed by tin foil, were put into the electron microscope, exposed (about 40 kV, 4 sec), taken out, and developed by spraying with lycopodium powder from a rubber ball. As can be seen, the images are rather sharp and they are positive ones, proving that the lycopodium particles, which by the spraying become positively charged, adhere on the parts *shadowed* by the wires, where the paraffinated paper was not hit by any electron at all. This, on first sight surprising result can be explained simply as follows: At the voltage of 40 kV the factor of the secondary emission of the paraffin is greater than 1. Therefore the places on the paper bombarded by the cathode rays become positively charged, they influence negative charges in the metallic base (in the tin foil), and the attraction of these negative

charges causes the lycopodium-powder particles to adhere. (See Fig. 3.) Thus by this method we can examine the secondary emission of different insulating materials. By using fine powders and insulating screens of smoother surface, for example paper coated with black insulating varnish, we could, I think, also produce images as sharp as photographic ones. Perhaps it would

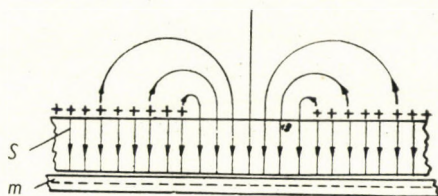


Fig. 3. Distribution of the electrical charges and lines of force of an electrographical record. S..... insulating sheet. m.....metallic base.

be possible to develop the electrographical images (especially those fixed by positive charges, i. e. by ions) by evaporation instead of by dusting over, which process would supply images nearly free of any granulation.

But all these experiments and possibilities would present, I think, a real interest not as much in electron microscopy, as in the field of television. Already, in the patent specification quoted above, I proposed the tube in question for the reproduction of images transmitted by means of electricity. (See p. 2, lines 48—90). In 1934 I invented a new method of electrography which can be performed with the aid of ions in atmospheric air instead of with electrons in vacuum, [8], [9], [10], [11], [12], [13] and in connection with above I proposed, for the production of large-screen images in television, a method similar to that of the intermediate film, but in which photography is substituted by electrography [14]. This would result in a reduction of the intolerably high cost of the intermediate film process to a negligible amount, and in a reduction of the time-lag inherent in the photographic process to a fractional part of a second, i. e. in an elimination of the time-lag in a practical sense.

It is perhaps of some historical interest that already in February 1936 when Prof. *Schröter*, Prof. *Karolus*, Dr. *Knoll* and Dr. *Zworykin* visited me in the Tungram Research Laboratory, where I demonstrated the application of electrography in facsimile transmission and as an oscillograph, we discussed the application to television also, and both Prof. *Schröter* and Dr. *Zworykin* expressed a good opinion on the prospect of my proposals [15]. Since then 15 years have elapsed. Again I was not given any opportunity to develop my inventions. But in course of time scientific and technical ideas become impersonal: storage tubes have been developed and xerography, a new method for the reproduction of images with the aid of electrical charges and electroscopical powders, was invented [16]. Now I read in an article by *I. G. Maloff* »Optical Problems in Large-Screen Television«, Journ. Soc. Mot. Pict. Eng.

July 1948, on page 30 the following sentence: »Also the so-called »intermediate« or »zwischen« film method has been proposed and tried in the early thirties in Germany, abandoned, and now is again under development in this country at the Radio Corporation of America and other laboratories«. I am firmly convinced today too that the intermediate film process has the best prospect as the final solution of the problem of large-screen television, supposing that photography would be replaced by electrography in a convenient form, as described and proposed in my papers and patents quoted above.

REFERENCES

1. Elektrotechnika (Budapest), **23**, 62, 1930 (in Hungarian).
2. Elektrotechnika (Budapest), Numero festival, p. 227, Nov. 15, 1931 (in Italian).
3. ZS. f. Phys. **47**, 895, 1928.
4. ZS. f. techn. Phys. **9**, 451, 1928.
5. ZS. f. techn. Phys. **10**, 486, 1929.
6. U. S. A. Patent 1, 818, 760. Process and Apparatus for Drawing Electrical Pictures, Application filed in Hungary February 1st, 1928.
7. Cathode ray dust oscillograms, by *M. Susuki* and *T. Tsuji*, J. I. E. E. Japan, Vol. 56, Aug. 1936, Abstract: p. 61, Text: p. 898.
8. Elektrotechnika (Budapest), **29**, 173, 1936 and **32**, 153, 1939 (in Hungarian).
9. Electrography, a New Electrostatic Method of Recording and Its Applications, E. T. Z., **56**, 961, 1935, No. 35.
10. Methods, Results and Further Possibilities of the Electrostatic Recording, ZS. f. techn. Phys. **16**, 607, 1935.
11. A Simple Electrographic Oscillograph, ZS. f. techn. Phys. **17**, 487, 1936.
12. On the Electrographic Recording of Fast Electrical Phenomena, Journ. Appl. Phys. **5**, 637, Oct. 1938.
13. U. S. A. Patent 2, 143, 214 Production of Images. Application filed in Hungary March 22, 1934.
14. Application of Electrography in Television, The Wireless Engineer, June, 1938. See also the patent quoted under 13, p. 4—5, and Fig. 9.
15. See *Fr. Schröter* Large-Screen Television, Telefunken Zeitung No. 73, Juli 1936, especially p. 18.
16. Xerography, a Dry Printing Process, Electrical Engineering, January 1949, p. 46

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОГРАФИИ В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И В ТЕЛЕВИЗИОННОЙ АППАРАТУРЕ С БОЛЬШИМ ПРИЕМНЫМ ЭКРАНОМ

П. Шелени

Резюме

Автор издгаает новый метод фиксирования образующихся в электронном микроскопе изображений. Вместо фотографической пластинки используется тонкая изолирующая ст.нка, покрытая сзади слоем металла, — например покрытая парафином бумага. Изображение экспонируется (напр. 40 киловольт, 4 сек.) и »невидимое электрическое изображение«, образованное зарядами катодной трубки, т. е. вторичной эмиссией, делается видимым (т. е. проявляелса) при помощи положительно заряженного тонкого порошка, напр. ликоподия. Далее автор описывает предшествовавшие данному опыту работы, т. е. изобретенные им в течении 1928—1935 г. различные методы »электрографической записи« и, наконец, подчеркивает применимость метода электрографической записи в области телевидения, для получения изображений крупного масштаба пригодных для проекции.

MEASUREMENT OF THE ULTRAVIOLET ABSORPTION OF FLUORESCENT POWDERS BY THEIR DIFFUSE REFLEXION

By
ZALÁN BODÓ

RESEARCH LABORATORY FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(PRESENTED BY Z. GYULAI. — RECEIVED: 15. XII. 1951)

The diffuse reflexion of powders of homogeneous grain sizes gave suitable help in the determination of the absorption coefficient of several fluorescent powders at 2537 Å and 3650 Å excitation.

For willemites containing Mn and Fe it was found that the absorption coefficient for 2537 Å is a linear function of both the Mn and Fe concentration, and the absorption of Fe is appr. twice as great as that of Mn. 3650 Å is absorbed substantially only by Fe.

For halophosphates containing Sb and Mn it was found, that the absorption coefficient for 2537 Å is a linear function of the Sb content, the Mn is non-absorbing. 3650 Å is absorbed only slightly by Sb and more strongly by the Mn.

The absorption coefficient of the host lattice was slight in both cases.

For willemites and halophosphates the absorption coefficient was found to be temperature independent. For cadmium borate activated by manganese it changed, however, between -100°C and $+300^{\circ}\text{C}$ by a factor of ten.

I. Introduction

As already reported in a previous communication [1] it was possible to devise a procedure, whereby from the diffuse reflexion of powder layers with homogeneous grain size the absorption coefficient could be calculated. This method was adapted in the following course of the investigations, the results of which are summarized briefly in this paper.

II. Absorption coefficient of willemites containing various amounts of manganese and iron for 2537 Å

The absorption coefficient was determined for 16 samples, each containing different amounts of manganese and iron. The chemical composition of the willemites was the following: 60 parts ZnO, 40 parts SiO₂ and the necessary amounts of the activator and killer were fired for 1,5 hours at 1250° C. The quantity of activator and killer resp. which remained in the material after the firing was determined by chemical analysis. The absorption coefficients calculated from the diffuse reflexion of homogenous samples are compiled in Table I. The absorption coefficient seems to be linearly dependent both on manganese and iron concentration according to the following rule:

$$\mu/\text{cm} = 20 + 600 C_{Mn} + 1200 C_{Fe},$$

where C_{Mn} , C_{Fe} denote the concentration of manganese and iron resp. in weight percent. The values calculated from the above equation and the relative dif-

ferences between measured and calculated absorption coefficients are also indicated in Table I. Regarding the difficulty of the measurements and the approximate nature of the calculations involved, the agreement between measured and calculated values is quite satisfactory.

The above results show first that the absorption coefficient increases linearly with both the manganese and iron content, secondly that the absorption of the host lattice is negligibly small for uncontaminated materials. The absorption of the 2537 Å ultraviolet takes place almost exclusively on the manganese centres (in the immediate surroundings of the manganese ions). It was also revealed, that the absorption due to the iron is only twice as great as that of the manganese. The killing effect of iron therefore cannot be explained entirely by a concurrent absorption (i. e. the amount of ultraviolet absorbed by iron cannot reach the manganese centres). For sample 16. e. g. 60% of the exciting radiation is absorbed by the manganese, the brightness, however, being only 7% of the uncontaminated specimen.¹

III. Absorption coefficient of willemite for 3650 Å

Table I contains the absorption coefficient for the same samples at 3650 Å.² The results can be thus summarized :

$$\mu/\text{cm} = 10 + 10 C_{Mn} + 620 C_{Fe}.$$

Both low values, the absorption of the host lattice and that of the manganese are very uncertain, only their order of magnitude may be safely inferred. These investigations have, however, revealed the significant feature that in proportion to the slight absorption of manganese, the concurrent absorption of iron was greatly increased. The slight quantum efficiency of willemites for 3650 Å excitation is therefore very probably caused by the slight absorption of the manganese, which greatly enhances the relative absorption of any contamination present. There is another point still uninvestigated, namely whether an energy transfer does or does not take place between host lattice and activator.

IV. Absorption coefficient of halophosphates containing various amounts of antimony and manganese

Six different samples were investigated, four of which contained various amounts of antimony. The remaining two contained manganese of appr. optimum concentration. The chemical compositions and the results are contained in Table II.

¹ This matter will be dealt with fully in a forthcoming paper of E. Nagy and Z. Bodó.

² The exciting radiation was furnished in this case by a medium pressure mercury vapour lamp with Corning 5874 filter, which transmitted only between 3200 and 4500 Å. The line at 3650 Å having the greatest intensity. This excitation will be termed for the following as 3650 Å excitation.

For 2537 Å the results can be expressed thus :

$$\mu/\text{cm} = 59 + 320 C_{\text{Sb}}.$$

The experiment has shown that the absorption of the host lattice is again small in relation to that of the antimony centres. The absorption takes place therefore again on the Sb (or in its surroundings). It is interesting to remark, that the added manganese does not increase the absorption. Sample 5. did not contain antimony and did not luminesce under 2537 Å excitation whereas under cathode ray excitation it gave the well known orange manganese emission. It can be concluded therefore that in halophosphates activated by antimony and manganese, the absorption of the excitation is caused by the antimony and a part of this energy is transferred somehow to manganese emission centres.

For 3650 Å excitaiton the absorption coefficient is given by

$$\mu/\text{cm} = 5 + 4,6 C_{\text{Sb}} + 10 C_{\text{Mn}}.$$

The relative errors in the determination of μ are here greater owing to the small absolute values. It can be established, however, that the absorption of antimony here is remarkably less than at 2537 Å and that there is some absorption of manganese (in fact a greater one than that of antimony). This can explain the experimental fact, that for short wave-length ultraviolet the

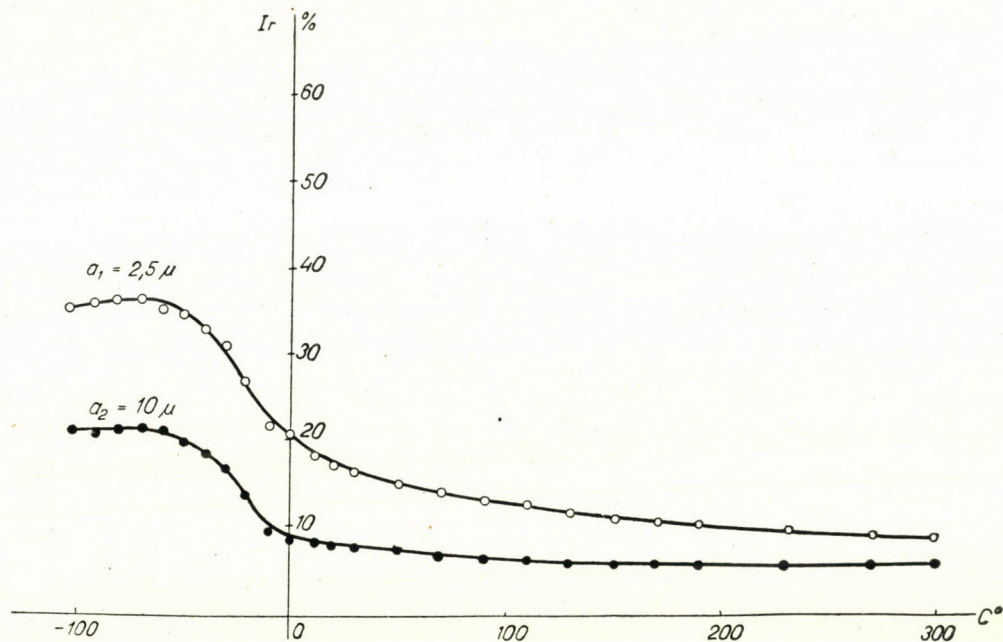


Fig. 1. Measured diffuse reflexion of cadmium borate as a function of temperature.

luminescence emission is almost white (emission both in the Sb-band: 2,55 eV, and in the Mn-band: 2,07 eV), for the near ultraviolet, however, the emission is a faint orange (only in the Mn-band).

V. Temperature dependence of the absorption coefficient at 2537 Å

The temperature dependence of the diffuse reflexion was determined between -100° and $+300^{\circ}$ C.

For the willemites and halophosphates it was found that the diffuse reflexion, and therefore the absorption, does not show temperature dependence. (Some slight differences could be established for halophosphates, but these were within the limits of error.)

A strong temperature dependence was found, however, for another luminescent material. Cadmium borate activated by manganese has a red

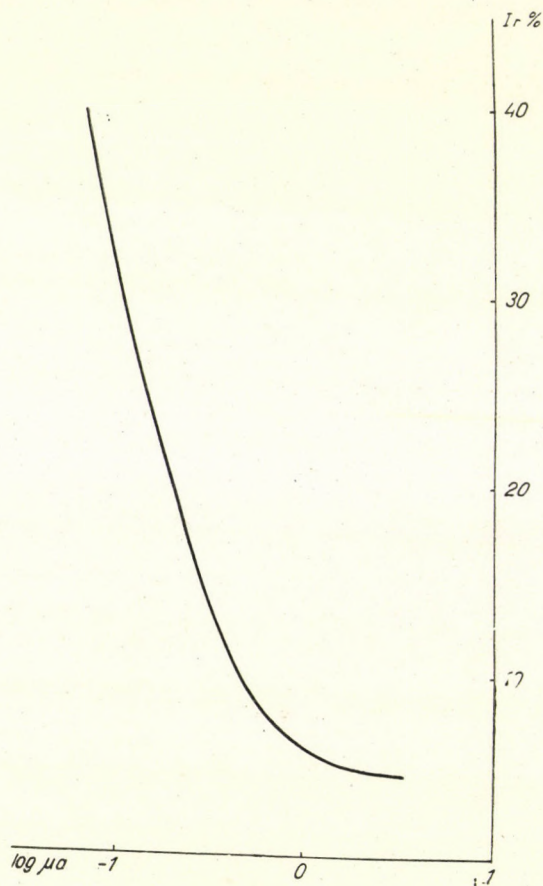


Fig. 2. Calculated diffuse reflexion of cadmium borate as a function of grain size and absorption coefficient.

emission, with a maximum of appr. 1,98 eV. The temperature dependence of the diffuse reflexion was measured for two grain sizes ($a_1 = 2,5 \mu$; $a_2 = 10 \mu$). (See Fig. 1.)

By assuming $\alpha = 0,047$ [1] the diffuse reflexion was calculated as function of μa . (Fig. 2.) This master curve has enabled us to plot $\log \mu a$ versus $1000/T$. (Fig. 3.) Both curves (for the two grain sizes) must run parallel at a distance of $\log a_2 - \log a_1 = 0,6$ from each other.

This requirement is satisfactorily fulfilled. Besides it is shown that the absorption coefficient is changed by a factor of ten in the temperature interval investigated, being 170 cm^{-1} at -100°C and 2400 cm^{-1} at 300°C . Cadmium borates were investigated previously by Kröger [2], who arrived qualitatively at the same result. This decrease of the absorption toward lower temperature is most probably the explanation of the efficiency decrease in this region.

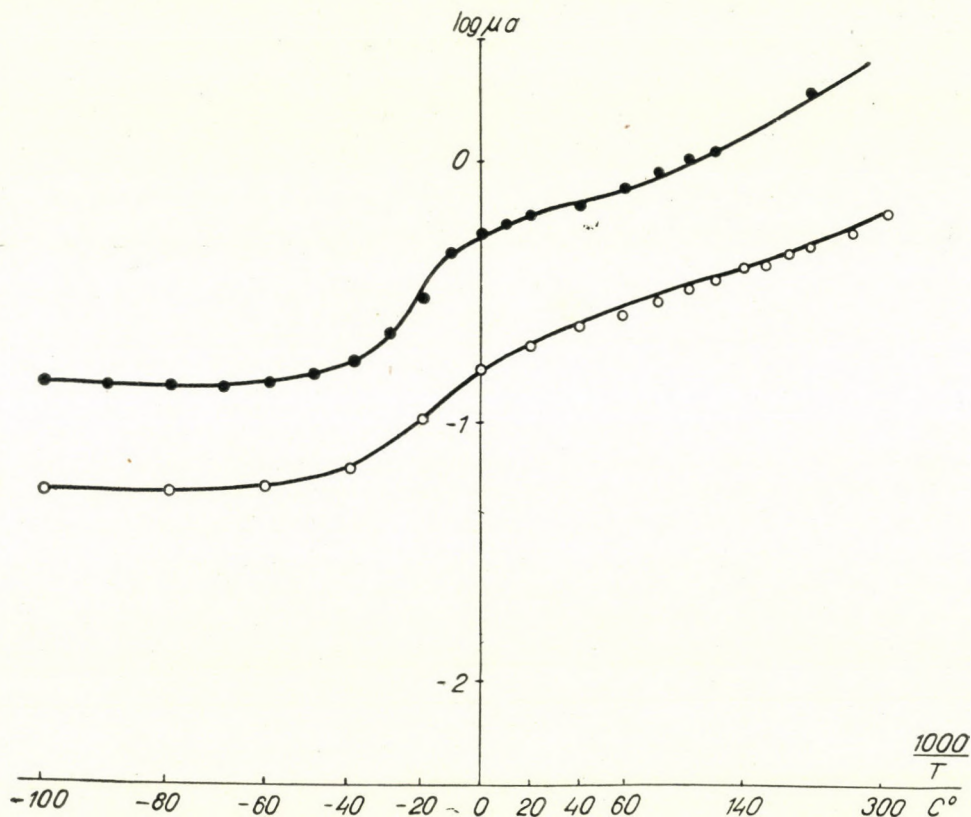


Fig. 3. $\log \mu a$ as a function of $\frac{1000}{T}$ for two grain sizes (a) of cadmium borate.

The temperature dependence of the absorption coefficient is undoubtedly a phenomenon of major importance, which is worthy of further thorough studies.

The author wishes to express his thanks to Dr. *E. Makai* for the preparation of the fluorescent materials and to Dr. *A. Schneer* for the chemical analyses.

REFERENCES

1. *Z. Bodó*, Acta Phys. Hung. **1**, 135, 1951.
2. *F. A. Kröger*, Th. P. T. Boden: Physica **13**, 216, 1947.

TABLE I

Sample	Concentration of activator and killer		Absorption coefficient					
			for 2537 Å			for 3650 Å		
	Mn %	Fe %	Measured /cm	Calculated /cm	Difference %	Measured /cm	Calculated /cm	Difference %
1	0,005	0,005	33	29	+14	12	13	+ 3
2	0,064	0,003	51	62	-18	13	13	0
3	0,22	0,003	150	156	- 4	14	14	0
4	1,01	0,003	590	630	- 6	20	22	- 9
5	5,00	0,002	2300	3000	-23	59	61	- 3
6	0,003	0,024	63	51	+24	27	25	+ 8
7	0,068	0,014	80	78	+ 3	17	20	-15
8	1,1	0,019	780	700	+11	36	33	+ 9
9	0,74	0,04	620	510	+22	51	42	+21
10	1,1	0,045	670	730	- 8	54	49	+10
11	0,001	0,1	170	140	+21	73	72	+ 1
12	0,46	0,17	540	500	+ 8	91	119	-24
13	0,74	0,08	560	560	0	50	67	-25
14	0,08	0,75	690	920	-25	490	475	+ 3
15	0,64	0,44	850	930	- 9	363	289	+25
16	1,2	0,4	1200	1200	0	313	270	+16

TABLE II

Sample	Concentration of activators		Absorption coefficient					
			for 2537 Å			for 3650 Å		
	Sb %	Mn %	Measured /cm	Calculated /cm	Difference %	Measured /cm	Calculated /cm	Difference %
1	—	—	59	59	—	5,9	5,0	+18
2	0,6	—	260	241	+ 8	7,3	7,8	- 6
3	0,9	—	365	347	+ 5	9,2	9,1	+ 1
4	2,8	—	880	954	- 8	17,8	17,9	- 1
5	—	0,5	56	—	—	10,7	10,0	+ 7
6	0,9	0,5	300	347	-13	14,0	14,1	- 1

ИЗМЕРЕНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПОРОШКОВ ПРИ ПОМОЩИ ДИФФУЗИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ

З. Бодо

РЕЗЮМЕ

При помощи диффузионного отражения однородных по зернистости порошков определены коэффициенты абсорбции различных флуоресцентных порошков для ультрафиолетовых лучей с длиной волны в 2537 \AA и 3650 \AA .

В случае виллемита, содержащего *Mn* и *Fe*, обнаружили, что при 2537 \AA коэффициент является линейной функцией содержания *Mn* и *Fe*, где *Fe* дает примерно в два большее поглощение, чем такое же количество *Mn*. 3650 \AA поглощается в значительной мере лишь *Fe*-ом.

В случае гало фосфата, содержащего *Sb* и *Mn*, при 2537 \AA коэффициент абсорбции является линейной функцией содержания *Sb*, а *Mn* не абсорбирует. 3650 \AA абсорбируется *Sb*-ом очень плохо *Mn*-ом-абсорбируется уже несколько лучше.

При 2537 \AA абсорбция основной решетки у обоих веществ очень мала.

Как в случае виллемита, так и в случае фосфата при 2537 \AA коэффициент абсорбции не зависит от температуры; однако в случае активированного с *Mn*-ом бората кадмия коэффициент абсорбции между -100° C и $+300^\circ \text{ C}$ изменился в десять раз.

ZUR THEORIE DER DIELEKTRISCHEN RELAXATION IN DIPOLFLÜSSIGKEITEN

Von
A. BUDÓ

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT, SZEGED

(EINGEGANGEN: 31. XII. 1951)

Die *Debye—Ramsche* Theorie der dielektrischen Relaxation in (reinen) Dipolflüssigkeiten, die die Wirkung der Umgebung auf das kugelförmig angenommene Molekül durch die Einführung der Behinderungsenergie E berücksichtigt, wird einerseits auf ellipsoidförmige Moleküle, andererseits auf Moleküle, die zwei frei drehbare Dipolgruppen mit gemeinsamer Drehachse besitzen, erweitert. Das mittlere Dipolmoment des Moleküls wird in beiden Fällen durch eine Summe von Debyeschen Gliedern dargestellt, und die Verteilung der Relaxationszeiten für kleine und grosse Werte von E/kT bestimmt.

Die vereinfachenden Annahmen der ursprünglichen Debyeschen Theorie der dielektrischen Relaxation in Dipolflüssigkeiten [1] können in zwei getrennte Fragestellungen geschieden werden [2]. Die eine bezieht sich im wesentlichen nur auf das einzelne Molekül: als Modell wird die Kugel mit starr verbundenem Dipol gewählt, wodurch die spezielle Struktur des Moleküls unberücksichtigt bleibt. Die andere betrifft die Wirkung der Umgebung auf das Molekül: für das innere Feld wird die Lorentzsche Annäherung $[\mathfrak{F} = \mathfrak{C} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}]$ angenommen, die der Dipol-Dipol Wechselwirkung nicht Rechnung trägt, sodass sich die Theorie im allgemeinen nur auf verdünnte polare Lösungen anwenden lässt.

In Verbindung mit der ersten Annahme wurde die ursprüngliche Theorie in mehrerer Hinsicht verallgemeinert: auf ellipsoidförmige Moleküle [3], auf Moleküle mit einigen (frei, oder gehindert) drehbaren Dipolgruppen [4], und auf solche mit vielen inneren Freiheitsgraden [5]; die Messungen haben die Resultate bestätigt [6], [7], [2]. Was die andere Voraussetzung betrifft, sind zur Erweiterung der Theorie auf reine polare Flüssigkeiten zwei Wege eingeschlagen worden. *Debye* hat als Ergänzung des Lorentzschens inneren Feldes die Wirkung der Umgebung auf das Molekül durch eine potentielle Energie $-E \cos(\mu, E')$ berücksichtigt [8], die jedes Dipolmoment μ gegenüber einer durch die augenblickliche Anordnung der Nachbarmoleküle bestimmten Achse E' besitzt (die Grösse E ist die sog. Behinderungsenergie). *Onsager* [9] und *Kirkwood* [10] haben dagegen das innere Feld unter direkter Einbeziehung der molekularen Wechselwirkungen auf Grund der Elektrostatik und Statistik neu berechnet. Ein kritischer Vergleich der zuerst für den statischen

Fall entwickelten Theorien von *Debye* und *Onsager* wird von *Frank* [11] gegeben (der auch Einwände widerlegt, die gegen die Debyesche Theorie erhoben worden sind). Auf die Relaxationserscheinungen wurde die Debyesche Theorie von *Debye* und *Ramm* [12], die Onsagersche von *Cole* [13] erweitert. (Die Verallgemeinerung der statischen Theorie von *Kirkwood* auf zeitlich veränderliche Felder steht noch aus.) In den systematischen Relaxationsuntersuchungen von *Fischer* [14] werden beide Theorien diskutiert und bei der Auswertung der Messergebnisse zugrunde gelegt. Die Anwendbarkeit der Debye—Rammischen Theorie ist aber durch das benutzte Kugelmodell eingeschränkt, da — wie Messungen und Theorie zeigen — die Molekülgestalt und das Vorhandensein polarer Gruppen im Molekül die Relaxationserscheinungen auch in verdünnten polaren Lösungen merklich beeinflussen [6], [7]. Gerade mit dem Ziel, durch die Berücksichtigung der Form und der Struktur des Einzelmoleküls auch den Einfluss der Umgebung (im Bilde der Debyeschen Auffassung) genauer hervortreten zu lassen, scheint es uns erwünscht, die Debye—Rammische Theorie auf ellipsoidförmige Moleküle und auf Moleküle mit drehbaren Dipolgruppen zu erweitern.

I. Ellipsoidförmige Moleküle. Die quantitative Behandlung der Relaxationserscheinungen im hochfrequenten elektrischen Felde $F = F_0 e^{i\omega t}$ gründet sich bekanntlich auf die Berechnung des mittleren Dipolmomentes

$$\bar{m} = \frac{\int \mu \cos(u, F) f d\Omega}{\int f d\Omega}, \quad (1)$$

mit dem man unter der Annahme der Clausius-Mosottischen Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\bar{m}}{F} \right) \quad (2)$$

(N ist die Anzahl der Dipolmoleküle pro cm^3 , α die statische Polarisierbarkeit, $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ die komplexe Dielektrizitätskonstante) die für die Dispersion und Absorption massgebenden Grössen ε' und ε'' als Funktionen der Kreisfrequenz ω angeben kann. Die in (1) vorkommende Verteilungsfunktion f ($f d\Omega$ ist die Anzahl der Moleküle, deren Moment μ in der Zeit t im Raumgebiet $d\Omega$ enthalten ist) genügt im Falle von kugelförmigen Molekülen der Differentialgleichung der Diffusion [12]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{kT}{\varrho} \Delta f + \frac{1}{\varrho} \text{div}(f \text{ grad } u), \quad (3)$$

die besagt, dass f einerseits durch die Brownsche Drehbewegung, andererseits durch die auf die Dipole wirkenden Kräfte mit dem Potential u geändert wird. (Die Reibungsgrösse ϱ ist — unter der Annahme des Stokesschen Gesetzes der Reibung einer Kugel vom Radius a in der Flüssigkeit von der Zähigkeit η —

gleich $8\pi\eta a^3$.) Im Falle von ellipsoidförmigen Molekülen tritt an die Stelle des »Diffusionskoeffizienten« $D = \frac{kT}{\rho}$ ein Tensor \mathbf{D} mit den Hauptwerten

$$D_1 = \frac{kT}{\rho_a}, \quad D_2 = \frac{kT}{\rho_b}, \quad D_3 = \frac{kT}{\rho_c}, \quad (4)$$

die den Drehungen um je eine Hauptachse des Ellipsoids (mit Reibungsgrößen ρ_a, ρ_b, ρ_c) entsprechen. An die Stelle von (3) tritt dann die allgemeinere Gleichung [5]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div}(\mathbf{D} \operatorname{grad} f) + \frac{1}{kT} \operatorname{div}(\mathbf{D} f \operatorname{grad} u),$$

oder, in geeigneten Koordinaten x^1, x^2, \dots , mit der üblichen Schreibweise der Tensorrechnung (Summierung über doppelt vorkommende Indizes):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left[\sqrt{g} D^{\sigma\tau} \left(\frac{\partial f}{\partial x^\tau} + \frac{f}{kT} \frac{\partial u}{\partial x^\tau} \right) \right]. \quad (5)$$

Hier ist u , dem erwähnten Debyeschen Ansatz entsprechend, die Summe der von der Wirkung der Umgebung herrührenden Energie $-E \cos(\mu, E')$ und der potentiellen Energie des Dipols im äusseren Felde F , d. h.

$$u = -E \cos(\mu, E') - \mu F \cos(\mu, F). \quad (6)$$

Das Feld F habe die Richtung der Z_0 -Achse eines raumfesten Koordinatensystems; in diesem sei die Richtung E' , die mit der Z' -Achse eines $X'Y'Z'$ -Systems zusammenfällt, durch die Winkel Θ, Φ charakterisiert. Die Lage des

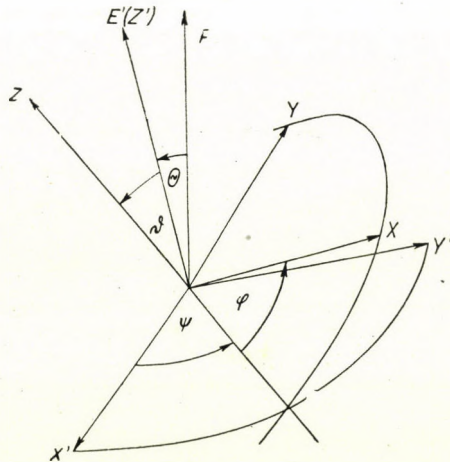


Fig. 1.

molekülfesten XYZ-Systems, dessen Achsen die Hauptachsen des Ellipsoides sind, sei in Bezug auf das $X'Y'Z'$ -System durch die Eulerschen Winkel ϑ, ψ, φ bestimmt (Figur 1); die Richtungskosinusse von μ gegen die Achsen X, Y, Z werden mit α, β, γ bezeichnet:

$$\alpha = \frac{\mu_x}{\mu}, \quad \beta = \frac{\mu_y}{\mu}, \quad \gamma = \frac{\mu_z}{\mu}. \quad (7)$$

Θ und Φ werden vorläufig als feste Werte betrachtet (über die später gemittelt wird), die Koordinaten sind ϑ, ψ, φ :

$$x^1 = \vartheta, \quad x^2 = \psi, \quad x^3 = \varphi. \quad (8)$$

Die Tensorkomponenten $D^{\sigma\tau}$ in (5) können aus den Hauptwerten (4) und aus denjenigen Transformationsbeziehungen bestimmt werden, die zwischen den Drehungen $d\alpha_1, d\alpha_2, d\alpha_3$ um die Hauptachsen des Ellipsoides und den Differentialen $d\vartheta, d\psi, d\varphi$ bestehen. [Wenn wir diese wohlbekannten Beziehungen

$$\begin{aligned} d\vartheta &= \cos \varphi d\alpha_1 - \sin \varphi d\alpha_2, & d\psi &= \frac{1}{\sin \vartheta} (\sin \varphi d\alpha_1 + \cos \varphi d\alpha_2), \\ d\varphi &= -\operatorname{ctg} \vartheta (\sin \varphi d\alpha_1 + \cos \varphi d\alpha_2) + d\alpha_3 \end{aligned} \quad (9)$$

in der Form $dx^\sigma = \sum_{i=1}^3 a_i^\sigma d\alpha_i$ zusammenfassen, dann ist $D^{\sigma\tau} = \sum_{i=1}^3 a_i^\sigma a_i^\tau D_i$.

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} D^{11} &= kT \left(\frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_b} \right), \\ D^{12} &= D^{21} = kT \left(\frac{1}{\varrho_a} - \frac{1}{\varrho_b} \right) \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\sin \vartheta}, \\ D^{22} &= kT \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_b} \right), \\ D^{23} &= D^{32} = -kT \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_b} \right), \\ D^{33} &= kT \left[\operatorname{ctg}^2 \vartheta \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_b} \right) + \frac{1}{\varrho_c} \right], \\ D^{31} &= D^{13} = -kT \left(\frac{1}{\varrho_a} - \frac{1}{\varrho_b} \right) \operatorname{ctg} \vartheta \sin \varphi \cos \varphi, \end{aligned} \quad (10)$$

ferner $\sqrt{g} = \sin \vartheta$. Für die potentielle Energie u in (6) findet man unter Anwendung der Sätze der sphärischen Trigonometrie den Ausdruck:

$$\begin{aligned} u &= u_0 + u_1 e^{i\omega t}, \quad u_0 = -E [\sin \vartheta (\alpha \sin \varphi + \beta \cos \varphi) + \gamma \cos \vartheta], \\ u_1 &= -\mu F_0 \left\{ \cos \Theta [\sin \vartheta (\alpha \sin \varphi + \beta \cos \varphi) + \gamma \cos \vartheta] + \right. \\ &\quad \left. + \sin \Theta [\cos \vartheta \sin \psi (\alpha \sin \varphi + \beta \cos \varphi) - \cos \psi (\alpha \cos \varphi - \right. \\ &\quad \left. - \beta \sin \varphi) - \gamma \sin \vartheta \sin \psi] \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Mit (8), (10) und (11) ist die Form der Differentialgleichung (5) bestimmt.

Zur Lösung macht man den Ansatz :

$$f = f_0 + f_1 e^{i\omega t}; \quad (12)$$

hier ist $f_0 = Ce^{-\frac{u_0}{kT}}$ die Boltzmannsche Verteilungsfunktion für den statischen Fall, also f_0 genügt der Gl. (5) (mit $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$ und $u = u_0$). Wenn man dies beachtet und die bei den üblichen Feldstärken sehr kleinen (mit $\left(\frac{F_0}{kT}\right)^2$ proportionalen) Glieder $f_1 \frac{\partial u_1}{\partial x^\tau}$ vernachlässigt, dann ergibt sich für f_1 die Gleichung :

$$i\omega f_1 = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left[\sqrt{g} D^{\sigma\tau} \left(\frac{\partial f_1}{\partial x^\tau} + \frac{f_1}{kT} \frac{\partial u_0}{\partial x^\tau} + \frac{f_0}{kT} \frac{\partial u_1}{\partial x^\tau} \right) \right]. \quad (13)$$

Bei der weiteren Betrachtung dieser Gleichung beschränken wir uns aus später zu erwähnenden Gründen auf das Modell des *Rotationsellipsoides*, durch das schon die Gestalt vieler Molekeln einigermaßen angenähert werden kann. Wir wählen die Z-Achse zur Symmetrieachse und setzen :

$$\beta = 0, \quad \varrho_a = \varrho_b = \varrho, \quad \frac{\varrho}{\varrho_c} = r; \quad (14)$$

das Verhältnis der Behinderungsenergie zur thermischen Energie kT sei mit y bezeichnet :

$$y = \frac{E}{kT}. \quad (15)$$

Nach der Ausführung der erwähnten Substitutionen schreibt sich die Gl. (13) in der Form :

$$\frac{i\omega\varrho}{kT} f_1 = D[f_1] + yH[f_1] + G(\vartheta, \psi, \varphi), \quad (16)$$

mit

$$D[f_1] = \frac{\partial^2 f_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} + \left(r + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial^2 f_1}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \psi^2} - \quad (17)$$

$$- 2 \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \psi \partial \varphi},$$

$$H[f_1] = \gamma \left(2 \cos \vartheta \cdot f_1 + \sin \vartheta \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \right) + \alpha \left\{ (r+1) \sin \vartheta \cdot f_1 - \right. \quad (18)$$

$$\left. - \cos \vartheta \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \right\} \sin \varphi - \left(r \sin \vartheta + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \right) \cos \varphi \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} +$$

$$+ \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \cos \varphi \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \psi}$$

und

$$\begin{aligned}
 G(\vartheta, \psi, \varphi) &= \frac{\nu F_0}{kT} e^{y(\gamma \cos \vartheta + \alpha \sin \vartheta \sin \varphi)} [\cos \Theta \{2\gamma \cos \vartheta + \alpha(r + \\
 &+ 1) \sin \vartheta \sin \varphi - y[\gamma^2 \sin^2 \vartheta + \alpha^2(\cos^2 \vartheta + r \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) - \\
 &- 2\alpha\gamma \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi]\} - \sin \Theta \{[a(r+1) \cos \varphi + y(\alpha^2 r \sin \vartheta \sin \varphi \cos \varphi + \\
 &+ \alpha\gamma \cos \vartheta \cos \varphi)] \cos \psi + [2\gamma \sin \vartheta - \alpha(r+1) \cos \vartheta \sin \varphi + \\
 &+ y(\gamma^2 \sin \vartheta \cos \vartheta + \alpha^2(r \cos^2 \varphi - 1) - \alpha\gamma(\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \sin \varphi)] \sin \psi \}] \equiv \\
 &\equiv \frac{\nu F_0}{kT} [\cos \Theta \cdot A(\vartheta, \varphi) - \sin \Theta \cdot B(\vartheta, \psi, \varphi)]. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Die Gl. (16) kann prinzipiell folgendermassen gelöst werden. Man bestimmt die Eigenwerte λ_n und Eigenfunktionen X_n der Gl.

$$D[X] + yH[X] = -\lambda X, \quad (20)$$

entwickelt die bekannte Funktion G nach den X_n :

$$G = \Sigma c_n X_n, \quad (21)$$

und geht mit dem Ansatz

$$f_1 = \Sigma A_n X_n \quad (22)$$

in (16) ein; es folgt dann:

$$A_n = \frac{c_n}{\lambda_n + \frac{i\omega Q}{kT}}. \quad (23)$$

Wegen der Kompliziertheit der Gl.-en (16), bzw. (20) kommen praktisch nur Näherungslösungen in Betracht, für entsprechend kleine und grosse Werte von y .

a) *Im Falle von kleinen y* wird das Glied $yH[X]$ in (20) als Störung betrachtet, d. h. man geht von der Gl.

$$D[U] + \lambda U = 0 \quad (24)$$

aus. Diese ist (von der physikalischen Bedeutung von r und λ abgesehen) mit der Wellengleichung des symmetrischen Kreisels identisch [15]. Die Eigenwerte und die (unnormierten) Eigenfunktionen sind:

$$\lambda_{mnp} = j(j+1) + n^2(r-1), \quad (25)$$

$$U_{mnp} = x^{\frac{d}{2}}(1-x)^{\frac{s}{2}} F(-p, 1+d+s+p, 1+d, x) e^{i(n\varphi+m\psi)}; \quad (26)$$

hier sind $m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; $p = 0, 1, 2, \dots$; $d = |m-n|$, $s = |m+n|$, $j = p +$ die grössere der Zahlen d und s ; $x = \frac{1}{2}(1 - \cos \vartheta)$, und $F(-p, \dots)$

bedeutet die Jacobischen Polynome. (Es sei hier erwähnt, dass im Falle des allgemeinen Ellipsoides an die Stelle von (24) die Wellengleichung des asymmetrischen Kreisels träte und das ganze Problem zu viel umständlicheren Rechnungen führte.)

Bei der Ausführung der Störungsrechnung ist es anstatt der nach (20) geschilderten Methode zweckmässiger, gleich die Gl. (16) zu behandeln. Mit dem Ansatz

$$f_1 = \frac{\mu F_0}{kT} [\cos \Theta \cdot P(\vartheta, \varphi) - \sin \Theta \cdot Q(\vartheta, \varphi, \psi)] \quad (27)$$

zerfällt (16) in die zwei Gleichungen:

$$wP = D[P] + yH[P] + A \quad (28a), \quad wQ = D[Q] + yH[Q] + B, \quad (28b)$$

mit

$$w = \frac{i\omega \varrho}{kT}. \quad (29)$$

Die Ausdrücke A und B (vgl. (19)) können in der Form

$$A = \Sigma [a_i^{(0)} + ya_i^{(1)} + \dots] U_i, \quad B = \Sigma [b_i^{(0)} + yb_i^{(1)} + \dots] U'_i \quad (30)$$

entwickelt werden, wo U_i und U'_i die zum Eigenwerte λ_i gehörigen Eigenfunktionen von (24) sind. (Bei U_i ist in (26) $m = 0$, bei U'_i ist $m = \pm 1$.) Es sei für die Lösungen von (28a, b) angesetzt:

$$P = \Sigma p_i U_i = \Sigma [p_i^{(0)} + yp_i^{(1)} + \dots] U_i, \quad Q = \Sigma q_i U'_i = \Sigma [q_i^{(0)} + yq_i^{(1)} + \dots] U'_i. \quad (31)$$

Trägt man diese in (28a, b) ein, dann erhält man mit den durch die Gl.-en

$$H[U_i] = \Sigma_k H_{ik} U_k, \quad H[U'_i] = \Sigma_k H'_{ik} U'_k \quad (32)$$

definierten Matrixelementen H_{ik} , H'_{ik} des (nicht selbstadjungierten) Operators H und mit der Abkürzung

$$T_k = \lambda_k + w \quad (33)$$

für die gesuchten $p_i^{(0)}$, $p_i^{(1)}$, ... die Ausdrücke:

$$p_i^{(0)} = \frac{a_i^{(0)}}{T_i}, \quad p_i^{(1)} = \frac{1}{T_i} \left[a_i^{(1)} + \Sigma_k p_k^{(0)} H_{ki} \right] = \frac{1}{T_i} \left[a_i^{(1)} + \Sigma_k \frac{a_k^{(0)} H_{ki}}{T_k} \right], \quad (34)$$

$$p_i^{(2)} = \frac{1}{T_i} \left[a_i^{(2)} + \Sigma_k p_k^{(1)} H_{ki} \right] = \frac{1}{T_i} \left[a_i^{(2)} + \Sigma_k \frac{a_k^{(1)} H_{ki}}{T_k} + \Sigma_{k,l} \frac{a_l^{(0)} H_{lk} H_{ki}}{T_k T_l} \right], \dots;$$

analoge Beziehungen gelten für $q_i^{(0)}$, $q_i^{(1)}$, ...

Diejenigen Eigenwerte λ_i und (unnormierten) Eigenfunktionen U_i , U'_i (geeignete Linearkombinationen der Funktionen (26)), die zur Berechnung des mittleren Momentes bis zur zweiten Näherung einschliesslich nötig sind, sind die folgenden:

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 = 2 & \quad ; \quad U_1 = \cos \vartheta, & U'_1 &= \sin \vartheta \sin \psi, \\
 \lambda_2 = r + 1 & \quad ; \quad U_2 = \sin \vartheta \sin \varphi, & U'_{2a} &= \cos \varphi \cos \psi - \cos \vartheta \sin \varphi \sin \psi, \\
 & & U'_{2b} &= \cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi, \\
 \lambda_3 = 6 & \quad ; \quad U_3 = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta, & U'_3 &= \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi, \\
 \lambda_4 = r + 5 & \quad ; \quad U_4 = \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi, & U'_4 &= \cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi - (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \sin \varphi \sin \psi, \\
 \lambda_5 = 4r + 2 & \quad ; \quad U_5 = \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi, & U'_5 &= \sin \vartheta (\sin 2\varphi \cos \psi + \cos \vartheta \cos 2\varphi \sin \psi).
 \end{aligned} \tag{35}$$

Mit diesen Eigenfunktionen ergibt sich nach längeren Rechnungen für die Entwicklungen (30):

$$\begin{aligned}
 A &= 2\gamma U_1 + \alpha(r+1)U_2 + y \left[(2\gamma^2 - \alpha^2)U_3 + \alpha\gamma(r+5)U_4 - \alpha^2 \left(r + \frac{1}{2} \right) U_5 \right] + \\
 &\quad + y^2 \left[\frac{1}{5} \gamma U_1 + \frac{1}{10} \alpha(r+1)U_2 + \dots \right] + \dots, \\
 B &= 2\gamma U'_1 + \alpha(r+1)U'_{2a} + y \left[\frac{1}{2} \alpha\gamma(r-1)U'_{2b} + \frac{3}{2} (2\gamma^2 - \alpha^2)U'_3 + \frac{1}{2} \alpha\gamma(r+5)U'_4 + \right. \\
 &\quad \left. + \alpha^2 \left(r + \frac{1}{2} \right) U'_5 \right] + y^2 \left[\frac{2}{5} \gamma U'_1 + \frac{1}{5} \alpha(r+1)U'_{2a} + \dots \right] + \dots;
 \end{aligned} \tag{36}$$

die mit Punkten angedeuteten Glieder haben auf das mittlere Moment in der zweiten Näherung keinen Einfluss. Die Matrixelemente H_{ik} und H'_{ik} werden, um Raum zu sparen, nicht ausgeschrieben. (Die aus ihnen gebildeten Produkte, die in der zweiten Näherung vorkommen, können aus der späteren Gl. (41) — unter Beachtung von (34) und (36) — abgelesen werden.)

Die vollständige Verteilungsfunktion f lautet nach dem Obigen (vgl. (12), (27) und (31)):

$$f = f_0 + \frac{\mu F_0 e^{i\omega t}}{kT} (\cos \Theta \sum p_i U_i - \sin \Theta \sum q_i U'_i). \tag{37}$$

Es gilt ferner auf Grund von (6), (11) (mit $\beta = 0$) und (35):

$$\cos(\mu, F) = \cos \Theta (\gamma U_1 + \alpha U_2) - \sin \Theta (\gamma U'_1 + \alpha U'_{2a}), \tag{38}$$

und es ist in (1) $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi \cdot \sin \Theta d\Theta d\Phi$ zu setzen, da man ausser den verschiedenen Lagen des Moleküls auch über alle Richtungen Θ, Φ mitteln muss (die in der Flüssigkeit mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen). Die Mittelung ist auf Grund der Orthogonalität der Eigenfunktionen U_i und U'_i leicht auszuführen; man erhält:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{9kTC(\gamma)} [\gamma(p_1 + 2q_1) + \alpha(p_2 + 2q_{2a})] \tag{39}$$

mit

$$C(\gamma) = \frac{\sinh y}{y} = 1 + \frac{1}{6} y^2 + \frac{1}{120} y^4 + \dots \tag{40}$$

Wir brauchen also zur Kenntnis von \bar{m} unter den p_i, q_i in (31) bzw. in (34) nur p_1, p_2, q_1, q_{2a} zu bestimmen. So ergibt es sich bis zur zweiten Näherung einschliesslich:

$$\begin{aligned}
 \bar{m} &= \frac{\mu^2 F}{3kT} \left\{ \frac{2\gamma^2}{T_1} + \frac{\alpha^2(1+r)}{T_2} + \frac{y^2}{6} \left[\alpha^2 \gamma^2 \left(\frac{1-r}{T_1 T_2} - \frac{1-r}{T_2^2} + \frac{2r}{T_1^2 T_2} - \frac{1+3r}{T_1 T_2^2} + \frac{1+r}{T_2^3} \right) + \frac{2\gamma^2(\alpha^2 - 2\gamma^2)}{T_1 T_4} \right. \right. \\
 &\quad - \frac{\alpha^2(\alpha^2 - 2\gamma^2)(2-r)}{T_2 T_4} - \frac{\alpha^2 \gamma^2(5+r)}{T_1 T_5} - \frac{\alpha^2 \gamma^2(5+r)}{T_2 T_5} - \frac{\alpha^4 r(1+2r)}{T_2 T_6} - \frac{8\gamma^4}{T_1^2 T_4} - \frac{\alpha^4(1+r)(2-r)}{T_2^2 T_4} \\
 &\quad \left. \left. - \frac{2\alpha^2 \gamma^2(2+r)}{T_1^2 T_5} - \frac{3\alpha^2 \gamma^2(1+r)}{T_2^2 T_5} - \frac{\alpha^4 r(1+r)(1+2r)}{T_2^2 T_6} + \frac{2\alpha^2 \gamma^2(5-r)}{T_1 T_2 T_4} - \frac{\alpha^2 \gamma^2(7+5r)}{T_1 T_2 T_5} \right] \right\}. \tag{41}
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck lässt sich auf Grund der Identität (vgl. (33))

$$\frac{1}{T_i T_k} = \frac{1}{\lambda_k - \lambda} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_k} \right) \quad (42)$$

und einiger (bis zu Gliedern mit y^2 einschliesslich gültigen) Beziehungen — wie z. B.

$$\frac{a + by^2}{T_1} - \frac{cy^2}{T_1^2} = \frac{a + by^2}{T_1 + \frac{c}{a}y^2} = \frac{a}{2} \frac{1 + \left(\frac{b}{a} - \frac{c}{2a}\right)y^2}{1 + i\omega \frac{\rho}{2kT} \left(1 - \frac{c}{2a}y^2\right)} \quad (43)$$

— auf die unten angegebene Gestalt (44)—(45) bringen.

Die Rechnung ergibt, dass das mittlere Dipolmoment \bar{m} sich in der üblichen Form als Summe von Debyeschen Gliedern ausdrücken lässt:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3kT} \sum \frac{C_n}{1 + i\omega\tau_n}, \quad (44)$$

wo in der zweiten Näherung 6 Relaxationszeiten τ_n auftreten; diese und deren „Gewichte“ C_n sind:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{\rho}{2kT} \left\{ 1 - \frac{y^2}{12} \left[\gamma^2 - \frac{2\alpha^2(r+1)}{(r-1)(r+3)} \right] \right\}, \\ C_1 &= \gamma^2 \left[1 - \frac{y^2}{6} \left\{ 1 - \frac{\gamma^2}{4} + \frac{\alpha^2}{2} \left[\frac{r+5}{(r+3)^2} + \frac{5r+1}{(r-1)^2} \right] \right\} \right]; \\ \tau_2^\pm &= \frac{\rho}{(r+1)kT} \left\{ 1 \pm \frac{y\gamma}{\sqrt{6}(r+1)} - \frac{y^2}{3} \left[\frac{\alpha^2(r^2-4r-1)}{(r-5)(3r+1)} - \frac{\gamma^2(r+7)}{8(r^2-1)} \right] \right\}, \\ C_2^\pm &= \frac{\alpha^2}{2} \left[1 \pm \frac{y\gamma}{\sqrt{6}(r+1)} - \frac{y^2}{6} \left\{ \alpha^2 \left[1 + \frac{r^2}{(3r+1)^2} + \frac{2r-7}{(r-5)^2} \right] - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \gamma^2 \left[\frac{5r+1}{2(r-1)^2} - \frac{r-21}{16(r-5)} \right] \right\} \right]; \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \tau_3 &= \frac{\rho}{6kT}, & C_3 &= \frac{y^2}{72} \left(\gamma^2 - \alpha^2 \frac{2r-4}{r-5} \right)^2; \\ \tau_4 &= \frac{\rho}{(r+5)kT}, & C_4 &= \frac{y^2}{96} \alpha^2 \gamma^2 \frac{(r+7)^2}{(r+3)^2}; \\ \tau_5 &= \frac{\rho}{(4r+2)kT}, & C_5 &= \frac{y^2}{6} \alpha^4 \frac{r^2}{(3r+1)^2}. \end{aligned}$$

Nach (7) und (14) ist

$$a = \sin \vartheta_0, \quad \gamma = \cos \vartheta_0, \quad (46)$$

wenn ϑ_0 den Winkel zwischen dem Dipol μ und der Symmetrieachse des Rotationsellipsoids bedeutet.

Im Falle kugelförmiger Moleküle ($r = 1$) kommen in derselben Näherung nur zwei Relaxationszeiten vor :

$$\tau_{\text{I}} = \frac{\varrho}{2kT} \left(1 - \frac{y^2}{12}\right), \quad C_{\text{I}} = 1 - \frac{y^2}{8}; \quad \tau_{\text{II}} = \frac{\varrho}{6kT}, \quad C_{\text{II}} = \frac{y^2}{72}. \quad (47)$$

(Diese für $r = 1$ und $\alpha = 0$ sofort aus (45) folgenden Gl.-en bestehen auch für $r = 1, \alpha \neq 0$ ($\alpha^2 + \gamma^2 = 1$). Im letzteren Falle werden zwar die ersten vier Ausdrücke von (45) unendlich, aber die Summe (44) geht — wie es am einfachsten auf Grund von (41) zu zeigen ist — in die den Gl.-en (47) entsprechende Summe über.)

Im Falle relativ kleiner Frequenzen (d. h. wenn $\frac{1}{1 + i\omega\tau_n} \approx 1 - i\omega\tau_n$) folgt aus (44)–(45) für das mittlere Moment :

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3kT} \left\{ 1 - \frac{y^2}{9} - i\omega \frac{\varrho}{2kT} \left[1 - \frac{r-1}{r+1} \sin^2 \vartheta_0 - \frac{11}{54} y^2 S(r, \vartheta_0) \right] \right\}, \quad (48)$$

mit $S(r, \vartheta_0) = 1 - \frac{12}{11} \frac{r-1}{r+1} \sin^2 \vartheta_0 \left[1 - \frac{\sin^2 \vartheta_0}{4(2r+1)} + \frac{\cos^2 \vartheta_0 (r^2 + 2r - 11)}{4(r+1)^2 (r+5)} \right]$.

Die Funktion $S(r, \vartheta_0)$, die für kugelförmige Moleküle den Wert 1 hat, enthält den Einfluss der Molekülform und der Lage des Dipolmomentes auf den der Behinderungsenergie entsprechenden Teil der dielektrischen Relaxation. Der Verlauf von S wird in Abhängigkeit von r für verschiedene Winkel ϑ_0 in der

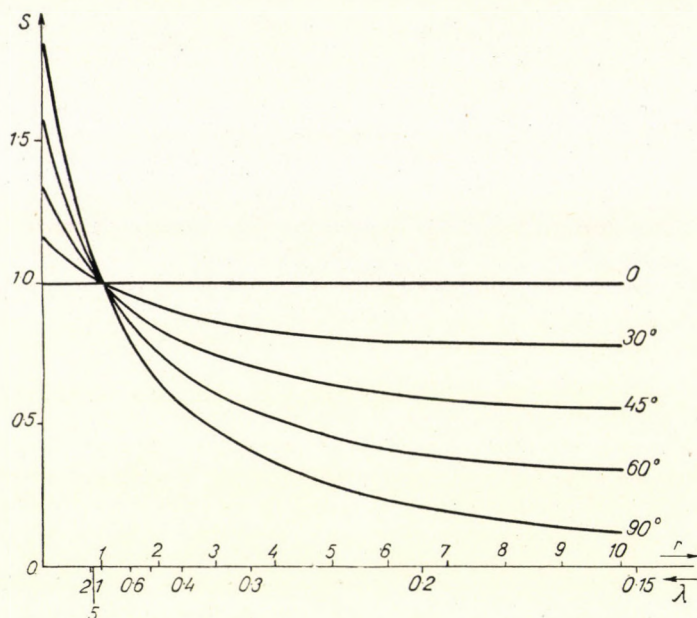


Fig. 2.

Fig. 2 dargestellt. Unsere bisherigen Resultate sind auf jedes solche Modell anwendbar, dessen Drehungen mit zwei Reibungsgrößen (ϱ, ϱ_c , vgl. (14)) zu charakterisieren sind. Im besonderen Falle des Rotationsellipsoids lässt sich (nach dem diesbezüglichen Stokesschen Gesetz) das Verhältnis r der zwei Reibungsgrößen als Funktion des Achsenverhältnisses $\lambda = \frac{a}{c}$ bestimmen [3], [6]. Einige Werte von λ sind auf der r -Achse der Figur 2 aufgetragen, um den Einfluss der Molekülform leichter überblicken zu können.

b) Im Falle grosser Werte von γ ($\gamma \gg 1$, d. h. $E \gg kT$) kann das mittlere Moment nach Debye und Ramm ohne Verwendung der Differentialgleichung (16) bestimmt werden. Ein Molekül nämlich, dessen Dipol μ mit der sehr grossen Behinderungsenergie E an die Richtung E' gebunden ist, kann um diese Richtung nur kleine Schwingungen ausführen, neben denen die Brownsche Bewegung vernachlässigt werden kann, so dass man im wesentlichen zu dem Problem eines in einem reibenden Medium unter der Wirkung des elektrischen Wechselfeldes sich drehenden ellipsoidförmigen Oszillators gelangt.

In der Gleichgewichtslage ($\vartheta_e, \psi_e, \varphi_e$) des Oszillators hat (wegen $E \gg \mu F$) die potentielle Energie u_0 in (11) ihren kleinsten Wert, d. h. es gilt (im Falle des allgemeinen Ellipsoids):

$$\sin \vartheta_e \sin \varphi_e = \alpha, \quad \sin \vartheta_e \cos \varphi_e = \beta, \quad \cos \vartheta_e = \gamma, \quad (49)$$

während ψ_e beliebige Werte annehmen kann.

Die Drehbewegung des Ellipsoids wird, unter der üblichen Vernachlässigung der Trägheitseffekte, durch die bekannten Gl-en

$$w_x = \frac{M_x}{\varrho_a} = \frac{\mu_y(F_z + E'_z) - \mu_z(F_y + E'_y)}{\varrho_a}, \dots \quad (50)$$

bestimmt. ($E'_x \dots$ sind die Komponenten der Feldstärke, die der Behinderungsenergie E entspricht und die den Betrag E/μ hat.) Aus (50) folgt unter Verwendung der Gl-en $\dot{\vartheta} = w_x \cos \varphi - w_y \sin \varphi, \dots$ und der Sätze der sphärischen Trigonometrie:

$$\begin{aligned} \dot{\vartheta} &= (E + \mu F \cos \Theta) \left[\cos \vartheta \left(\frac{\alpha}{\varrho_b} \sin \varphi + \frac{\beta}{\varrho_a} \cos \varphi \right) - \gamma \sin \vartheta \left(\frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_b} \right) \right] - \\ &- \mu F \sin \Theta \left[\sin \vartheta \sin \psi \left(\frac{\alpha}{\varrho_b} \sin \varphi + \frac{\beta}{\varrho_a} \cos \varphi \right) + \gamma \cos \vartheta \sin \psi \left(\frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_b} \right) + \right. \\ &\left. + \gamma \left(\frac{1}{\varrho_a} - \frac{1}{\varrho_b} \right) \cos \psi \sin \varphi \cos \varphi \right], \\ \dot{\varphi} &= (E + \mu F \cos \Theta) \left[\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \left(\frac{\alpha}{\varrho_b} \cos \varphi - \frac{\beta}{\varrho_a} \sin \varphi \right) + \frac{\sin \vartheta}{\varrho_c} (\alpha \cos \varphi - \beta \sin \varphi) + \right. \\ &+ \gamma \left(\frac{1}{\varrho_a} - \frac{1}{\varrho_b} \right) \cos \psi \sin \varphi \cos \varphi \left. \right] + \mu F \sin \Theta \left[\frac{1}{\varrho_c} \cos \vartheta \sin \psi (\alpha \cos \varphi - \beta \sin \varphi) + \right. \\ &+ \frac{1}{\varrho_c} \cos \psi (\alpha \sin \varphi + \beta \cos \varphi) - \cos \vartheta \sin \psi \left(\frac{\alpha}{\varrho_b} \cos \varphi - \frac{\beta}{\varrho_a} \sin \varphi \right) + \\ &\left. + \gamma \left(\frac{1}{\varrho_a} - \frac{1}{\varrho_b} \right) \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \sin \psi \sin \varphi \cos \varphi + \gamma \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \cos \psi \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_a} + \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_b} \right) \right]. \end{aligned} \quad (51)$$

(Der Ausdruck für ψ wird nicht gebraucht werden.) Diese allgemeinen Beziehungen vereinfachen sich wesentlich in der Umgebung der Gleichgewichtslage. Hier kann man nach der Ausführung der Substitutionen

$$\hat{v} \rightarrow \hat{v}_e + \hat{v}, \quad \varphi \rightarrow \varphi_e + \varphi, \quad (52)$$

wo in der rechten Seite \hat{v} und φ kleine Größen sind, die Näherungen $\cos \hat{v} = \cos \hat{v}_e - \hat{v} \sin \hat{v}_e$ usw. anwenden, bzw. in den kleinen Gliedern mit dem Koeffizient μF \hat{v} und φ gleich Null setzen. So entsteht aus (51):

$$\begin{aligned} \dot{\hat{v}} &= -E(c_1 \hat{v} + c_2 \varphi) - \mu F \sin \Theta \left(c_1 \sin \psi_e - \frac{c_2}{\kappa} \cos \psi_e \right), \\ \dot{\varphi} &= -E(c_3 \hat{v} + c_4 \varphi) - \mu F \sin \Theta \left(c_3 \sin \psi_e - \frac{c_4}{\kappa} \cos \psi_e \right), \end{aligned} \quad (53)$$

mit $\kappa = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$, $c_1 = \frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{\alpha^2}{\varrho_b} + \frac{\beta^2}{\varrho_a} \right)$, $c_2 = \kappa^2 c_3 = \frac{\alpha\beta\gamma}{\kappa} \left(\frac{1}{\varrho_b} - \frac{1}{\varrho_a} \right)$, $c_4 = \frac{\gamma^2}{\kappa^2} \left(\frac{\alpha^2}{\varrho_a} + \frac{\beta^2}{\varrho_b} \right) + \frac{\kappa^2}{\varrho_c}$.

Auf gleiche Weise erhält man mit (52) für $\mu \cos(\mu, F)$ ($= -u_1/F_0$, vgl. (11)) den Ausdruck:

$$\mu \cos(\mu, F) = \mu [\cos \Theta - \sin \Theta (\hat{v} \sin \psi_e - \kappa \varphi \cos \psi_e)]. \quad (54)$$

Die Lösung von (53) (mit $F = F_0 e^{i\omega t}$) lautet:

$$\hat{v} = \mu F \sin \Theta (a_1 \sin \psi_e + b_1 \cos \psi_e), \quad \varphi = \mu F \sin \Theta (a_2 \sin \psi_e + b_2 \cos \psi_e), \quad (55)$$

wo a_1, a_2, b_1, b_2 leicht zu bestimmende Konstanten sind. Der Mittelwert von (54) berechnet sich mit (55) und unter Beachtung

$$\begin{aligned} \text{von } \overline{\sin^2 \Theta \sin^2 \psi_e} &= \overline{\sin^2 \Theta \cos^2 \psi_e} = \frac{1}{3} \text{ zu} \\ \bar{m} &= \frac{1}{3} \mu^2 F (-a_1 + \kappa b_2) = \frac{2}{3} \mu^2 F \frac{EB + i\omega A}{E^2 B + 2i\omega EA - \omega^2}, \end{aligned} \quad (56)$$

wo A und B die unten in (59) angegebenen Ausdrücke bedeuten.

Die Rechnung ergibt (wie eine Umformung des Resultates (56) zeigt), dass das mittlere Dipolmoment sich mit zwei Relaxationszeiten ausdrücken lässt:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3E} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{1}{1 + i\omega\tau_2} \right), \quad (57)$$

$$\tau_1 = \frac{A + \sqrt{A^2 - B}}{EB}, \quad \tau_2 = \frac{A - \sqrt{A^2 - B}}{EB}; \quad (58)$$

hier sind

$$A = \frac{1}{2} \left(\frac{\beta^2 + \gamma^2}{\varrho_a} + \frac{\gamma^2 + \alpha^2}{\varrho_b} + \frac{\alpha^2 + \beta^2}{\varrho_c} \right), \quad B = \frac{\alpha^2}{\varrho_b \varrho_c} + \frac{\beta^2}{\varrho_c \varrho_a} + \frac{\gamma^2}{\varrho_a \varrho_b}. \quad (59)$$

Im speziellen Falle des Rotationsellipsoides ($\varrho_a = \varrho_b = \varrho$, $\alpha = \sin \hat{v}_0$, $\gamma = \cos \hat{v}_0$) gilt:

$$\tau_1 = \frac{\varrho}{E}, \quad \tau_2 = \frac{1}{E \left(\frac{\alpha^2}{\varrho_c} + \frac{\gamma^2}{\varrho} \right)}, \quad (60)$$

und für die Kugel: $\tau_1 = \tau_2 = \varrho/E$.

Bei relativ kleinen Frequenzen ($\omega\tau_n \ll 1$) ergibt sich aus (57)–(59) für die durch die Gl.

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 F}{3/2 E} (1 - i\omega\tau_{eff}) \quad (61)$$

definierte »effektive Relaxationszeit« (oder »Langwellenrelaxationszeit«) τ_{eff} der Wert:

$$\tau_{eff} = \frac{1}{2E} \frac{(\beta^2 + \gamma^2) \varrho_b \varrho_c + (\gamma^2 + \alpha^2) \varrho_c \varrho_a + (\alpha^2 + \beta^2) \varrho_a \varrho_b}{\alpha^2 \varrho_a + \beta^2 \varrho_b + \gamma^2 \varrho_c}, \quad (62)$$

woraus im Falle des Rotationsellipsoides

$$\tau_{eff} = \frac{\varrho}{2E} \left(1 + \frac{\varrho_c}{\alpha^2 \varrho + \gamma^2 \varrho_c} \right), \quad (63)$$

und im Falle der Kugel $\tau_{eff} = \varrho/E$ folgt.

II. Moleküle mit drehbaren Dipolgruppen. Hier wird der einfache und häufige Fall betrachtet, in dem das Molekül zwei gleiche Dipolgruppen mit gemeinsamer Drehachse Z besitzt. Die zur Drehachse senkrechten Komponenten der Momente der Gruppen seien μ_1 und $\mu_2 = \mu_1$; die Summe der parallelen Komponenten sei Null. Die Reibungskonstante, die bei den Drehungen des ganzen Moleküls (um die X - und Y -Achsen) auftritt, wird mit ϱ bezeichnet, die Reibungskonstante hingegen, die sich auf die Drehungen je einer Gruppe um die Z -Achse bezieht, mit ϱ_1 . Wir setzen freie Drehbarkeit voraus, d. h. wir nehmen an, dass die Drehungen der Gruppen durch innermolekulare Kräfte nicht behindert werden.

Das Problem kann analog wie im vorherigen Falle der ellipsoidförmigen Moleküle behandelt werden. Für die Koordinaten x^σ in der allgemeinen Gl. (5) können wir ausser den Winkeln ϑ und ψ (die die Richtung der Molekülachse festlegen) die Eigendrehungswinkel φ_1 und φ_2 wählen, es ist aber zweckmässiger, statt der letzteren die Variablen

$$\chi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}, \quad \eta = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2} \quad (64)$$

einzuführen ($x^1 = \vartheta$, $x^2 = \psi$, $x^3 = \chi$, $x^4 = \eta$). Der Tensor \mathbf{D} hat jetzt die Hauptwerte (vgl. (4)): kT/ϱ , kT/ϱ , kT/ϱ_1 , kT/ϱ_1 . Aus diesen Werten und aus den leicht zu verallgemeinernden Gl.-en (9) lassen sich die Tensor-komponenten bestimmen:

$$\begin{aligned} D^{11} &= D^{22} \sin^2 \vartheta = \frac{kT}{\varrho}, & D^{33} &= \frac{kT}{\varrho} \operatorname{ctg}^2 \vartheta + \frac{kT}{2\varrho_1}, \\ D^{44} &= \frac{kT}{2\varrho_1}, & D^{23} &= D^{32} = -\frac{kT}{\varrho} \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta}, \end{aligned} \quad (65)$$

die übrigen sind null; es ist ferner $\sqrt{g} = 2 \sin \vartheta$. Der Ausdruck für die potentielle Energie u kann aus der Gl. (11) erhalten werden, indem man diese mit $\varphi = \varphi_1$ und $\varphi = \varphi_2$ aufschreibt, in der Summe $\alpha = 1$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$, $\mu = \mu_1$ setzt und (64) berücksichtigt:

$$\begin{aligned} u &= u_0 + u_1 e^{i\omega t}, & u_0 &= -2E \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta, \\ u_1 &= -2\mu_1 F_0 [\cos \Theta \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta + \sin \Theta (\cos \vartheta \sin \psi \sin \chi - \\ &\quad - \cos \psi \cos \chi) \cos \eta]. \end{aligned} \quad (66)$$

Auf diese Weise erhalten wir mit dem Ansatz (12) und mit den Bezeichnungen

$$y = \frac{E}{kT}, \quad r = \frac{\varrho}{\epsilon_1} \quad (67)$$

die (der Gl. (16) entsprechende) Gleichung:

$$\frac{i\omega\varrho}{kT} f_1 = D[f_1] + yH[f_1] + G(\vartheta, \psi, \chi, \eta); \quad (68)$$

hier sind:

$$\begin{aligned} D[f_1] &= \frac{\partial^2 f_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \psi^2} + \left(\frac{r}{2} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial^2 f_1}{\partial \chi^2} + \frac{r}{2} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta^2} - \\ &\quad - 2 \frac{\cos \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \psi \partial \chi}, \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} H[f_1] &= 2 \left\{ (r+1) \sin \vartheta f_1 - \cos \vartheta \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \right\} \sin \chi + \left[\frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial f_1}{\partial \psi} - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{r}{2} \sin \vartheta + \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \right) \frac{\partial f_1}{\partial \chi} \right] \cos \chi \cos \eta + r \sin \vartheta \sin \chi \sin \eta \frac{\partial f_1}{\partial \eta}, \end{aligned} \quad (70)$$

$$G = \frac{2\mu_1 F_0}{kT} [\cos \Theta \cdot A(\vartheta, \chi, \eta) + \sin \Theta \cdot B(\vartheta, \psi, \chi, \eta)],$$

$$\begin{aligned} A &= e^{2y \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta} \left\{ (r+1) \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta - y [2 \cos^2 \vartheta \cos^2 \eta + \right. \\ &\quad \left. + r \sin^2 \vartheta (\cos^2 \chi \cos^2 \eta + \sin^2 \chi \sin^2 \eta)] \right\}, \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} B &= e^{2y \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta} \left\{ (r+1) (\cos \vartheta \sin \psi \sin \chi - \cos \psi \cos \chi) \cos \eta + \right. \\ &\quad \left. + y [2 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi \cos^2 \eta - r \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi (\cos^2 \chi \cos^2 \eta + \right. \\ &\quad \left. + \sin^2 \chi \sin^2 \eta) - r \sin \vartheta \cos \psi \sin \chi \cos \chi (\cos^2 \eta - \sin^2 \eta)] \right\}. \end{aligned}$$

a) *Im Falle von kleinen y* gehen wir wieder von der Gl. $D[U] + \lambda U = 0$ aus. Die Eigenfunktionen dieser Gl. werden erhalten — wie der Vergleich von (69) mit (17) zeigt — indem man die mit χ statt φ und mit $\frac{r}{2}$ statt r gebildeten Eigenfunktionen (26) mit $e^{i\eta}$ multipliziert; die entsprechenden Eigenwerte sind (vgl. (25)): $j(j+1) + n^2 \left(\frac{r}{2} - 1 \right) + l^2 \frac{r}{2}$.

Wir geben diejenigen Eigenwerte und Eigenfunktionen an, die bei der Berechnung des mittleren Momentes \bar{m} bis zur zweiten Näherung eine Rolle spielen:

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= 1 + r; & U_1 &= \sin \vartheta \sin \chi \cos \eta, & U'_1 &= (\cos \psi \cos \chi - \cos \vartheta \sin \psi \sin \chi) \cos \eta, \\
 \lambda_2 &= 6; & U_2 &= 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta, & U'_2 &= \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi, \\
 \lambda_3 &= 2r; & U_3 &= \cos 2\eta, \\
 \lambda_4 &= 6 + 2r; & U_4 &= \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta\right) \cos 2\eta, & U'_4 &= \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \psi \cos 2\eta, \\
 \lambda_5 &= 2 + 4r; & U_5 &= \sin^2 \vartheta \cos 2\chi \cos 2\eta, & U'_5 &= \sin \vartheta (\cos \psi \sin 2\chi + \cos \vartheta \sin \psi \cos 2\chi) \cos 2\eta, \\
 \lambda_6 &= 2 + 2r; & U_6 &= \sin^2 \vartheta \cos 2\chi, & U'_6 &= \sin \vartheta (\cos \psi \sin 2\chi + \cos \vartheta \sin \psi \cos 2\chi).
 \end{aligned} \tag{72}$$

Aus den weiteren, im Teil I a. geschilderten ähnlichen Rechnungen sei nur das der Gl. (41) entsprechende Ergebnis angegeben:

$$\begin{aligned}
 \bar{m} &= \frac{2\mu_1^2 F}{3kT} \left\{ \frac{r+1}{T_1} + \frac{y^2}{6} \left[\frac{1}{T_1} + \frac{2(r-2)}{T_1 T_2} + \frac{\frac{2}{3}r}{T_1 T_3} - \frac{\frac{2}{3}(r+3)}{T_1 T_4} - \frac{r(2r+1)}{T_1 T_5} + (r+1) \left(\frac{2(r-2)}{T_1^2 T_2} + \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. + \frac{\frac{2}{3}r}{T_1^2 T_3} - \frac{\frac{2}{3}(r+3)}{T_1^2 T_4} - \frac{r(2r+1)}{T_1^2 T_5} \right) \right] \right\}, \tag{73}
 \end{aligned}$$

mit $T_n = \lambda_n + \frac{i\omega\varrho}{kT}$, vgl. (72), (29) und (33).

Man erhält (durch Umformen von (73)) für das mittlere Dipolmoment den Ausdruck:

$$\bar{m} = \frac{2\mu_1^2 F}{3kT} \sum \frac{C_k}{1 + i\omega\tau_k} \tag{74}$$

($\sqrt{2}\mu_1 = \mu$ ist das resultierende Dipolmoment des Moleküls), in dem bis zu den Gliedern mit y^2 fünf Relaxationszeiten vorkommen:

$$\begin{aligned}
 \tau_1 &= \frac{\varrho}{(r+1)kT} \left\{ 1 - \frac{y^2}{3(r+1)} \left[\frac{r-2}{r-5} + \frac{r(2r+1)}{2(3r+1)} - \frac{r+1}{(r-1)(r+5)} \right] \right\}, \\
 C_1 &= 1 - \frac{y^2}{6(r+1)} \left[\frac{r(2r+1)(5r+1)}{(3r+1)^2} + \frac{6(r-2)(r-3)}{(r-5)^2} + \frac{2}{3} \frac{r+1}{(r-1)^2} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{4}{3} \frac{r+1}{(r+5)^2} - 1 \right]; \tag{75} \\
 \tau_2 &= \frac{\varrho}{6kT}, & C_2 &= \frac{y^2(r-2)^2}{9(r-5)^2}; & \tau_3 &= \frac{\varrho}{2rkT}, & C_3 &= \frac{y^2}{9(r-1)^2}; \\
 \tau_4 &= \frac{\varrho}{2(r+3)kT}, & C_4 &= \frac{2y^2}{9(r+5)^2}; & \tau_5 &= \frac{\varrho}{2(2r+1)kT}, & C_5 &= \frac{y^2 r^2}{6(3r+1)^2}.
 \end{aligned}$$

Im Falle relativ kleiner Frequenzen ($\omega\tau_n \ll 1$) gilt :

$$\bar{m} = \frac{2\mu_1^2 F}{3kT} \left\{ \left(1 - \frac{y^2}{18} \right) - i\omega \frac{0}{(r+1)kT} \left[1 - y^2 S(r) \right] \right\},$$

mit

$$S(r) = \frac{1}{6} \left[\frac{11-r}{9} - \frac{1}{r(r+3)} - \frac{r^2}{2(r+1)(2r+1)} \right]. \quad (76)$$

Die Funktion $S(r)$, die bei dem benutzten Modell den Einfluss der Behinderungsenergie auf die dielektrische Relaxation charakterisiert, ist in der Fig. 3 dargestellt.

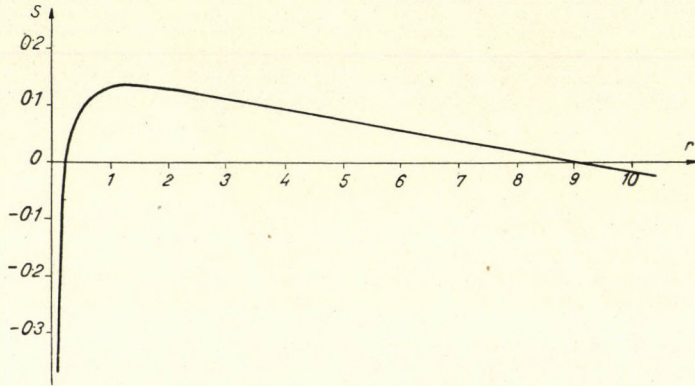


Fig. 3.

b) Im Falle grosser Werte von y erhalten wir, auf analoge Weise wie im Teil Ib., für das mittlere Moment das Resultat :

$$\bar{m} = \frac{2\mu_1^2 F}{3E} \left(\frac{1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{1}{1 + i\omega\tau_2} \right), \quad \tau_1 = \frac{0}{E}, \quad \tau_2 = \frac{0_1}{E}, \quad (77)$$

das sich bei langen Wellen (vgl. (61)) zu

$$\bar{m} = \frac{2\mu_1^2 F}{\frac{3}{2}E} (1 - i\omega\tau_{eff}), \quad \tau_{eff} = \frac{0 + 0_1}{2E} \quad (78)$$

vereinfacht.

Die für die mittleren Dipolmomente der betrachteten Modelle gewonnenen Formeln — deren Ableitung das Ziel der vorliegenden Arbeit war — bestimmen nach der Debyeschen Theorie (vgl. (2)) die Dispersions- und Absorptionskurven $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$. Der Vergleich dieser theoretisch zu erwartenden Kurven mit den Messergebnissen ist in einer späteren Arbeit geplant.

LITERATUR

1. P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.
2. E. Fischer, Phys. ZS. **40**, 645, 1939.
3. F. Perrin, Journ. Phys. (7) **5**, 497, 1934.
4. A. Budó, Phys. ZS. **39**, 706, 1938; Journ. Chem. Phys. **17**, 686, 1949.
5. J. G. Kirkwood and R. M. Fuoss, Journ. Chem. Phys. **9**, 329, 1941.
6. A. Budó, E. Fischer und S. Miyamoto, Phys. ZS. **40**, 337, 1939.
7. E. Fischer und F. C. Frank, Phys. ZS. **40**, 345, 1939.
8. P. Debye, Phys. ZS. **36**, 100 und 193, 1935.
9. L. Onsager, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486, 1936.
10. J. G. Kirkwood, Journ. Chem. Phys. **7**, 592, 1939.
11. F. C. Frank, Trans. Farad. Soc. **42A**, 19, 1946.
12. P. Debye und W. Ramm, Ann. d. Phys. (5) **28**, 28, 1937.
13. R. H. Cole, Journ. Chem. Phys. **6**, 385, 1938.
14. E. Fischer, ZS. f. Naturforschg. **4a**, 707, 1949; Ann. d. Phys. **6**, 117, 1949; ZS. f. Phys. **127**, 49, 1949.
15. F. Reiche und H. Rademacher, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1927. R. Kronig and I. Rabi, Phys. Rev. **29**, 262, 1927.

К ТЕОРИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДИПОЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А. Будо

Резюме

Теория Дебая—Рамма о возникающей в дипольных жидкостях диэлектрической релаксации, которая рассматривает влияние среды на шарообразную молекулу путем введения «тормозящей энергии» E , обобщается, с одной стороны, на эллипсоидальные молекулы, а с другой, на такие молекулы, которые обладают двумя, дипольными группами имеющими общую ось и способными к вращению. Автор определяет времена релаксации для дисперсии и для абсорбции и распределение этих времён при малых и больших значениях параметра E/kT , потом на основе полученных результатов, рассматривает влияние отклонения от шарообразной формы на диэлектрическую релаксацию.

ÜBER DIE BINDUNG DES METALLISCHEN ALUMINIUMS

Von
R. GÁSPÁR

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(VORGELEGT VON P. GOMBÁS. — EINGEGANGEN 5. I. 1952)

Die von *Gombás* entwickelte Methode zur theoretischen Behandlung von Alkali- und Erdalkalimetallen haben wir weiterentwickelt. Die hier dargestellte Methode ermöglicht die konsequente theoretische Bestimmung der Bindungseigenschaften von Metallen mit einer grösseren Valenz als 2. Als erste Anwendung der Methode haben wir das metallische Aluminium behandelt. Die berechneten und beobachteten Werte der wichtigsten Metallkonstanten stimmen gut überein.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass in Metallen mit Ausnahme der kernnahen Gebiete ein Teil der Elektronen sich ähnlich wie vollkommen freie Elektronen verhält. Mit Berücksichtigung dieser Tatsache lässt sich nach *Gombás*¹ eine sehr anschauliche Metalltheorie entwickeln, die zur Zeit aber nur für die Behandlung von Metallen mit ein und zwei Valenzelektronen anwendbar ist. Das Wesentliche ist bei dieser Theorie, dass man die freien Metallelektronen von den Rumpfelektronen gesondert in Betracht zieht. Die Gitterenergie setzt sich einerseits aus der Selbstenergie der Metallelektronen, andererseits aus jener Energie zusammen, welche aus der Wechselwirkung der Metallelektronen mit dem Ion resultiert. Die durch die metallische Bindung bedingte Energieänderung des Ions ist sehr klein, demzufolge können wir die Selbstenergie des Ions als eine Konstante vernachlässigen. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen mit dem Ion kann man — wenn wir die Metallelektronen als gänzlich freie Elektronen betrachten wollen — nur in einem modifizierten Potentialfeld des Ions durchführen. Zur Zeit kann man aber dieses Potentialfeld nur für Elektronen mit zentralsymmetrischer Wellenfunktion heranziehen und deshalb nur auf Elektronen am unteren Bandrande anwenden. Unser Ziel ist, ein modifiziertes Potentialfeld zu bestimmen, das auf alle Metallelektronen, also auch auf jene mit grösserer kinetischer Energie anwendbar ist und so die theoretische Behandlung von Metallen mit drei und vier Valenzelektronen ermöglicht. Als erste Anwendung der Methode betrachten wir die Bindung des metallischen Aluminiums.

¹ *P. Gombás*, *Nature*, **157**, 668, 1946; *Hung. Acta Physica* **1**, No. 2, 1947; *Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*, Springer, Wien 1949. S. 299 ff, wo man auch die übrigen Arbeiten finden kann.

Einführung des Operators Φ

Die Wellenfunktionen der Valenzelektronen in Atomen und in Metallen zeigen in der Nähe der Atomkerne ein recht kompliziertes Verhalten. Sie sind nämlich zufolge des Pauli-Prinzips orthogonal auf die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen und infolgedessen müssen sie in der Kernnähe Knoten aufweisen. Wenn wir aber statt des Pauli-Prinzips ein Zusatzpotential einführen, entstehen grosse Vereinfachungen. Dann erhält man eine sehr gute Näherung, wenn man für die äusseren Elektronen bei Atomen Wellenfunktionen vom Slatterschen Typus und bei Metallen einfache ebene Wellen wählt. Für das Zusatzpotential, mit welchem man das Pauli-Prinzip ersetzen kann, erhält man nach Gombás [5]

$$F^l = -\gamma_0 [\varrho^{2/3} - \varrho_l^{2/3}], \quad (1)$$

wo

$$\gamma_0 = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} e a_0$$

ist; ϱ bezeichnet die gesamte Elektronendichte und ϱ_l die Dichte derjenigen Rumpfelektronen, deren Energie kleiner ist, als die tiefste mögliche Energie des in Betracht gezogenen Valenzelektrons. So ist bei Al für ein Valenzelektron in einem s Zustand $\varrho_0 = 0$, für ein Valenzelektron in einem p Zustand $\varrho_1 = 2\varrho_{1s} + 2\varrho_{2s}$ und endlich $\varrho_2 = \varrho$ also $F^2 \equiv 0$ für ein d Elektron. ϱ_{1s} bzw. ϱ_{2s} ist die Dichte eines $1s$ bzw. $2s$ Elektrons im Al-Atom. Man vgl. hierzu die zitierten Arbeiten von Gombás. e ist die positive Elementarladung und a_0 der kleinste Bohrsche Wasserstoffradius.

Wie wir schon in der Einleitung erwähnt haben, werden die Atomrümpfe durch die metallische Bindung praktisch nicht beeinflusst, d. h. die Potential- und Elektronenverteilung der Atomrümpfe ist im freien Zustand praktisch dieselbe wie im Metall. Das Potential (1), in das nur die Elektronendichte des Rumpfes eingeht, ist daher für freie Atome dasselbe, wie für das aus diesen Atomen aufgebaute Metall. Aus dem Ausdruck (1) ist ersichtlich, dass dieses Potential für ein Atom nur von der Nebenquantenzahl der Elektronen abhängt; es setzt sich also aus Gliedern zusammen, die den einzelnen Elektronengruppen mit verschiedener Nebenquantenzahl entsprechen. Es ist also für Valenzelektronen mit gleicher Nebenquantenzahl dasselbe. Deshalb können wir jetzt bei der Behandlung von Atom- und Metallproblemen einen Operator Φ einführen, der folgende Eigenschaften besitzt. Die Eigenfunktionen des Operators Φ sind die Kugelflächenfunktionen mit (1) als Eigenwerten. Wir haben also die Gleichung

$$\Phi Y_l^m = F^l(r) Y_l^m$$

als Bestimmungsgleichung für Φ . In der obigen Gleichung ist Y_l^m die Kugelflächenfunktion, die zur Nebenquantenzahl l und zur magnetischen Quantenzahl

m gehört. Φ ist ein Hermitescher Operator, da seine Eigenwerte reell sind. Angenommen, dass er auch linear ist, haben wir

$$\Phi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{c^2} F^l(r) M^2,$$

wo

$$M^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

der Operator des Impulsmomentquadrates und

$$c^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} l(l+1)$$

sein Eigenwert ist. Die Quantenzahl l in den vorangehenden Gleichungen wird durch den Operator M^2 bestimmt.

Für Atome gibt diese Methode praktisch nichts Neues. Wegen der Definition von Φ weisen die Schrödingerschen Gleichungen für s -, p -, d -Elektronen keinerlei wesentliche Unterschiede von jenen auf, die man durch die Anwendung von (1) herleiten kann. Ein *formaler* Unterschied ist aber, dass man mittels des Operators Φ die Eigenfunktionen und die Eigenwerte der Elektronen eines Atoms mit Hilfe einer *einzigen* Schrödingerschen Gleichung bestimmen kann. Es ist nicht notwendig für s -, p -, d -Elektronen verschiedene Schrödingersche Gleichungen aufzustellen.

Ganz anders ist die Lage bei den Metallelektronen, wo die Einführung des Operators Φ die Berechnung der Eigenschaften mehrvalentiger Metalle ermöglicht. Der grösste Teil der Metallelektronen dieser Metalle hat eine ganz bedeutende kinetische Energie und dieser entsprechende von Null wesentlich verschiedene Wellenzahlvektoren. Für diese Elektronen können wir nicht einmal eine approximativ richtige Nebenquantenzahl definieren und demzufolge ist keines der Potentiale (1) anwendbar. Der Operator Φ hat aber für jede beliebige Wellenfunktion eine Bedeutung, und ist auf jede beliebige Wellenfunktion anwendbar. Die Berechnungen kann man leicht durchführen, falls man die Eigenfunktion nach den Kugelflächenfunktionen in eine Reihe entwickelt.

Metallelektronen im metallischen Aluminium

Das Aluminium-Atom hat in seinem Grundzustand $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ - und $3p$ -Elektronen. Zufolge des Pauli- und Energieminimum-Prinzips besetzen die 13 Elektronen des Aluminium-Atoms diese Zustände folgendermassen:

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 3p,$$

wo wir in üblicher Weise die Besetzungszahlen mit den Exponenten bezeichnen. Nennen wir Valenzelektronen jene Elektronen, die in der Emission des sichtbaren

und nahen ultravioletten Spektrums teilnehmen, so hat das Aluminium-Atom drei Valenzelektronen, nämlich zwei $3s$ -Elektronen und ein $3p$ -Elektron.

Das Energiespektrum der Elektronen des metallischen Aluminiums ist ein Bandspektrum, wie im allgemeinen in allen Festkörpern. In der Bindung werden jene Metallelektronen teilnehmen, deren atomare Wellenfunktionen eine bedeutende Überdeckung zeigen² d. h. wenn die Atomkerne in einen Abstand kommen, der mit dem Gitterabstand vergleichbar ist. In Abbildung 1 ist die radiale Dichte der Elektronen für das Aluminium-Atom eingezeichnet.³ Der Pfeil bezeichnet die Stelle, wo die im Gleichgewichtsabstand befindlichen Atome die gleiche Elektronendichte haben. Die Elektronen, deren radiale Dichte an dieser Stelle einen bedeutenden Wert annimmt, besitzen ein Energiebandspektrum, und sie haben einen grossen Einfluss auf die Berechnung der Bindungsenergie und anderer Metallkonstanten. Nach Abbildung 1 kommen

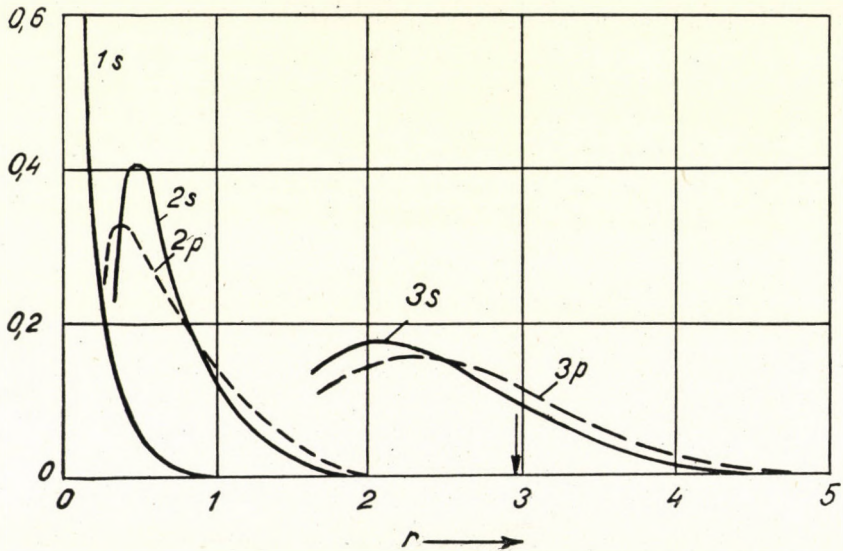


Abb. 1. Radiale Dichte der $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ - und $3p$ -Elektronen im Al-Atom. In der Abbildung haben wir die radiale Elektronendichte bei dem Atomkern nicht eingezeichnet.

für die Bindung die $3s$ - und $3p$ -Elektronen in Betracht, darum müssen wir bei dem metallischen Aluminium mit drei Metallelektronen rechnen. Die Eigenfunktionen der $1s$ -, $2s$ - und $2p$ -Elektronen zeigen praktisch keine Überdeckung. Ihre Energiebänder haben nur eine unbedeutende Breite, demzufolge ist ihre Elektronenverteilung und Energie im Atom und im Metall dieselbe. Zur Gitterenergie tragen sie mit einer Konstante bei, die wir vernachlässigen können.

² Siehe z. B. F. Seitz, The Modern Theory of Solids, McGraw Hill Book Company, London, 1949. S. 303—308.

³ Die radialen Dichten der Elektronen des Al-Atoms haben wir auf Grund der folgenden Arbeiten berechnet: D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. A 151, 96, 1935; B. Kozma und A. Kónya, ZS. f. Phys. 118, 153, 1941 und eine nicht veröffentlichte Arbeit des Verfassers

Das metallische Aluminium kristallisiert in einem flächenzentrierten, kubischen Gitter. Wie wir in den vorigen Überlegungen festgestellt haben, befinden sich in den Gitterpunkten Al^{3+} Ionen, die die gleiche Elektronenverteilung haben wie die freien Ionen. Drei Metallelektronen pro Ion kompensieren die positive Ladung des Al^{3+} Ions. Nach dem Vorbild von *Wigner* und *Seitz* [1] ziehen wir zwischen einem Metallion und allen seinen Nachbarn die Symmetrieebenen, die einen Polyeder von hoher Symmetrie, die sogenannte ein Metallion

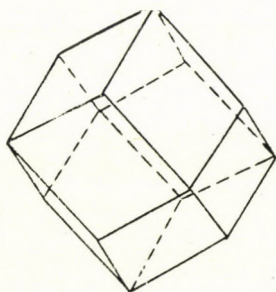


Abb. 2. Die Elementarzelle des flächenzentrierten Gitters.

enthaltende Elementarzelle, einschliessen. Für das flächenzentrierte kubische Gitter veranschaulicht diese Elementarzelle Abb. 2. Wie zu sehen ist, kann man diesen Polyeder in guter Näherung durch die Kugel vom gleichen Volumen ersetzen, die wir kurz Elementarkugel nennen wollen. Die Elementarkugeln sind von aussen gesehen elektrisch neutral und dementsprechend können wir unsere Betrachtungen auf eine Kugel reduzieren.

Das auf ein Metallelektron in der Elementarkugel wirkende Potential hat die folgenden Bestandteile: 1. das elektrostatische Potential des Atomkernes und 2. das der edelgasähnlichen Elektronenschale der $1s$, $2s$ und $2p$ Elektronen; 3. das elektrostatische Potential der Metallelektronen. Beim Al-Atom ist das Kernpotential Ze/r , wo $Z=13$ und r die Entfernung vom Kern bezeichnet. Das elektrostatische Potential V_e der $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$ edelgasähnlichen Elektronenschale des Al^{3+} Ions wurde von *Hartree* [2] bestimmt und tabelliert. Vom Potential der Metallelektronen können wir folgendes feststellen: wegen der Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Metallelektronen entsteht um jedes Elektron ein Raum, der arm an Elektronen ist, ein sogenanntes Loch, das beim metallischen Aluminium eben gross genug ist, um ein Elektron aus der Elementarkugel auszuschliessen [3]. Darum haben wir beim Potential der Metallelektronen nur zwei Metallelektronen in Betracht gezogen. Das Potential der als frei angenommenen Metallelektronen ist

$$V_f = -2\pi\nu_0 e \left(R^2 - \frac{r^2}{3} \right), \quad (2)$$

wo $\nu_0 = 6/4\pi R^3$ die Dichte der in der Elementarkugel gleichmässig verteilten zwei Metallelektronen und R der Radius der Elementarkugel ist. Das gesamte Potential ist schliesslich

$$V = \frac{Ze}{r} + V_e + V_f$$

$$= \frac{ze}{r} + \left[V_e + \frac{(Z-z)e}{r} \right] + V_f. \quad (3)$$

In (3) ist z die Zahl der Metallelektronen, also beim metallischen Aluminium 3. Das Glied ze/r stellt das Coulombsche Potential des punktförmigen Ion-

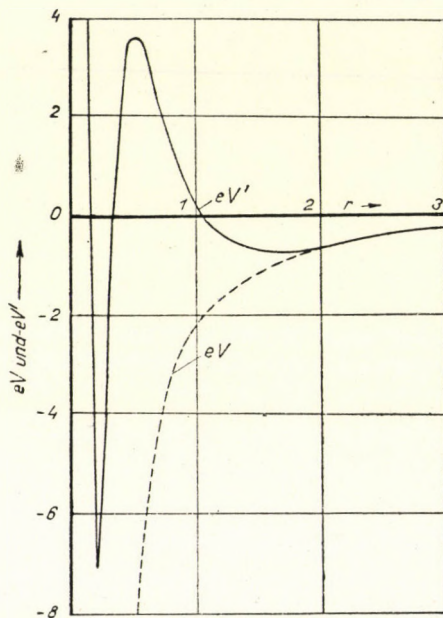


Abb. 3. Die effektive potentielle Energie der s-Elektronen:

$$\text{-----} \quad -eV' = -e \left[\frac{Ze}{r} + V_e + V_f - \gamma_0 \rho^{2/3} \right].$$

Elektrostatische potentielle Energie:

$$\text{-----} \quad -eV = -e \left[\frac{Ze}{r} + V_e + V_f \right].$$

rumpfes dar; das zweite Glied $V_e + (Z-z)e/r$ ist das nicht Coulombsche Potential des Ionrumpfes, das aus der räumlichen Ausdehnung des Rumpfes resultiert; das dritte Glied in (3) ist durch (2) definiert.

Die Eigenfunktionen, die in diesem Potentialfeld bestimmt sind, approximieren die Eigenfunktionen der Metallelektronen nur dann, wenn man für diese mit einer geeigneten Methode das Pauli-Prinzip berücksichtigt und so eine

grosse kinetische Energie sichert ; anderenfalls nähern sie die Eigenfunktionen der Rumpfelektronen an. Eine mögliche Lösung dieser Probleme ist die Orthogonalisierung der Eigenfunktionen der Metallelektronen auf die Eigenfunktionen der Rumpfelektronen[4]. Bei schweren Metallen kann man aber dieses Verfahren wegen mathematischer Schwierigkeiten nicht anwenden. Ein anderer Weg zur Lösung ist statt des elektrostatischen Potentials V das modifizierte Potential

$$V' = V + \Phi \tag{4}$$

einzuführen und die Eigenfunktionen der Metallelektronen in diesem Potentialfeld zu bestimmen. In (4) ist Φ der im ersten Teil erwähnte Operator, der durch

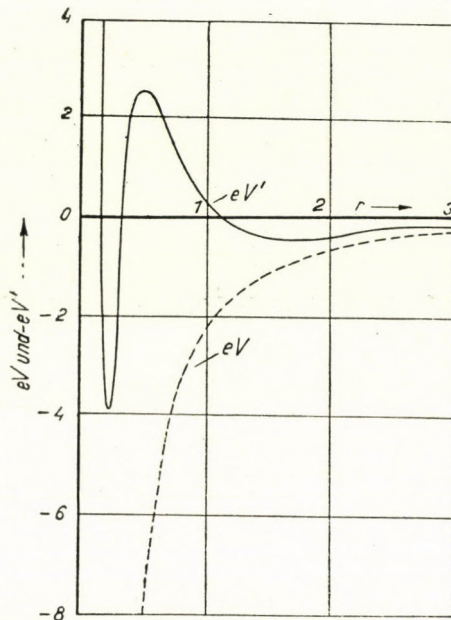


Abb. 4 Die effektive potentielle Energie der p -Elektronen :

————— $-eV' = -e \left[\frac{Ze}{r} + V_e + V_f - \gamma_0 (\varrho^{2/3} - \varrho_1^{2/3}) \right] + \frac{e^2 a_0}{r^2} .$

Elektrostatische potentielle Energie :

----- $-eV = -e \left[\frac{Ze}{r} + V_e + V_f \right] .$

die mittels der Methode des »self-consistent field« berechnete Dichteverteilung bestimmt werden kann [2]. In Abb. 3 und 4 bezeichnet die ausgezogene Linie den Verlauf der effektiven potentiellen Energie $-eV' + l(l+1) \frac{e^2 a_0}{2r^2}$ für s - bzw. p -Elektronen. Im grössten Teil (mehr als 75%) der Elementarkugel ist die modifizierte potentielle Energie für beide, also für s - bzw. p -Elektronen

praktisch konstant. In diesem Gebiet ist die Lösung der mit dem Potential V' aufgestellten Schrödinger Gleichung eine ebene Welle und gibt eine konstante Dichteverteilung. Demzufolge ist sie im grössten Teil der Elementarkugel »self-consistent«. V' zeigt in der Kernnähe starke Schwankungen. Diese sind aber ganz unbedeutend, weil sie nur in einem kleinen Teil der Elementarkugel stattfinden und in diesem Gebiet ist ausserdem V' im Mittel nur wenig verschieden von dem auf das äussere Gebiet der Elementarkugel genommenen Mittelwert von V .

Die Bestimmung der kinetischen Energie

Die Berechnung der Gitterenergie ist weitgehend analog zu der Methode von Gombás [5]. Ein Unterschied besteht nur in der Berechnung der kinetischen Energie. Diesen wollen wir hier besprechen.

Für die Wellenfunktion eines Metallelektrons setzen wir die ebene Welle an

$$\psi_{\mathfrak{f}} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\mathfrak{f}, \mathbf{r})}. \quad (5)$$

In (5) ist Ω das Volumen der Elementarkugel und \mathfrak{f} der Wellenzahlvektor des Metallelektrons, der mit der kinetischen Energie durch die Gleichung

$$E_k(\mathfrak{f}) = \frac{1}{2} |\mathfrak{f}|^2 \quad (6)$$

zusammenhängt.

Bei einem Elektronengas am absoluten Nullpunkt, füllen die Endpunkte der Wellenzahlvektoren eine Kugel gleichmässig aus. Der Radius der Kugel ist die grösste Wellenzahl k_μ , die man sehr einfach bestimmen kann. Das Volumen der Impulskugel ist $4\pi p_\mu^3/3$, wo

$$p_\mu = \frac{h}{2\pi} k_\mu \quad (7)$$

den Betrag des maximalen Impulses der Elektronen darstellt. k_μ ist der Betrag von \mathfrak{f}_μ . Den Elektronen im Volumen Ω entspricht also das Phasenraumvolumen $\Omega 4\pi p_\mu^3/3$. Die Anzahl der möglichen Zustände erhält man durch Division mit $h^3/2$. Da jede dieser Zustände 1 Elektron enthält, folgt

$$\frac{2}{h^3} \Omega \frac{4\pi p_\mu^3}{3} = z \quad (8)$$

und von (8) mit Hilfe (7) bekommen wir

$$\frac{\Omega}{\pi^2} \frac{k_\mu^3}{3} = z. \quad (9)$$

Hieraus ergibt sich mit $\Omega = 4\pi R^3/3$ und $z = 3$

$$k_{\mu} = 3 \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{R} = \frac{2,768}{R}. \quad (10)$$

Die kinetische Energie der Metallelektronen setzt sich aus den folgenden zwei Teilen zusammen :

1. Mittelwert der kinetischen Energie der freien Metallelektronen. Für diesen ergibt sich

$$E_K = \varkappa_K \nu^{5/3} \frac{4\pi R^3}{3} = 1,105 z^{5/3} e^2 a_0 \frac{1}{R^2}, \quad (11)$$

wo

$$\varkappa_K = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0$$

eine Konstante und

$$\nu = \frac{3z}{4\pi R^3}$$

die Dichte der z Metallelektronen ist.

2. Die andere Hälfte der kinetischen Energie ergibt sich aus dem Besetzungsverbot der Rumpfelektronenzustände. Wie wir im ersten Teil erwähnt haben, kann man bei der Berechnung der Energie die Energieerhöhung, die aus dem Besetzungsverbot der Rumpfelektronenzustände folgt, mit dem Operator Φ bestimmen, und zwar ist diese der räumliche, auf alle Metallelektronen genommene Mittelwert von Φ .

Entwickeln wir (5) in eine Reihe nach Kugelfunktionen⁴, so ergibt sich

$$\psi_{\mathfrak{r}} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\mathfrak{f}, \mathfrak{r})} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\mathfrak{f}, \mathfrak{r}_n)} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \vartheta) \quad (12)$$

wo \mathfrak{r}_n der zu einem Gitterpunkt gezogene Radiusvektor ist, weiterhin bezeichnet $k = |\mathfrak{f}|$, $r = |\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_n|$ und

$$j_l(x) = \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/2} J_{l+1/2}(x); \quad (13)$$

$J_{l+1/2}$ ist eine Bessel-Funktion.

Mit (1), (12) und (13) ergibt sich für den räumlichen Mittelwert von Φ

$$\overline{\Phi_{\mathfrak{r}}} = \int \psi_{\mathfrak{r}}^* \Phi \psi_{\mathfrak{r}} dv =$$

⁴ Siehe z. B. S. Flügge und H. Marshall, Rechenmethoden der Quantentheorie, Springer, Berlin, 1949. S. 97.

$$= \frac{2\pi^2}{\Omega k} \gamma_0 \left\{ \int_0^R J_{1/2}^2(kr) \varrho^{2/3}(r) r dr + 3 \int_0^R J_{3/2}^2(kr) [\varrho^{2/3}(r) - \varrho_1^{2/3}(r)] r dr \right\}, \quad (14)$$

wo dv das Volumenelement ist. In (14) haben wir nur zwei Glieder erhalten, weil die anderen beim metallischen Aluminium wegen $F^l \equiv 0$, wenn $l > 2$, verschwinden. Wenn wir den kinetischen Energiebeitrag aller Elektronen berechnen wollen, müssen wir in der Mittelwertbildung weitergehen und $\bar{\Phi}_f$ nach allen möglichen Wellenzahlen integrieren. Mit Hilfe von (14) bekommen wir dies folgendermassen. Nach (9) fallen in die Kugelschale mit den Radien k und $k + dk$

$$\frac{\Omega}{\pi^2} k^2 dk \quad (15)$$

Zustände, wenn $k < k_\mu$ ist. Aus (14) ergibt sich mit (15) unter Berücksichtigung von (10)

$$\begin{aligned} \bar{\Phi} &= \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^{k_\mu} \bar{\Phi}_f k^2 dk = \\ &= \gamma_0 \left\{ \int_0^R \varrho^{2/3}(r) [J_{1/2}^2(k_\mu r) - J_{-1/2}(k_\mu r) J_{3/2}(k_\mu r)] k_\mu r d(k_\mu r) + \right. \\ &\quad \left. + 3 \int_0^R [\varrho^{2/3}(r) - \varrho_1^{2/3}(r)] [J_{3/2}^2(k_\mu r) - J_{1/2}(k_\mu r) J_{5/2}(k_\mu r)] k_\mu r d(k_\mu r) \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

(16) gibt den Mittelwert von Φ im allgemeinen für z Elektronen, also im Falle des metallischen Aluminiums für drei Elektronen. Wegen der nur tabellarisch vorhandenen Funktionen ϱ und ϱ_1 kann man (16) nur numerisch auswerten. Tabelle I zeigt die Werte von $\bar{\Phi}e$ für einige in die Nähe der Gleichgewichtslage fallende Radien.

Wenn wir alle Metallelektronen als s Elektronen (also Elektronen mit kugelsymmetrischen Eigenfunktionen) betrachten wollen, bekommen wir für die kinetische Energieerhöhung der Metallelektronen, die aus dem Besetzungsverbot der Rumpfzustände folgt, statt (16) den Ausdruck

$$W_K = 3ze^2 I_K \frac{1}{R^3}. \quad (17)$$

In (17) ist

$$I_K = \frac{\gamma_0}{e} \int_0^\infty \varrho^{2/3}(r) r^2 dr \quad (18)$$

eine Konstante. Das Integral kann man in der Umgebung der Gleichgewichtslage statt auf Ω auf den ganzen Raum ausdehnen, da $\varrho(r)$ mit wachsendem

r exponentiell abfällt und schon am Rand der Elementarkugel praktisch Null ist. In der Tabelle I haben wir auch die Werte von W_K eingetragen. $\bar{\Phi}e$ ist immer kleiner als W_K , dementsprechend führt die Berücksichtigung der richtigen Struktur der Eigenfunktionen zu einer tieferen Gesamtenergie.

Die Berechnung der potentiellen Energie

Wir beginnen mit der Berechnung der Selbstenergie des Metallelektronengases. Diese setzt sich aus der gegenseitigen elektrostatischen Coulombschen Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen

$$E_C = \frac{3z^2e^2}{5} \frac{1}{R}, \tag{19}$$

der gegenseitigen Austauschenergie der Metallelektronen

$$E_A = -0,4582 z^{4/3} e^2 \frac{1}{R} \tag{20}$$

und der Korrelationsenergie zusammen, die man mit dem folgenden Näherungsausdruck berechnen kann :

$$E_W = -0,0172 z \frac{e^2}{a_0} - 0,0577 z^{4/3} e^2 \frac{1}{R}. \tag{21}$$

Ausser diesen Energieanteilen hat man noch die Wechselwirkungsenergie des gleichmässig verteilten Elektronengases der Metallelektronen mit dem Ion in der Elementarkugel zu berechnen. In diesem Falle sind die Wechselwirkungspotentiale von der Wellenzahl unabhängig, wodurch die Berechnung in grossem Masse erleichtert wird. Den Mittelwert dieser Potentiale bekommen wir nämlich durch einfaches räumliches Integrieren. Die Teile der Wechselwirkungsenergie der Ionen mit dem Elektronengas der Metallelektronen sind also die folgenden: die Coulombsche Wechselwirkungsenergie

$$W_C = -\frac{3z^2e^2}{2} \frac{1}{R} \tag{22}$$

der punktförmigen Ionenladung z mit den Metallelektronen, und die aus der Eintauchung der Metallelektronen in die Elektronenwolke der Ionen resultierende nicht Coulombsche elektrostatische Energie

$$W_E = -3ze^2 I_E \frac{1}{R^3}, \tag{23}$$

wo

$$I_E = \frac{1}{e} \int_0^{\infty} \left(V_e + \frac{Z-z}{r} \right) r^2 dr \quad (24)$$

ist. In (24) haben wir das Integral statt auf Ω auf den ganzen Raum ausgedehnt, da der Integrand mit wachsendem r exponentiell abfällt.

Ausser diesen Energien hat man noch die aus der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Austauschenergie W_A zu berücksichtigen. Diese können wir in der Form

$$W_A = -3ze^2 I_A \frac{1}{R^3} + \alpha z^{4/3} e^2 \frac{1}{R^4} \quad (25)$$

darstellen, wo

$$I_A = \frac{4}{3} \frac{\kappa_a}{e^2} \int_0^{r_g} \varrho^{1/3}(r) r^2 dr,$$

$$\alpha = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{\kappa_a}{e^2} r_g^3 \quad \text{und} \quad \kappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 \quad (26)$$

ist. r_g bezeichnet einen Grenzradius, für den $\varrho = \varrho_0 = 0,002127/a_0^3$ die Randdichte des Thomas—Fermi—Diracschen Modells ist.⁵

Die Energiesumme $E_C + W_C$ wurde mit der Madelungschen Methode für das flächenzentrierte kubische Gitter von Fuchs [6] exact berechnet. Es ergibt sich für das flächenzentrierte Gitter der Ausdruck

$$E'_C + W'_C = - \frac{0,89586 z^2 e^2}{R}, \quad (27)$$

der sich von der Summe von (19) und (22) um weniger als 0,5% unterscheidet. Bei dem metallischen Aluminium, wo $z^2 = 9$ ist, — also bedeutend grösser als bei Alkalimetallen — wollen wir diese Verfeinerung der Theorie durchführen und statt der Summe von (19) und (22) mit (27) rechnen.

Die Gitterenergie und die von dieser ableitbaren Resultate

Die Gitterenergie des metallischen Aluminiums ist die Energiemenge, die nötig ist, um das Metall in von einander unendlich weit entfernte Al^{3+}

⁵ Siehe z. B. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien 1949. S. 313 f.

Ionen und Metallelektronen zerlegen zu können. Die Gitterenergie des Metalls erhält man als folgende Summe

$$U(R) = E_K + \bar{\Phi}e + E_A + E_W + W_E + W_A + E'_C + W'_C. \quad (28)$$

Die Gitterenergie als Funktion von R ist in Abb. 5 dargestellt.

In der Gleichgewichtslage besitzt $U(R)$ ein Minimum, es ist also dort

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=R_0} = 0. \quad (29)$$

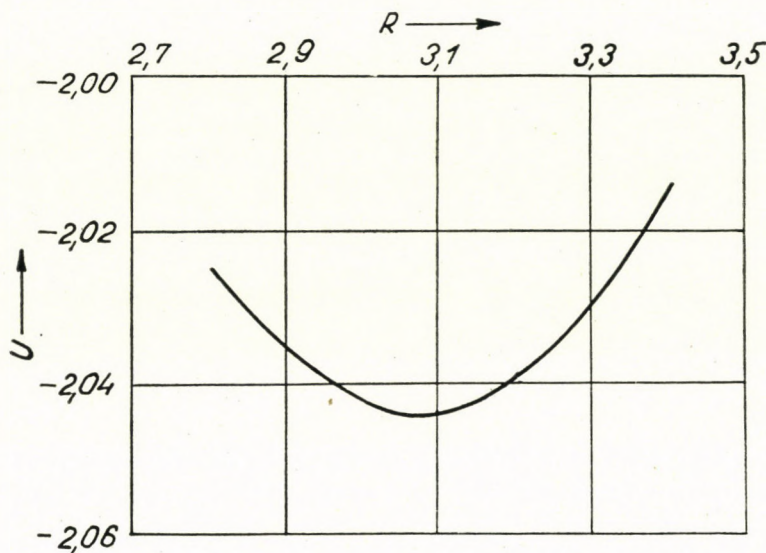


Abb. 5. Gitterenergie U des metallischen Aluminiums in der Nähe der Gleichgewichtslage U und R sind in atomaren Einheiten angegeben. (Siehe Tabelle I.)

Aus dieser Gleichung kann man R_0 , d. h. den Wert von R in der Gleichgewichtslage, berechnen. Mit Hilfe R_0 und der Gleichung

$$a = 2R_0 \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/3}$$

kann man auch den Gitterabstand a bekommen.

Nach Einsetzen von R_0 in den Ausdruck von U erhält man U_0 , die Gitterenergie in der Gleichgewichtslage. Der Betrag von U_0 setzt sich aus der Sublimationsenergie S und der Abtrennungsarbeit (Ionisationsarbeit) der Valenzelektronen von den freien Atomen zusammen. Hieraus lässt sich S berechnen, man erhält

$$S = |U_0| - J_1 - J_2 - J_3, \quad (30)$$

wo $J_1 = 5,97 \text{ eV}$, $J_2 = 18,8 \text{ eV}$ und $J_3 = 28,5 \text{ eV}$ die erste, zweite und dritte Ionisierungsenergie des Al-Atoms bezeichnet [7].

Eine weitere wichtige Metallkonstante ist die Kompressibilität κ . In der Gleichgewichtslage erhalten wir κ durch die Gleichung

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{12\pi R_0} \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R=R_0}. \quad (31)$$

Die berechneten und beobachteten Werte von a , U_0 , S und κ sind in Tabelle II angegeben. Die berechneten Konstanten stimmen sehr gut mit den beobachteten überein. Dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten bei S schlechter ist als bei U_0 , folgt daraus, dass sich S nach (30) als Differenz zweier grossen Zahlen U_0 und $J_1 + J_2 + J_3$ ergibt.

Zum Vergleich haben wir Rechnungen durchgeführt, bei denen das Abstossungspotential für alle Elektronen dasselbe war, wie das für s Elektronen benutzte Potential $F^0 = \gamma_0 e^{2/3}$. In der Tabelle III sind die mit diesem Potential berechneten Metallkonstanten und einige im Verlauf der Berechnungen benutzte Konstanten dargestellt.

Wenn man die in den Tabellen II und III angegebenen Resultate vergleicht, ist zu sehen, dass die konsequente Behandlung der Metallelektronen zu Ergebnissen führt, die mit den empirischen Konstanten besser übereinstimmen. Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass man durch die Benutzung des Operators Φ die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktionen der Metallelektronen berücksichtigt hat.

Es wäre aber falsch, den Mittelwert des s - und p -Abstossungspotentials mit dem Gewichtsfaktor 2 und 1 zu bilden. Die Berechnungen, die wir mit diesen Gewichtsfaktoren durchgeführt haben, ergeben für S dreimal so grosse Werte wie der beobachtete und auch für a einen bedeutend kleineren Wert als der empirische. Näheres hierüber wollen wir in einer anderen Arbeit besprechen.

Prof. Dr. P. Gombás möchte ich meinen besten Dank für das Lesen des Manuskriptes und seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

TABELLE I

Die berechneten Werte von $\bar{\Phi}e$ und W_K für das Metall Al als Funktion von R . Die von uns benutzten atomaren Einheiten sind die folgenden: Einheit der Länge: a_0 , der kleinste Bohrsche Wasserstoffradius; Einheit der Ladung: e , die positive Elementarladung; Einheit der Energie: e^2/a_0 , die doppelte Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms für unendliche Kernmasse.

R	$\bar{\Phi}e$	W_K
2,8	1,1975	1,2884
2,9	1,0858	1,1597
3,0	0,9848	1,0475
3,1	0,8939	0,9494
3,2	0,8137	0,8631
3,3	0,7439	0,7870
3,4	0,6846	0,7196

TABELLE II

Berechnete und beobachtete Werte einiger strukturunempfindlicher Konstanten des metallischen Aluminiums.⁶

	U_0 kcal/mol	a Å	S kcal/mol	α cm ² /din
Berechnet	1281,6	4,17	54,8	$0,74 \cdot 10^{-12}$
Beobachtet	1286,8	4,04	60	$0,95 \cdot 10^{-12}$

TABELLE III

Berechnete Werte von U_0 , a , S , α , sowie r_g und die Integrale J_E , J_K und J_A für Al. Bei diesen Rechnungen haben wir für alle Metallelektronen statt Φ das Abstossungspotential F^0 angewendet.

U_0 kcal/mol	a Å	S kcal/mol	α cm ² /din	r_g a_0	J_E a_0^2	J_K a_0^2	J_A a_0^2
1248,0	4,33	21,2	$0,77 \cdot 10^{-12}$	1,91	0,6614	3,1425	0,8828

LITERATUR

1. E. Wigner und F. Seitz, Phys. Rev. (2) **43**, 804, 1933.
2. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. A **151**, 96, 1935.
3. E. Wigner und F. Seitz, Phys. Rev. (2) **43**, 804, 1933; **46**, 509, 1934; J. C. Slater Phys. Rev. **81**, 385, 1951.
4. C. Herring, Phys. Rev. (2) **57**, 1169, 1940.
5. P. Gombás, Nature, **157**, 668, 1946; Hung. Acta Physica **1**, No. 2, 1947. Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien 1949.
6. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. A **151**, 585, 1935.
7. Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen. Springer, Berlin, 1951. S. 211.

⁶ Die empirische Gitterenergie setzt sich aus der Sublimationsenergie des Metalls und der Ionisierungsarbeit der drei Valenzelektronen der freien Atome zusammen. Als empirische Sublimationsenergie sind die auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur umgerechneten empirischen Werte angeführt, siehe H. G. Grimm und H. Wolff, Geiger-Scheels Handbuch d. Phys. XXIV/II, 2. Aufl. S. 1073. Springer, Berlin.

Als experimentelle Kompressibilität des Al-Metalls geben wir den Wert, der von uns aus den von Bridgman gemessenen Kompressibilitäten linear auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur extrapoliert wurde. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad., **58**, 166, 1923.

О ВАЛЕНТНОСТИ МЕТАЛЛА АЛЮМИНИЯ

Р. Гашпар

Резюме

Автор развивает дальше метод теоретического изучения щелочных и щелочно-земельных металлов, данный Гомбашем. При помощи приведенного в статье метода становится возможным последовательное теоретическое определение свойств связи металлов с валентностью выше двух. Как первое применение теории рассматривается металл алюминий. Расчетные и экспериментальные значения основных постоянных металлов хорошо согласуются.

ZUR NUMERISCHEN BERECHNUNG DER POLARISATIONSENERGIE

Von

J. I. HORVÁTH

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNIVERSITÄT, DEBRECEN

(VORGELEGT VON P. GOMBÁS. — EINGEGANGEN 28. XI. 1951)

Es wird die von *Gombás* und *Neugebauer* angegebene Approximationsmethode für die Berechnung der Polarisationsenergie des Halogenwasserstoff-Moleküls besprochen, und es wird für das in dem Ausdruck der Polarisationsenergie auftretende Impropiusintegral eine Approximationsformel abgeleitet.

1. Bei der Berechnung der Polarisationsenergie quantenmechanischer Systeme pflegt man von der wohlbekanntenen Formel der zweiten störungstheoretischen Näherung

$$E_p = - \sum_k \frac{H_1(i,k)H_1(k,i)}{h\nu(k,i)} \quad (1)$$

auszugehen, wo

$$H_1(k,i) = \int \psi_k^* V \psi_i d\tau \quad (2)$$

und V die Störungsfunktion ist [1]. Z. B. im Falle eines halogenhydridischen Moleküls, wenn R den Protonenabstand und r die Abstände der Elektronen von dem halogenen Atomkern bedeutet, ist die Störungsfunktion:

$$V = \frac{1}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2rR \cos \vartheta}} - \frac{1}{R}. \quad (3)$$

Nach einer einfachen matrizentheoretischen Umformung kann E_p in der Form

$$E_p = - \frac{1}{h\nu} \{ H_1^2(i,i) - |H_1(i,i)|^2 \} \quad (4)$$

geschrieben werden, wo wir statt der im Nenner auftretenden einzelnen Eigenfrequenzen nach *Gombás* und *Neugebauer* einen Mittelwert derselben einführen können, der aus der empirisch bekannten Polarisierbarkeit des halogenen Atoms bestimmt werden kann. Weiterhin haben wir noch die Integrale

$$H_1(i,i) = \int \psi_i^* V \psi_i d\tau \quad (5)$$

und

$$H_1^2(i, i) = \int \psi_i^* V^2 \psi_i d\tau \quad (6)$$

zu berechnen.

Zur numerischen Berechnung dieser Integrale haben *Gombás* und *Neugebauer* eine sehr interessante Methode angegeben. Sie haben die Störungsfunktion nach Kugelfunktionen entwickelt und, nach der Berücksichtigung einiger wohlbekannter Relationen der Kugelfunktionen, leiteten sie für unsere Matrizen-elemente die folgenden Formeln ab

$$H_1(i, i) = \int_R \frac{U(r)}{r} dr - \frac{1}{R} \int_R U(r) dr \quad (7)$$

bzw.

$$\begin{aligned} H_1^2(i, i) = & \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{2i+1} \cdot \frac{1}{R^{2i+2}} \int_0^R r^{2i} U(r) dr + \\ & + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{2i+1} \cdot R^{2i} \int_R^{\infty} \frac{U(r)}{r^{2i+2}} dr - \frac{2}{R} \int_R^{\infty} \frac{U(r)}{r} dr + \frac{1}{R^2} \int_R^{\infty} U(r) dr \end{aligned} \quad (8)$$

wo

$$U(r) = 4\pi r^2 \psi_i^* \psi_i$$

ist.

In Wirklichkeit werden, bei den numerischen Ausrechnungen von $H_1^2(i, i)$, nur einige Glieder der Reihenentwicklung berechnet und, weil die aufeinander folgenden Glieder annäherungsweise im Verhältnis von $1/3, 1/2, 2/5, \dots$ abnehmen, so können wir die fehlenden Glieder der Reihe durch eine ähnliche unendliche geometrische Progression ersetzen, deren Quotient durchschnittlich das geometrische Mittel der Verhältnisse der nacheinander folgenden Reihenglieder ist.

2. *L. W. Heywang* hat mir noch im Jahre 1949 die Idee gegeben, die exakt durchführbare Integration nach \hat{v} zu berechnen, um die Entwicklung nach Kugelfunktionen und die darauf folgende, ziemlich unsichere Extrapolation mit Hilfe einer geometrischen Reihe zu vermeiden. Die *Gombás—Neugebauersche* Rechnungsmethode ist sehr bequem für numerische Rechnungen, und sie ist physikalisch viel interessanter, da das Dipolmoment, das Quadrupolmoment, usw., aus den nacheinander folgenden Gliedern der Reihenentwicklung unmittelbar berechnet werden können; doch ist die *Heywangsche* Kritik, wie wir das gleich sehen werden, weitgehender begründet, als ich es damals, ebenso wie Herr *Heywang*, gemeint habe. Das hängt mit dem Folgenden zusammen:

Um die Formeln (7) und (8) ableiten zu können, haben *Gombás* und *Neugebauer* die Funktion $\frac{1}{\varrho}$ nach Kugelfunktionen entwickelt:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2rR \cos \vartheta}} = \begin{cases} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r^i}{R^{i+1}} \cdot P_i(\cos \vartheta) & r < R \\ \sum_{i=0}^{\infty} \frac{R^i}{r^{i+1}} \cdot P_i(\cos \vartheta) & r > R. \end{cases} \quad (9)$$

Wenn diese Reihen in die Formeln (5) und (6) eingesetzt werden, können wir die zitierten Resultate (7) und (8) erhalten. Nun kommt aber — von mathematischer Hinsicht aus betrachtet — eine Konvergenzschwierigkeit vor. Es sind nämlich die beiden Reihen in der Gleichung (9) für $r = R$ divergent. Natürlich ist es — wie wir das gleich sehen werden — nicht problematisch, dass die Matrizenelemente (5) und (6) existieren, doch kann es zweifelhaft sein, ob die Reihen (7) und (8) den richtigen Wert darstellen, was die berechnete Energie einigermaßen fraglich macht.

3. Zuerst wollen wir beweisen, dass die Matrizenelemente (5) und (6) existieren.

Durch die Einsetzung der Störungsfunktion (3), erhalten wir die folgenden Resultate

$$H_1(i,i) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_{-1}^{+1} \frac{U(r)}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2rRx}} dr dx - \frac{1}{R} \int_0^R U(r) dr,$$

bzw.

$$H_1^2(i,i) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_{-1}^{+1} \frac{U(r)}{R^2 + r^2 - 2rRx} dr dx - \frac{1}{R} \int_0^{\infty} \int_{-1}^{+1} \frac{U(r)}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2rRx}} dr dx + \frac{1}{R^2} \int_0^{\infty} U(r) dr.$$

Um den Beweis führen zu können, haben wir offensichtlich nur die Existenz der beiden Integrale

$$J_1 = \int_0^{\infty} \int_{-1}^{+1} \frac{f(r)}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2rRx}} dr dx \quad (10)$$

bzw.

$$J_2 = \int_0^{\infty} \int_{-1}^{+1} \frac{f(r)}{R^2 + r^2 - 2rRx} dr dx \quad (11)$$

festzustellen, wo $f(r)$ eine im ganzen Definitionsbereich stetige und positive Funktion ist, für welche $|f(r)| \leq Ce^{-\lambda r}$ gilt.

a) Der Integrand von J , hat für $r = R$ und $x = +1$ eine singuläre Stelle, wir haben also den Grenzwert

$$\lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} G(\varepsilon, \tau) = G^* \quad (12)$$

abzuschätzen, wo

$$G(\varepsilon, \tau) = \int_{-1}^{+1} \frac{f(R + \varepsilon)}{\sqrt{(R + \varepsilon)^2 + R^2 - 2R(R + \varepsilon)(x - \tau)}} dx \quad (13)$$

und $|f(r)| \leq Ce^{-\lambda r}$, weiterhin $R > 0$ sind. Da

$$|G(\varepsilon, \tau)| \leq \frac{Ce^{-\lambda(R + \varepsilon)}}{R(R + \varepsilon)} \left| \sqrt{(R + \varepsilon)^2 + R^2 + C2R(R + \varepsilon)(1 + \tau)} - \sqrt{(R + \varepsilon)^2 + R^2 - 2R(R + \varepsilon)(1 - \tau)} \right|$$

ist und

$$\lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} |G(\varepsilon, \tau)| \leq \frac{2Ce^{-\lambda R}}{R},$$

haben wir die Existenz von J_1 festgestellt.

b) Im Falle des Integrals J_2 müssen wir zunächst die Integration nach x durchführen :

$$\int_{-1}^{+1} \frac{f(r)}{R^2 + r^2 - 2rRx} dx = \frac{f(r)}{2rR} \log \left(\frac{R + r}{R - r} \right)^2, \quad (14)$$

und dann haben wir zu zeigen, dass das Integral

$$J_2 = \int_0^{\infty} \frac{f(r)}{2rR} \log (R + r)^2 dr + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \int_0^{R - \varepsilon} \frac{f(r)}{rR} \log (R - r) dr + \int_{R + \varepsilon}^{\infty} \frac{f(r)}{rR} \log (r - R) dr \right\} \quad (15)$$

existiert. Vor allem wollen wir bemerken, dass — in dem uns interessierenden Falle — auch die Funktion $\frac{f(r)}{r}$, welche in ihrem Definitionsbereich eine stetige

Funktion ist, für $r = 0$ keine singuläre Stelle hat und für $r \rightarrow \infty$ wenigstens wie $e^{-\lambda r}$ abnimmt; damit bietet der Grenzübergang an der unteren und oberen Grenze des Integrals kein Problem.

Um auch die Existenz der beiden Limites in (15) für $r = R$ feststellen zu können, wollen wir darauf hinweisen, dass in dem abgeschlossenen Intervall $[R, R']$ — wo $R < R' < \infty$ ist — zu jedem willkürlichen $\delta > 0$ immer ein Polynom

$$p(r) = a_0 + a_1 r + \dots + a_n r^n$$

derart bestimmt werden kann, dass die Ungleichungen

$$p(r) - \delta \leq \frac{f(r)}{r} \leq p(r) + \delta$$

für jedes $r \in [R, R']$ gelten. Wir können also schreiben, dass

$$\left| \int_{R+\varepsilon}^{\infty} \frac{f(r)}{r} \log(r-R) dr \right| \leq \left| \int_{R+\varepsilon}^{R'} p(r) \log(r-R) dr \right| + \left| \int_{R'}^{\infty} \frac{f(r)}{r} \log(r-R) dr \right|$$

ist. Das zweite Integral hat, nach unseren Voraussetzungen einen endlichen Wert; wir brauchen also nur das erste abzuschätzen. Diese Abschätzung liefert keine weiteren Schwierigkeiten. Setzen wir nämlich das Polynom $p(r)$ ein und integrieren wir gliedweise, dann lässt sich nach unmittelbarer Integration für die einzelnen Glieder die folgende Rekursionsformel ableiten:

$$\int r^i \log(r-R) dr = \frac{r^i}{i+1} (r-R) [\log(r-R) - 1] - \frac{r^i}{i+1} \left(\frac{i}{i+1} r + R \right) + \\ + \frac{i}{i+1} R \int r^{i-1} \log(r-R) dr.$$

Das bedeutet aber, dass alle Glieder des fraglichen Integrals entweder offensichtlich endlich sind, oder den Faktor

$$(r-R) [\log(r-R) - 1]$$

enthalten, der für $r-R = \varepsilon \rightarrow 0$, wegen

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \log \varepsilon = 0,$$

den Grenzwert Null besitzt. Damit haben wir aber bewiesen, dass auch das Integral

$$J_2 < \infty$$

ist, w. z. b. w.

4. Nachdem wir gezeigt haben, dass die, im Ausdruck für die Polarisationsenergie vorkommenden Integrale existieren, ist es noch problematisch, wie weit die von *Gombás* und *Neugebauer* angegebene Annäherung anwendbar ist.

Es ist — von heuristischer Hinsicht aus — physikalisch offensichtlich, dass die höheren Glieder der Reihen (7) und (8), die die höheren Multipolkomponenten angeben, vernachlässigbarerweise klein sind, somit sind sie für uns bedeutungslos. Nach der *Gombás—Neugebauer*schen Methode berechnet man nur einige Glieder und das Restglied wird durch eine angenäherte geometrische Reihe approximiert. Unglücklicherweise infolge der Konvergenzschwierigkeit ist es sehr schwer abzuschätzen, wie viele Glieder bei der Durchführung der numerischen Rechnungen in Wirklichkeit berechnet werden müssen.

Um diese Probleme zu entscheiden und um die Abschätzung der *Gombás—Neugebauer*schen Methode anzugeben, werden wir die Rechnungen im Falle des Integrals

$$J = \int_0^{\infty} \int_{-1}^{+1} \frac{2rR e^{-r}}{R^2 + r^2 - 2rRx} dr dx, \quad R = 2,2 \quad (16)$$

welches, wie wir gesehen haben, allein fraglich ist, mit Anwendung der beiden Methoden durchführen.

Durch die Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen können wir für J den Ausdruck

$$J = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{4}{2i+1} \cdot \frac{1}{R^{2i+1}} \int_0^R r^{2i+1} e^{-r} dr + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{4}{2i+1} \cdot R^{2i+1} \int_R^{\infty} \frac{e^{-r}}{r^{2i+1}} dr \quad (17)$$

ableiten, welchen wir numerisch bis zum fünften Glied berechnen wollen. Der obenerwähnte durchschnittliche Quotient ist 0,35580, für das Integral erhalten wir den Wert 1,88406.

Wenn wir nun in J die Integration nach x direkt ausführen, haben wir noch das Integral

$$J = \int_0^{\infty} e^{-r} \log \left(\frac{R+r}{R-r} \right)^2 dr \quad (18)$$

nach r zu integrieren, dessen Integrand für $r = R$ eine singuläre Stelle besitzt. Wir wissen aber aus dem vorigen Abschnitt, dass das Integral trotzdem integrierbar ist. Nach einfacher Umwandlung können wir den Ausdruck :

$$J = 2 \int_0^{\infty} e^{-r} \log(R+r) dr - 2 \int_0^{R-w} e^{-r} \log(R-r) - 2 \int_{R+w}^{\infty} e^{-r} \log(r-R) dr - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} 2 \left\{ \int_{R-w}^{R-\varepsilon} e^{-r} \log(R-r) dr + \int_{R+\varepsilon}^{R+w} e^{-r} \log(r-R) dr \right\} \quad (19)$$

ableiten. An der singulären Stelle kommen nur endliche Ausdrücke und Grenzwerte, die die Form

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} c\tau \log \tau = 0$$

haben, vor. Um die Rechnungen explizit durchführen zu können, haben wir die Funktion e^{-r} in dem Interval $(R - w, R + w)$ durch eine Parabel zweiter Ordnung zu approximieren, wodurch der Integrand analytischerweise integriert werden kann; doch ist die Abszissendifferenz so klein, dass diese herangezogene Approximation vollkommen zutreffend ist. Somit erhalten wir für den Limes den Ausdruck:

$$w \left\{ \left[\frac{a}{3} (w^2 - 3R(w - R)) + 2Rb + 2c \right] (\log w - 1) - \frac{aw}{2} \left(R - \frac{4}{9} w \right) \right\}.$$

Unsere numerischen Rechnungen haben für J jetzt das Resultat 1,76419 ergeben, welches um 6,79% kleiner ist, als das mit der Gombás-Neugebauerschen Methode berechnete.

Wir können also feststellen, dass die Berechnung des Integrals J mit Hilfe der Reihenentwicklung — da die Polarisationsenergie in den praktischen Anwendungen nur eine kleine Korrektur angibt — in den praktischen numerischen Rechnungen zutreffend ist.

5. Wie man sogleich einsieht, hat diese Approximationsmethode den Vorteil, dass das Integral in dieser Form durch einen exakten Grenzübergang berechnet werden kann, und somit müssen wir keine mathematisch unvollkommen begründete Überlegung zwangsweise anwenden.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass ein Teil des Fehlers bei der Berechnung der Polarisationsenergie (4) automatisch ausfällt, doch wird die Polarisationsenergie durch die hier angegebene Korrektur einigermaßen nach guter Richtung beeinflusst.

LITERATUR

1. P. Gombás und Th. Neugebauer, ZS. f. Physik, 92, 375, 1934; J. I. Horváth, ZS. f. Physik, 129, 56, 1951.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Й. И. Горват

РЕЗЮМЕ

Автор излагает приближенный метод вычисления энергии поляризации молекулы водорода-галонда, данный Гомбашем и Найгебауером, и для имеющегося в выражении энергии поляризации несобственного интеграла выводит приближенную формулу.

ZUR WELLENMECHANISCHEN THEORIE DES HCl MOLEKÜLS

Von
ZS. NÁRAY

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST¹
(VORGELEGT VON P. GOMBÁS — EINGEGANGEN 28. XII. 1951)

Es wird mittels eines auf die Variationsrechnung zurückgehenden Störungsverfahrens eine Theorie des HCl Moleküls entwickelt, ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Parameter. Die Rechnungen führten wir mit den Annahmen des Ionenmodells durch. Zur Prüfung des Verfahrens berechnen wir die Dissoziationsenergie, den Kernabstand und die Eigenfrequenz des Moleküls. Die Resultate sind mit den entsprechenden empirischen Werten in guter Übereinstimmung.

§ 1. In Bezug auf die Theorie des HCl Moleküls machten zuerst *M. Born* und *W. Heisenberg* [1] überwiegend vom quantentheoretischen Standpunkt ausgehende Feststellungen. In ihren Untersuchungen benutzten sie den von *Lorentz-Lorenz* formulierten Zusammenhang zwischen der Molrefraktion und der Polarisierbarkeit. Auf diese Weise war aus den Messergebnissen der Refraktionskonstante die Polarisierbarkeit des Cl^- -Ions bestimmbar. Mit der Letzteren liessen sich der Energieausdruck und die Konstanten des Moleküls bestimmen. Ihr Verfahren, das in einigen Hinsichten empirische Daten bzw. vereinfachende Annahmen enthält, gibt mit der Erfahrung gut übereinstimmende Ergebnisse.

Als Fortsetzung der Arbeit von *M. Born* und *W. Heisenberg* wurden in ihrem Grundsatz auf der Quantenmechanik beruhende Untersuchungen von *J. G. Kirkwood* [2] angestellt. Das von *Kirkwood* entwickelte Störungsverfahren ermöglicht im Falle eines homogenen Perturbationspotentials die Ermittlung der Störungsenergie mit Hilfe der Variationsrechnung. Jedoch kann man bei der Anwendung des Verfahrens zum Behandeln des Problems des HCl-Moleküls, den vom Proton am Cl^- -Ion verursachten Polarisations-effekt nur in erster Näherung in Betracht ziehen. In den Untersuchungen wurden zur Beschreibung der Elektronenverteilung des ungestörten Cl^- -Ions Slatersche Eigenfunktionen angewendet.

Ein den wirklichen Verhältnissen besser entsprechendes Polarisationspotential wurde bei den Untersuchungen von *P. Gombás* und *Th. Neugebauer* [3] benutzt. In ihrer Arbeit nehmen sie an, dass der in der von ihnen zur Berechnung des von der elektrischen Feldeinheit induzierten Dipolmomentes früher [4] angegebenen Formel auftretende Frequenzmittelwert auch bei inhomogener

¹ Jetzt im Zentral-Forschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest.

Störung als gute Annäherung zu betrachten ist. Bei Verwendung des erwähnten Zusammenhanges lässt sich mittels der, von *L. Pauling* [5] angegebenen, Polarisierbarkeit des Cl^- -Anions der Frequenzmittelwert bestimmen, und die Störungsrechnung durchführen. Die mit der oben geschilderten Berechnungsweise der Polarisationsenergie ermittelten Konstanten des HCl -Moleküls sind mit den Messergebnissen in guter Übereinstimmung. Zur Beschreibung des ungestörten Zustandes des Cl^- -Ions wurden die von *D. R. Hartree* [6] mit der Methode des self-consistent-field-s berechneten Eigenfunktionen angewendet.

Die von *P. Gombás* und *Th. Neugebauer* durchgeführten Rechnungen wurden von *J. I. Horváth* [7] mittels der inzwischen erschienenen Hartree-Fock Eigenfunktionen [8] wiederholt. In einer weiteren Publikation [9] schlägt *J. I. Horváth* ein von dem Gombás-Neugebauerschen teilweise abweichendes Verfahren vor, in dem bei der Berechnung der Polarisationsenergie der Frequenzmittelwert der *L*- und *M*-Elektronenschalen, mittels der teilweise empirischen Polarisierbarkeiten des Cl^- -Anions bzw. des Cl^{7+} -Kations einzeln bestimmt wird.

§ 2. In den folgenden Untersuchungen möchten wir die Theorie des HCl -Moleküls *ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Parameter* entwickeln, mit einer höheren Annäherung des Polarisationspotentials. In unseren Rechnungen gehen wir von den bekannten Annahmen des Ionmodells aus, das heisst, wir denken das HCl -Molekül aus einem Proton und einem Cl^- -Ion aufgebaut. Statt der erwähnten Voraussetzung kann natürlicherweise das Molekül auch aus dem neutralen Cl - und H -Atom mittels der, z. B. mit dem Heitler-Londonschen Verfahren berechneten, Wechselwirkung aufgebaut werden. Das Resultat der vom Ionenmodell ausgehenden Rechnungen steht dem Letzteren offenbar nahe, nachdem ein $3p$ -Elektron des Cl^- -Anions infolge der Anziehung des Protons sich in der Nähe desselben aufhält. Diese Annahme wird mit dem aus den Messungen bekannten auffallend kleinen Dipolmoment des HCl -Moleküls bestätigt.

Auf Grund des Ionenmodells kann man die Bindung des Moleküls als Erfolg zweier Wirkungen auffassen. Einerseits tritt die Anziehung der verschiedenen punktförmigen Ionenladungen und die Abstossung der beiden Kernladungen auf, nachdem bei dem Eindringen des Protons in die kugelsymmetrische Elektronenwolke des Cl^- -Anions der Kern desselben immer weniger von seinen Elektronen abgeschirmt wird. Andererseits, um den wirklichen Verhältnissen genutzutun, muss man die infolge der Anwesenheit des Protons auftretende Polarisation der kugelsymmetrischen Elektronenverteilung in Betracht ziehen. Dementsprechend lässt sich die Wechselwirkungsenergie E einerseits aus dem aus der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung berechneten E_K andererseits aus der Polarisationsenergie E_P in der Form

$$E = E_K + E_P \quad (1)$$

zusammensetzen.

Das erste Glied der Gleichung (1) kann man in einer für numerische Rechnungen geeigneten Form schreiben :

$$E_K = \frac{Z - \int_0^\delta U(r) dr}{\delta} - \int_0^\infty \frac{U(r)}{r} dr, \quad (2)$$

wo Z die Kernladung des Cl^- -Ions, $U(r)$ die totale radiale Elektronendichte desselben, endlich δ den Abstand der ruhenden Kerne bedeutet. $U(r)$ wurde den Tabellen von *D. R. Hartree* und *W. Hartree* [8] entnommen.

Die Ergebnisse der Auswertung der Gleichung (2) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es ist aus Tabelle 1 sichtbar, dass wir bei den in Hinsicht auf die wahrscheinliche Gleichgewichtslage in Frage kommenden Werten von δ die Differenz von zwei Zahlen, die in ihren ersten Ziffern gleich sind, bilden müssen. Der eine Wert der beiden enthält die, mit den von *Hartree* tabellenförmig angegebenen Elektronendichten gebildeten, Integrale, deren Betrag folglich nur mit einem numerischen Verfahren zu bestimmen ist. Da die Genauigkeit der Letzteren die Zahl der richtigen Ziffern in der dritten Zeile der Tabelle 1 bestimmt, ist die numerische Quadratur mit der grösstmöglichen Genauigkeit durchzuführen. Um dies zu erzielen, haben wir das Newton—Cotes'sche Integrationsverfahren angewendet, und ergänzten mittels einer graphischen Interpolation die von *Hartree* angegebenen Werte. Bei der Bestimmung der richtigen Ziffern in der Tabelle 1 nahmen wir die von *Hartree* angegebenen Werte als exact an.

Bei der Berechnung der Polarisationsenergie folgen wir der von *H. Hellmann* [10] entwickelten, auf das Variationsverfahren zurückgehenden, Methode. Dementsprechend setzen wir die gestörte Eigenfunktion des Cl^- -Anions bei einer bestimmten Gleichgewichtslage δ der Kerne in der Form

$$\psi_i(r_i, \vartheta_i) = \psi_{0i}(r_i) [1 + w(r_i, \vartheta_i)] \quad (3)$$

an, wo ψ_{0i} mit der von *Hartree* angegebenen radialen Eigenfunktion R_{0i} im folgenden Zusammenhang steht

$$R_{0i} = (4\pi)^{1/2} \psi_{0i}(r_i) r_i$$

und $w(r_i, \vartheta_i)$ die vom Proton verursachte Störung beschreibende Funktion ist, welche die in der Formel (3) definierte Eigenfunktion den Rand- und Stetigkeitsbedingungen genügen lässt. Für $w(r_i, \vartheta_i)$ machen wir, um die Variationsrechnung leicht durchführen zu können, den folgenden Ansatz :

$$w(r_i, \vartheta_i) = \lambda v(r_i, \vartheta_i), \quad (4)$$

wo $v(r_i, \vartheta_i)$ eine mit dem Polarisationspotential $u(r_i, \vartheta_i)$ des Protons ganz oder teilweise übereinstimmende Funktion, und λ ein Variationsparameter ist. Der Ansatz (3) der gestörten Eigenfunktion wird einigermaßen durch die allgemeine Störungstheorie gerechtfertigt [11].

Mit der Eigenfunktion (3) und dem Polarisationspotential des Protons lässt sich die Gesamtenergie des Systems in die Form

$$W = \frac{\sum_i \int \psi_i^* \mathbf{H} \psi_i d\tau_i}{\sum_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau_i} \quad (5)$$

schreiben, wo \mathbf{H} den Hamilton-Operator des gestörten Systems bedeutet. Nach einer geeigneten Wahl der $v(r_i, \vartheta_i)$ Funktion, mit dem Coulombschen Potential des Protons können wir mittels Gleichung (5) die Gesamtenergie als Funktion von λ darstellen. Die Bestimmung des Variationsparameters geschieht mit Anwendung der Gleichung $\frac{\partial W}{\partial \lambda} = 0$. Wir bemerken, dass das in jeder Hinsicht konsequente Vorgehen die Variation der ganzen $w(r_i, \vartheta_i)$ Funktion wäre, jedoch würde dies zu einem der Schrödinger-Gleichung äquivalenten Variationsproblem führen.

Aus der Formel (5) für W , wenn wir das von uns bereits berechnete Energieglied E_K abtrennen, erhalten wir für die Polarisationsenergie

$$E_P = -2 \frac{\left[\sum_{i=1}^N \int \psi_{0i}^* u v \psi_{0i} d\tau_i - \sum_{i=1}^N \int \psi_{0i}^* u \psi_{0i} d\tau_i \int \psi_{0i}^* v \psi_{0i} d\tau_i \right]^2}{\sum_{i=1}^N \int \psi_{0i}^* \text{grad}_i^2 v \psi_{0i} d\tau_i} \frac{e_0^2}{a_0}, \quad (6)$$

wo N die Zahl der Elektronen des Cl^- -Ions, e_0 die Elementarladung, und a_0 den kleinsten Bohrschen Wasserstoffradius bedeuten.

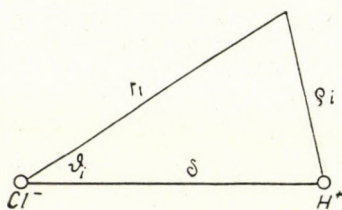


Fig. 1.

Für das Störungspotential erhalten wir mit Hilfe der in Fig. 1 definierten Beziehungen

$$u(\varrho_i, \delta) = \left(\frac{1}{\varrho_i} - \frac{1}{\delta} \right) e_0 = \left(\frac{1}{\sqrt{r_i^2 + \delta^2 - 2\delta r_i \cos \vartheta_i}} - \frac{1}{\delta} \right) e_0. \quad (7)$$

Die Formel (7) ist, — von einem konstanten Glied abgesehen, — mit dem Polarisationspotential des Protons gleich.

Die Formel (7) kann man zur bequemeren Ausführung der in (6) auftretenden Integrationen nach Legendreschen Kugelfunktionen entwickeln. So erhalten wir die folgenden Gleichungen:

$$u(\varrho_i, \delta) = \begin{cases} \frac{e_0}{\delta} \sum_{\nu=1}^{\infty} P_{\nu}(\cos \vartheta_i) \left(\frac{r_i}{\delta}\right)^{\nu}, & \text{wenn } |r_i| < \delta, \\ \frac{e_0}{r_i} \sum_{\nu=0}^{\infty} P_{\nu}(\cos \vartheta_i) \left(\frac{\delta}{r_i}\right)^{\nu} - \frac{1}{\delta}, & \text{wenn } |r_i| > \delta. \end{cases} \quad (8)$$

Das Polarisationspotential $u(\varrho_i, \delta)$ wird an der Stelle des Protons singularär, wenn wir also $v(\varrho_i, \delta)$ gleich $u(\varrho_i, \delta)$ setzen, wird unser Integral (6) divergent. Obwohl unser Ansatz (3) zwar formal durch die allgemeine Störungsrechnung unterstützt ist, steht uns jedoch die Wahl der Funktion $v(\varrho_i, \delta)$ einigermassen frei.

Deshalb setzen wir die Funktion $v(\varrho_i, \delta)$ so an, dass sie mit Ausnahme der Singularitätsstelle mit dem Potential $u(\varrho_i, \delta)$ gut übereinstimmt.

Wie es sich leicht zeigen lässt, ist mit diesem Ansatz die Konvergenz der Gleichung (6) gesichert.

So ist es zweckmässig die Funktion $v(\varrho_i, \delta)$ ähnlich dem Vorgehen bei dem Protonpotential nach Kugelfunktionen zu entwickeln, jedoch in der Reihenentwicklung nur eine endliche Anzahl m der Glieder beizubehalten. Dann wird diese Reihe

$$v'(\varrho_i, \delta, m) = \begin{cases} \frac{e_0}{\delta} \sum_{\nu=1}^m P_{\nu}(\cos \vartheta_i) \left(\frac{r_i}{\delta}\right)^{\nu}, & \text{wenn } |r_i| < \delta, \\ \frac{e_0}{r_i} \sum_{\nu=0}^m P_{\nu}(\cos \vartheta_i) \left(\frac{\delta}{r_i}\right)^{\nu} - \frac{1}{\delta}, & \text{wenn } |r_i| > \delta \end{cases} \quad (9)$$

unseren Forderungen hinsichtlich der Funktion $v(\varrho_i, \delta)$ genügen.

Nach Einsetzen der Funktion $v'(\varrho_i, \delta, m)$ in die Gleichung (6) erhalten wir für die Polarisationsenergie

$$E_P(\delta, m) = \frac{\left[\sum_{i=1}^N \int \psi_{0i}^* v'^2(\varrho_i, \delta, m) \psi_{0i} d\tau_i - \sum_{i=1}^N \int \psi_{0i}^* u(\varrho_i, \delta) \psi_{0i} d\tau_i \int \psi_{0i}^* v'(\varrho_i, \delta, m) \psi_{0i} d\tau_i \right]^2}{\sum_{i=1}^N \int \psi_{0i} \text{grad}_i^2 v'(\varrho_i, \delta, m) \psi_{0i} d\tau_i} \frac{e_0^2}{a_0} \quad (6a)$$

Die Gleichung (6a) können wir zu numerischen Rechnungen benutzen, da nach dem Einsetzen der Funktionen $v'(\varrho_i, \delta, m)$ bzw. $u(\varrho_i, \delta)$ in die Gleichung (6a) die Integration nach ϑ_i durchführbar ist.

Im ersten Glied der Klammer des Zählers von (6a) mit Zuhilfenahme der Orthogonalitätsrelation der Kugelfunktionen

$$\int_0^\pi P_\nu^2(\cos \vartheta_i) \sin \vartheta_i d\vartheta_i = \frac{2}{2\nu + 1}, \quad (10)$$

erhält man den folgenden Ausdruck :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \int \psi_{0i}^* v'^2(\varrho_i, \delta, m) \psi_{0i} d\tau_i &= \frac{4\pi}{\delta^2} \sum_{i=1}^N \left[\sum_{\nu=1}^m \frac{1}{(2\nu + 1)^{2\nu}} \int_0^\delta \psi_{0i}^* r_i^{2(\nu+1)} \psi_{0i} dr_i + \right. \\ &+ \left. \int_0^\infty \psi_{0i}^* r_i^2 \psi_{0i} dr_i - 2\delta \int_0^\infty \psi_{0i}^* r_i \psi_{0i} dr_i + \sum_{\nu=1}^m \frac{\delta^{2(\nu+1)}}{2\nu + 1} \int_0^\infty \psi_{0i}^* \frac{1}{r_i^{2\nu}} \psi_{0i} dr_i \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Mit einem ganz ähnlichen Vorgehen lässt sich das zweite Glied der Klammer im Zähler von (6a) umformen.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \int \psi_{0i}^* u(\varrho_i, \delta) \psi_{0i} d\tau_i \int \psi_{0i}^* v'(\varrho_i, \delta, m) \psi_{0i} d\tau_i &= \\ = 16\pi^2 \left[\sum_{i=1}^N \left(\int_0^\infty \psi_{0i}^* r_i \psi_{0i} dr_i - \frac{1}{\delta} \int_0^\infty \psi_{0i}^* r_i^2 \psi_{0i} dr_i \right) \right]^2. \end{aligned} \quad (12)$$

Bei der Berechnung des Nenners der Polarisationsenergie-Formel kann man die Integration mit (10) und der bekannten Differentialgleichung der Kugelfunktionen

$$\nu(\nu + 1) P_\nu - 2\xi_i P'_\nu - (\xi_i - 1) P''_\nu = 0 \quad (13)$$

durchführen. In der Gleichung (13) benutzen wir die Bezeichnungen $\xi_i = \cos \vartheta_i$

bzw. $P_\nu^{(k)} = \frac{d^k P_\nu}{d\xi_i^k}$. Endlich erhalten wir

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \int \psi_{0i}^* \text{grad}_i^2 v'(\varrho_i, \delta, m) \psi_{0i} d\tau_i &= \\ = 2\pi \left\{ \frac{1}{\delta^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\nu=1}^m \frac{\nu}{\delta^{2\nu}} \int_0^\delta \psi_{0i}^* r_i^{2\nu} \psi_{0i} dr_i + \sum_{i=1}^N \sum_{\nu=0}^m (\nu + 1) \delta^{2\nu} \int_0^\infty \psi_{0i}^* \frac{1}{r_i^{2(\nu+1)}} \psi_{0i} dr_i \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

So haben wir alle Ausdrücke, die zur numerischen Berechnung der Polarisationsenergie nötig sind, ermittelt. Es ist erwähnenswert, dass die Polarisationsenergie bei einem bestimmten ungestörten Zustand nur eine Funktion von $v'(\varrho_i, \delta, m)$ geworden ist, bzw. wenn man für die letztere die Reihenentwicklung (9) wählt, ist (6a) bei einem bestimmten δ Wert nur von m abhängig.

Die Integration nach r_i führen wir numerisch mittels des Newton-Cotesschen Integrationsverfahrens durch. Betreffend der bei der Berechnung der einzelnen Integrale erreichbaren grössten Genauigkeit sind die in Verbindung mit der Auswertung der Gleichung (2) erwähnten Feststellungen gültig. Es muss jedenfalls bemerkt werden, dass die bei den Werten $m > 3$ auftretenden Integrale, in denen eine hohe (positive oder negative) Potenz von r_i zu mitteln ist, mit einem zunehmenden Integrationsfehler behaftet sind.

Die Resultate der numerischen Auswertung der Gleichung (6a) für die Werte $m = 1, 2, 3$ sind in der Tabelle 1 mit der Energie E_K entsprechend der Gleichung (1) summiert und zusammengestellt worden und in der Fig. 2 aufgezeichnet.

TABELLE 1

δ in a_0 Einh.	2.2	2.4	2.5	2.6	2.8	3.0
Energie in $e_0^2 a_0$ Einh.						
Z/δ	7.7272	7.0833	6.8000	6.5385	6.0714	5.667
$\frac{\int_0^\delta U(r) dr}{\delta} + \int_\delta^\infty \frac{U(r)}{r} dr$	7.629 ₀	7.329 ₆	7.059 ₆	6.806 ₃	6.348 ₄	5.946 ₃
$E_K(\delta)$	-0.201 ₈	-0.246 ₂	-0.259 ₆	-0.267 ₈	-0.277 ₀	-0.279 ₆
$E_1 = E_K(\delta) + E_P(\delta, 1)$	-0.308 ₅	-0.365 ₅	-0.379 ₄	-0.385 ₆	-0.386 ₁	-0.377 ₂
$E_2 = E_K(\delta) + E_P(\delta, 2)$	-0.375 ₈	-0.425 ₉	-0.435 ₈	-0.438 ₁	-0.431 ₀	-0.415 ₂
$E_3 = E_K(\delta) + E_P(\delta, 3)$	-0.387 ₂	-0.434 ₇	-0.443 ₉	-0.445 ₆	-0.437 ₈	-0.421 ₆

Aus den in Tab. 1 angegebenen Werten der Bindungsenergie E ergibt sich durch numerische Interpolation der dem Gleichgewichtszustand entsprechende Kernabstand δ_{theor} , bzw. die theoretische Dissoziationsenergie E_{theor} . Letztere sind mit den entsprechenden Messergebnissen in Tab. 2 zusammengestellt. Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, ist die Abweichung der berechneten Grössen von den empirischen Werten 14% bzw. 6%.

TABELLE 2

	Empirisch	Theoretisch
Kernabstand in Å Einh.	1.27 ¹	1.35
Dissoziationsenergie in eV Einh.	14.1	12.2

¹ Dieser Wert ist Landolt-Börnstein [12] entnommen.

Man muss erwähnen, dass die Messdaten sich auf die Dissoziation des Chlorwasserstoffs in ein neutrales H- und Cl-Atom beziehen. Die auf Grund des Ionmodells berechneten Resultate sind daher mit dem empirischen nur mittels eines hypotetischen Kreisprozesses zu vergleichen¹. Das von uns als Messergebnis angegebene Resultat der Bindungsenergie wurde mittels des erwähnten Kreisprozesses berechnet.

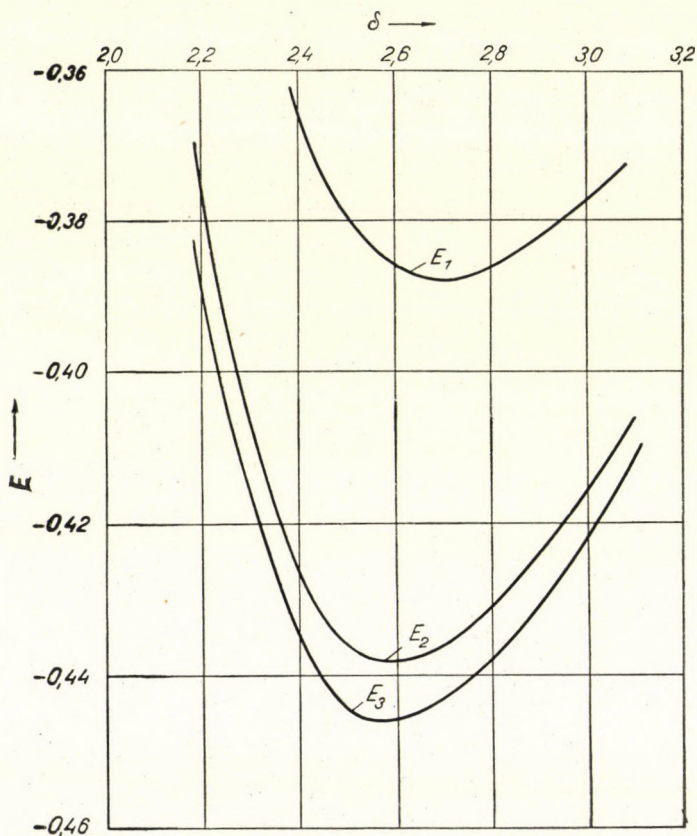


Fig. 2.

Wie aus der Tab. 1 und der Fig. 2 zu ersehen ist, ändert sich die Polarisationsenergie nur wenig, wenn wir von $m = 2$ zu $m = 3$ übergehen. Dies scheint mit der Änderung des Potentials $v'(\varrho_i, \delta, m)$ in Widerspruch zu sein. Jedoch steht die Zunahme des Mittelwertes von $v'(\varrho_i, \delta, m)$ mit der Abnahme von λ im Zusammenhang, so dass sich zu jedem m ein λ bestimmen lässt.

Die Differenz

$$E_P(\delta, 2) - E_P(\delta, 1)$$

¹ Ausführliche Beschreibung siehe z. B. J. I. Horváth [7].

ist gross, da die mit $m = 2$ gebildete gestörte Eigenfunktion unseren Annahmen besser entspricht. Dagegen scheint die Kleinheit der Differenz

$$E_P(\delta, 3) - E_P(\delta, 2)$$

zu zeigen, dass die Verbesserung der gestörten Eigenfunktion (in der von uns einigermaßen willkürlich angesetzten Form), wenn wir von $m = 2$ zu $m = 3$ übergehen, unwesentlich ist. Man muss betonen, dass, wie auch aus dem Obenerwähnten zu ersehen ist, der $m \rightarrow \infty$ Übergang nach dem er keinen physikalischen Grund hat keineswegs zwangsläufig ist, und so in unserem Verfahren keine Konvergenzschwierigkeiten auftreten.

Mit Hilfe der obigen Resultate ist es möglich, den in dem Gombás-Neugebauerschen Verfahren benutzten Frequenzmittelwert zu berechnen. Der von ihnen mittels der Polarisierbarkeit ermittelte Energiewert ist $h\nu = 1,248 e_0^2/a_0$, gleichzeitig ergibt sich aus unserer Rechnung $h\nu = 1,37 e_0^2/a_0$.

§ 3. Nachdem wir den Betrag der Bindungsenergie bei den in Tab. 1 angegebenen δ Werten kennen, ist es möglich, die Eigenfrequenz des Systems mit Hilfe der Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E''}{M}} \quad (15)$$

zu ermitteln, wo E'' die bei dem Energieminimum berechnete zweite Ableitung nach δ , und M die mit Gleichung

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

definierte reduzierte Masse bedeutet. M_1 bzw. M_2 ist die Masse des Cl^- - bzw. H^+ -Ions.

Jedoch führt die praktische Berechnung der zweiten Ableitung zu ziemlich unsicheren Resultaten. Wir kennen nämlich den Wert der $E(\delta)$ -Funktion nur für einige δ Werte, die zweite Ableitung des Interpolationspolinoms, das an diesen Stellen den entsprechenden Funktionswert annimmt, kann von $E''(\delta)$ sehr verschieden sein. Demzufolge ist die theoretische Bestimmung der Eigenfrequenz mit einer numerischen Unsicherheit von etwa 10% behaftet.

Für den mit einem numerisch-graphischen Verfahren bestimmten theoretischen Wert der Eigenfrequenz ergibt sich

$$\nu_{\text{theor.}} = 10,1 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1},$$

gleichzeitig ist der empirische Wert [13] $\nu_{\text{emp.}} = 8,97 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$; der berechnete Wert ist also um 14% grösser.

§ 4. Nach der Berechnung der zu verschiedenen Funktionen $v'(\varrho, \delta, m)$, gehörenden λ Werte ist mittels der Formel

$$\psi_i = \psi_{0i}(1 + \lambda v')$$

die Bestimmung der Elektronenverteilung des Moleküls möglich. Mit der letzteren können wir das Dipolmoment des Moleküls berechnen. Das Dipolmoment μ setzen wir ähnlich dem bei der Berechnung der Bindungsenergie angewendeten Verfahren aus zwei Teilen zusammen. Einerseits ergibt sich aus den im Kernabstand untergebrachten Ionladungen das Dipolmoment μ_0 , andererseits verursacht das Proton durch Deformation der Elektronenverteilung ein induziertes Moment μ^* . Der Messwert μ ergibt sich mit μ_0 und μ^* als

$$\mu = \mu_0 - \mu^*. \quad (16)$$

Für das induzierte Moment erhalten wir

$$\mu^* = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* r_i \cos \vartheta_i \psi_i d\tau_i. \quad (17)$$

Nachdem das *Hellmannsche* Verfahren [11] bei der Reihenentwicklung der Gesamtenergie die Glieder die von dritter Ordnung klein sind vernachlässigt, ist die folgende Vereinfachung für (17) gerechtfertigt:

$$\mu^* = \sum_{i=1}^N \left[\int \psi_{0i}^* r_i \cos \vartheta_i \psi_{0i} d\tau_i + 2\lambda \int \psi_{0i}^* v'(\varrho_i, \delta, m) r_i \cos \vartheta_i \psi_{0i} d\tau_i \right]. \quad (18)$$

Bei der Durchführung der Integration nach ϑ_i ergibt sich das erste Glied von (18) als Null. Im zweiten Glied derselben Gleichung tritt das Integral

$$\int_0^\pi P_\nu(\cos \vartheta_i) \cos \vartheta_i \sin \vartheta_i d\vartheta_i$$

auf. Letzteres hat nur bei $\nu = 1$ einen von Null verschiedenen Wert. So erhalten wir

$$\mu^* = \frac{8\pi}{3} \lambda \left[\frac{1}{\delta^2} \int_0^\delta \psi_{0i}^* r_i^4 \psi_{0i} dr_i + \delta \int_0^\infty \psi_{0i}^* r_i \psi_{0i} dr_i \right]. \quad (19)$$

Es ist zu sehen, dass (19) mit m nur durch λ im Zusammenhang steht. Mit der Formel lässt sich das induzierte Moment berechnen. So erhalten wir für den theoretisch berechneten Wert des Dipolmomentes

$$\mu_{\text{theor.}} = 2,15 \cdot 10^{-18} \text{ CGS,}$$

welcher vom empirischen Wert [14] $\mu_{\text{emp.}} = 1,03 \cdot 10^{-18}$ CGS stark abweicht.

Die scheinbar grosse Abweichung von μ ist teilweise die Folge der Subtraktion zweier Zahlen, deren Grössenordnung gleich ist. Wenn wir nämlich mit dem empirischen Kernabstand und dem erwähnten Messwert des Dipolmomentes das empirisch induzierte Moment berechnen, ergibt sich

$$\mu_{\text{emp.}}^* = 5,07 \cdot 10^{-18} \text{ CGS.}$$

Dies weicht von unserem berechneten Wert $\mu_{\text{theor.}}^* = 4,45 \cdot 10^{-18}$ CGS nur um 12% ab.

Natürlich kann man mit dem vereinfachten Ansatz des Integranden in (18) das Dipolmoment nur annähernd abschätzen.

Ich möchte Herrn Prof. *P. Gombás* für die Stellung des oben geschilderten Problems und seine Diskussionen meinen Dank aussprechen. Ausserdem bin ich der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Gewährung eines Forschungsstipendiums dankbar.

L I T E R A T U R

1. *M. Born* und *W. Heisenberg*, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.
2. *J. G. Kirkwood*, Phys. ZS. **33**, 57, 1932., Phys. ZS. **33**, 259, 1932.
3. *P. Gombás* und *Th. Neugebauer*, ZS. f. Phys. **92**, 375, 1934.
4. *Th. Neugebauer* und *P. Gombás*, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1934.
5. *L. Pauling*, Proc. Roy. Soc. A **114**, 181, 1927.
6. *D. R. Hartree*, Proc. Roy. Soc. A **141**, 282, 1933.
7. *J. I. Horváth*, Experientia **4**, 142, 1948.
8. *D. R. Hartree* und *W. Hartree*, Proc. Roy. Soc. (A) **156**, 45, 1936.
9. *J. I. Horváth*, ZS. f. Phys. **129**, 56, 1951.
10. *H. Hellmann*, Acta Physicochimica USSR **2**, 273, 1935.
11. Hinsichtlich des Hellmannschen Verfahren siehe: *P. Gombás*, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik. Birkhäuser, Basel, 1950. Seite 209—212.
12. *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte u. Funktionen u. s. w. I. Band, 2. Teil, Molekeln I. Springer, Berlin, 1951. Seite 227.
13. *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Springer, Berlin, 1949. Seite 118.
14. *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte u. Funktionen u. s. w. I. Band, 3. Teil, Molekeln II. Seite 389.

О ВОЛНОВОЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЫ HCl

Ж. Нараи

Р Е З Ю М Е

Развивается теория молекулы HCl при помощи пертурбационного вычисления с использованием вариационного исчисления, без использования в расчетах эмпирических или полуэмпирических параметров. При расчетах мы исходим из гипотез модели иона. Для проверки метода вычисляются энергия диссоциации молекулы, ядерное расстояние и собственная частота. Полученные результаты хорошо согласуются с соответствующими эмпирическими данными.

RELATIVISTISCHE ELEKTRODYNAMIK DER MAGNETE

Von

G. MARX

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER LORÁND EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(VORGELEGT VON: K. F. NOVOBÁTZKY. — EINGEGANGEN: 26. I. 1952)

Als Quellen des elektromagnetischen Feldes werden ausser Ladungen auch permanente Magnete vorausgesetzt. Die relativistischen Feldgleichungen und der Energie-Impuls-Tensor des Feldes werden aus einer Lagrange-Funktion abgeleitet. Die vom Kraftfeld auf die Magnete ausgeübte Kraft ergibt sich eindeutig als die Divergenz des Energie-Impuls-Tensors.

Einleitung

Eine alte Annahme der klassischen Physik besagt, dass als eigentliche Quellen des elektromagnetischen Feldes die elektrischen Ladungen anzusehen sind. Demzufolge können der elektrische Strom als Bewegung der Ladungen, die elektrische Polarisation als Trennung zweier Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen und die Magnete als Resultanten von molekularen Kreisströmen aufgefasst werden. Diese Auffassung wurde von den in letzter Zeit erfolgten atomphysikalischen Forschungen jedoch nur zum Teil bestätigt. Zwar gelang es in der Tat, die in den Metallen fliessenden Ströme auf die Elektronenbewegung zurückzuführen, die elektrische Polarisation (die Elekträgen mit einbegriffen) wird mit der Deformation der Elektronenwolke des Atoms erklärt, und es ist auch bekannt, dass das um den Atomkern herum befindliche Elektron in gewissen Zuständen ähnlich wie der Stromkreis ein magnetisches Moment hervorruft. Dagegen konnte sich eine Anwendung der Ampèreschen Auffassung auf die einzelnen Elementarteile nicht mit gleichem Erfolge durchsetzen. Es ist bekannt, dass die elektromagnetischen Eigenschaften der Elementarteile durch zwei Daten bestimmt werden: durch ihre *Ladung* und durch ihr *magnetisches Moment*. Bis zum heutigen Tage gelang es noch nicht, das magnetische Moment der Elementarteile in einer befriedigenden Weise auf Ladungsbewegung zurückzuführen. Immer häufiger ist die Meinung zu hören [1], dass der Magnetismus der Elementarteile nicht durch Ladungsbewegung erregt wird. *Sommerfeld* schreibt an einer Stelle [2] folgendes: »Ist die Ampèresche These noch heutzutage nach der Entdeckung des Neutrons verbindlich, dieses mit dem Proton gleichberechtigten Bausteins aller Kernmaterie? Das Neutron besitzt ein magnetisches Moment, das mit keiner Ladung assoziiert ist, im Gegensatz zum Elektron und Proton, bei denen aber auch trotz ent-

gegengesetzt *gleicher* Ladung die zugehörigen magnetischen Momente von ganz *verschiedener* Grösse sind.« Es soll hier noch erwähnt werden, dass auch der Ferromagnetismus der permanenten Magnete nicht von Kreisströmen herrührt, sondern von jenem magnetischen Moment der Elektronen, das von ihrer Bahnbewegung unabhängig ist.

Im nachstehenden sollen die *magnetischen Momente* ebenso als naturgegebene Quellen des elektromagnetischen Feldes angenommen werden wie die *elektrischen Ladungen*. (Falls sich diese Annahme als richtig erweist, so liefert sie einen Hinweis für den Unterschied zwischen dem ähnliche Eigenschaften besitzenden elektrischen und magnetischen Feld: die Quellen des ersteren sind einfache Pole, die des letzteren Dipole. Natürlich kann auch die Trennung von entgegengesetzten Ladungen oder die Bewegung von Magneten elektrische Dipole usw. zustande bringen, diese können aber immer auf die obigen zwei Grössen zurückgeführt werden.) Als Folge dieser Annahme stellt sich nun die Frage: wie kann die ponderomotorische Kraft, die im elektromagnetischen Felde auf Magnete wirkt, berechnet werden? Zwar sind die Maxwell'schen Feldgleichungen bekannt, doch kann aus ihnen — weil sie lineare Gleichungen sind — die auf die Quellen des Feldes wirkende Kraft nicht abgeleitet werden. Für die auf die Ladungen wirkende Kraft gibt zwar die Lorentzsche Kraftdichte

$$\mathfrak{f} = \varrho \left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c} \mathfrak{v} \times \mathfrak{B} \right) \quad (1)$$

ein in jeder Hinsicht genügendes Bild; wenn jedoch die Magnete nicht auf Ladungen zurückgeführt werden können, so kann die auf sie wirkende Kraft nicht aus Gesetz (1) ausgerechnet werden. In den letzten Jahren haben sich viele Forscher mit dem Problem der auf die Magnete wirkenden Kräfte beschäftigt [2—12]. Der gemeinsame Zug dieser Untersuchungen bestand darin, dass versucht wurde, die ponderomotorische Kraft durch dimensionale Überlegungen oder auf Grund der zwischen den elektrischen und »magnetischen« Ladungen bzw. Kreisströmen und Magneten bestehenden Analogien, also durch Anwendung von mehr oder weniger *ad hoc* Methoden zu bestimmen. Die Untersuchungen wurden dabei stark durch den Umstand erschwert, dass der Magnetismus eine makroskopisch an die Materie gebundene Erscheinung ist (im Gegensatz zu der von den beweglichen Leitungselektronen getragenen Ladung), dass also nur *integrale Wirkungen* (Drehmoment, resultierende Translationskraft) gemessen werden können. Ausser diesen spielen aber auch die neben den magnetischen Differentialkräften entstehenden Elastizitätsspannungen eine wesentliche Rolle. Die obenerwähnten Verfasser gelangten demnach auch nicht zu einem eindeutigen Ergebnis. Einige (z. B. [5]) gebrauchen den Kraftdichte-Ausdruck

$$\mathfrak{f} = -(\operatorname{div} \mathfrak{M}). \S,$$

andere¹ schlagen hier den Gebrauch von \mathfrak{B} statt \mathfrak{H} vor, wieder andere [6, 7, 8] nehmen an die Kraftdichte

$$\mathfrak{f} = (\text{rot } \mathfrak{M}) \times \mathfrak{B}. \quad (2)$$

Wenn ausser permanentem Magnetismus auch eine reversible Permeabilität auftritt, oder wenn sich die Magnete bewegen, sind die Möglichkeiten noch vielfältiger. (Es werden hier die üblichen Bezeichnungen verwendet: \mathfrak{E} steht für die elektrische, \mathfrak{H} für die magnetische Feldstärke, \mathfrak{D} für die elektrische Verschiebung, \mathfrak{B} für den Vektor der magnetischen Induktion, \mathfrak{J} für die elektrische, \mathfrak{M} für die magnetische Polarisationsdichte.)

Obwohl die ponderomotorische Kraft durch die Feldgleichungen nicht bestimmt wird, so stellt die relativistische Feldtheorie mit ihrer Variationsmethode dennoch ein genügend eindeutiges Verfahren dar, um die ponderomotorische Kraft berechnen zu können. Die Feldenergie, der Poyntingsche Vektor, der Feldimpuls, die Feldgleichungen, die ponderomotorischen Kräfte und Spannungen sind nämlich keineswegs voneinander vollkommen unabhängige Ausdrücke, sondern sie können alle auf eine bestimmte Art und Weise [13] aus einem einzigen Ausdruck, der Lagrange-Funktion abgeleitet werden. Daraus folgt nunmehr, dass wenn die Lagrange-Funktion so gewählt wird, dass sie die richtige Form der Feldgleichungen, der Feldenergie, des Feldimpulses und des Poyntingschen Vektors ergibt, auch die ponderomotorische Kraft bereits eindeutig gegeben ist. Dieses Verfahren soll nun zur Bestimmung der auf die Magnete wirkenden Kraft angewendet werden.

Die relativistische Elektrodynamik im Vakuum

Es ist bekannt [14], dass die Komponenten der magnetischen Momentendichte den Komponenten eines antisymmetrischen Tensors zweiter Ordnung, wie folgt, zugeordnet werden können:

$$\mathfrak{M}_x = P_{23} = -P_{32}, \quad \mathfrak{M}_y = P_{31} = -P_{13}, \quad \mathfrak{M}_z = P_{12} = -P_{21}.$$

Die übrigen Komponenten des Tensors drücken das Vorhandensein von elektrischer Dipolmomentendichte aus:

$$\mathfrak{P}_x = iP_{41} = -iP_{14}, \quad \mathfrak{P}_y = iP_{42} = -iP_{24}, \quad \mathfrak{P}_z = iP_{43} = -iP_{34}.$$

Dem ursprünglich gesetzten Ziele entsprechend sollen hier nur magnetische Momente vorausgesetzt werden, während die elektrischen Dipolmomente auf Ladungen zurückgeführt werden sollen. Das bedeutet, dass in dem an den Magnet befestigten Koordinatensystem

$$\mathfrak{P} = 0, \quad \text{d. h. } P_{14} = P_{24} = P_{34} = -P_{41} = -P_{42} = -P_{43} = 0. \quad (3)$$

¹ Siehe *A. Sommerfeld* [2], S. 42.

Nach *Frenkel* [15] kann diese Bedingung auch in relativistischer Gestalt aufgestellt werden :

$$P_{ik} u^k = 0, \quad (4)$$

wo $u^k = \frac{1}{c} \frac{dx^k}{d\tau}$ die Vierergeschwindigkeit des Magnets in Lichtgeschwindigkeitseinheiten bedeutet und τ für die Eigenzeit des Magnets steht. Im Falle eines ruhenden Beobachters führt dies offensichtlich zu (3), da nämlich dann

$$u^1 = u^2 = u^3 = 0, \quad u^4 = i \quad (5)$$

beträgt. Die Verwendung der Nebenbedingung (4) würde bei gewissen Berechnungen unbequem sein, deshalb wird zur Beschreibung des Magnetismus statt des Tensors P_{ik} ein anderer aus P_{ik} gebildeter Tensor M_{ik} herangezogen, der besagt, dass es nur *magnetische Momente* gibt :

$$M_{ik} = P_{ik} + P_i u_k - P_k u_i, \quad (6)$$

wo

$$P_i = P_{ir} u^r.$$

Nummehr geht die Frenkelsche Bedingung $M_{ik} u^k = 0$ von selbst in Erfüllung. (Mit demselben Kunstgriff wird bei der Aufstellung der kovarianten Form des Ohmschen Gesetzes aus der gesamten Stromdichte s_k die konduktive Stromdichte $j^k = s^k + u^k s_r u^r$ gebildet.) In einem System, in dem der Magnet ruht, ergibt sich bei Anwendung von (5) :

$$\begin{aligned} M_{23} &= \mathfrak{M}_x^0, & M_{31} &= \mathfrak{M}_y^0, & M_{12} &= \mathfrak{M}_z^0, \\ iM_{41} &= 0, & iM_{42} &= 0, & iM_{43} &= 0. \end{aligned}$$

In einem Inertialsystem hingegen, in welchem sich der Magnet ständig mit einer Geschwindigkeit $c\beta$ entlang der Achse x bewegt, d. h., wo

$$u^1 = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad u^2 = 0, \quad u^3 = 0, \quad u^4 = \frac{i}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

beträgt, ergeben sich, wenn die Transformationsformeln für \mathfrak{M}

$$\mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_x^0, \quad \mathfrak{M}_y = \frac{\mathfrak{M}_y^0}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \mathfrak{M}_z = \frac{\mathfrak{M}_z^0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

berücksichtigt werden, als Komponenten von M_{ik} folgende Werte :

$$\begin{aligned} M_{23} &= \mathfrak{M}_x, & M_{31} &= \mathfrak{M}_y, & M_{12} &= \mathfrak{M}_z, \\ iM_{41} &= 0, & iM_{42} &= -\beta \mathfrak{M}_z, & iM_{43} &= \beta \mathfrak{M}_y. \end{aligned}$$

Es ist ersichtlich, dass jetzt in der Volumeinheit ausser dem magnetischen Moment \mathfrak{M} auch ein elektrisches Dipolmoment $\frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathfrak{M}$ auftritt, das durch die Bewegung des Magnets hervorgerufen wird.

Zur Beschreibung der Feldstärken und der Erregungsvektoren werden die üblichen zwei antisymmetrischen Tensoren eingeführt :

$$\begin{aligned} \mathfrak{B}_x &= F_{23} = -F_{32}, & \mathfrak{B}_y &= F_{31} = -F_{13}, & \mathfrak{B}_z &= F_{12} = -F_{21}, \\ \mathfrak{C}_x &= iF_{14} = -iF_{41}, & \mathfrak{C}_y &= iF_{24} = -iF_{42}, & \mathfrak{C}_z &= iF_{34} = -iF_{43}, \\ \mathfrak{H}_x &= G_{23} = -G_{32}, & \mathfrak{H}_y &= G_{31} = -G_{13}, & \mathfrak{H}_z &= G_{12} = -G_{21}, \\ \mathfrak{D}_x &= iG_{14} = -iG_{41}, & \mathfrak{D}_y &= iG_{24} = -iG_{42}, & \mathfrak{D}_z &= iG_{34} = -iG_{43}. \end{aligned}$$

Zuerst sollen sich im Vakuum bewegende Ladungen und streng permanente Magnete behandelt werden. (Hierbei wird vorausgesetzt, dass M_{ik} von der Feldstärke unabhängig ist, und dass die reversible Permeabilität und die Dielektrizitätskonstante den Wert 1 haben.) Im Falle von ruhenden Magneten ist der Zusammenhang zwischen \mathfrak{C} und \mathfrak{D} , bzw. zwischen \mathfrak{H} und \mathfrak{B} , wie folgt, gegeben :

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{C}, \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{M}.$$

Werden in diese Gleichungen die obigen Tensorkomponenten eingesetzt, so ergibt sich :

$$F_{ik} = G_{ik} + 4\pi M_{ik}. \quad (7)$$

Da die Gleichung (7) eine Tensorgleichung ist, hat sie nicht nur in einem im Vergleich zum Magnet ruhenden, sondern auch in einem im Vergleich dazu bewegten Bezugssystem Geltung. Wenn sich beispielsweise der Magnet mit einer ständigen Geschwindigkeit v bewegt, so folgt aus den materiellen Gleichungen (7) :

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{C} + 4\pi\left(\frac{1}{c} v \times \mathfrak{M}\right), \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{M}.$$

Die kovariante Fassung der Maxwell'schen Gleichungen lautet, wie bekannt

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k}, \quad (8)$$

$$\nabla_k G^{ik} = 4\pi s^i, \quad (9)$$

wo s^i der aus den Stromdichtekomponenten $\frac{1}{c} j_x, \frac{1}{c} j_y, \frac{1}{c} j_z$ und aus der Ladungsdichte i_Q gebildete Vierervektor ist, während ∇_k den kovarianten Divergenzoperator darstellt. Die Gleichungen (8), (7) und (9) bestimmen das Kraftfeld.

Wenn im Felde weder Ladungen noch Magnete vorhanden sind, können die Feldgleichungen von folgender Lagrange-Funktion abgeleitet werden :

$$L^0 = \frac{1}{16\pi} F_{ik} F^{ik}.$$

Wenn im Felde sowohl Ladungen als auch Magnete vorhanden sind, so muss aus der Lagrange-Funktion deren »potentielle Energie« abgezogen werden.

die beispielsweise auch von Frenkel [15] aufgestellt wurde; die vollständige Lagrange-Funktion wird also folgende Form aufweisen:

$$L = \frac{1}{16\pi} F_{ik} F^{ik} - \varphi_i s^i - \frac{1}{2} F_{ik} M^{ik} = \frac{1}{16\pi} F_{ik} G^{ik} - \varphi_i s^i - \frac{1}{4} F_{ik} M^{ik}. \quad (10)$$

Es ist leicht ersichtlich, dass das Variationsprinzip

$$\mathfrak{I} = \int L \sqrt{g} dx^1 dx^2 dx^3 dx^4, \quad \frac{\delta \mathfrak{I}}{\delta \varphi_i} = 0 \quad (11)$$

bei Berücksichtigung von (7) und (8) zu den Feldgleichungen (9) führt.

Da die kovariante Lagrange-Funktion bekannt ist, wird es nunmehr möglich, den Energie-Impuls-Tensor des Kraftfeldes durch Variation des metrischen Tensors abzuleiten, wenn man die allgemeine Definition des Energie-Impuls-Tensors

$$T_{ik} = 2 \frac{\delta \mathfrak{I}}{\delta g^{ik}} \quad (12)$$

verwendet. Um die Variation gemäss g^{ik} vornehmen zu können, muss zuerst gefunden werden, in welcher Weise der Tensor g^{ik} in L enthalten ist. Es ist bekannt, dass die kovarianten Komponenten des elektromagnetischen Potentials und der Feldstärke (φ_i und F_{ik}) und die kontravarianten Komponenten der Vierergeschwindigkeit (u^i) unabhängig von der Metrik sind, und dass der Stromvektor in der Form der kontravarianten Vektordichte ($s^i \sqrt{g} = \tilde{s}^i$) als von der Metrik unabhängig betrachtet werden muss [16]. Es ist noch offen, in welcher Weise der Tensor M_{ik} bzw. P_{ik} den Tensor g^{ik} beinhaltet. Da jetzt *nicht von einem aus Ladungsbewegung herrührenden Magnetismus* die Rede ist, kann von vornherein auf diese Frage keine Antwort gegeben werden. (Die durch Ladungen erregten elektrischen und magnetischen Momente werden durch den Stromvektor s^i berücksichtigt.) Bekannt ist jedoch, dass die durch die Ladungen erregte Momentendichte in Form einer kontravarianten Tensordichte von den g^{ik} unabhängig ist:

$$\mathfrak{P}^{ik} = P^{ik} \sqrt{g} = x^i \tilde{s}^k - x^k \tilde{s}^i.$$

Da das von der Ladungsbewegung herrührende Moment in der äusseren Wirkung nicht vom primären Magnetismus unterschieden werden kann, muss auch P_{ik} , das den letzteren beschreibt, in der Form einer kontravarianten Tensordichte als unabhängig von der Metrik betrachtet werden. Hiermit ist nunmehr die Abhängigkeit sämtlicher in der Lagrange-Funktion vorkommenden Grössen von der Metrik bekannt, die Lagrange-Funktion kann daher jetzt auch als Kombination der g^{ik} und der von ihnen unabhängigen Grössen aufgestellt werden. Man gelangt somit bei Berücksichtigung von (10), (7) und (6) zu:

$$\mathfrak{L} = L \sqrt{g} = \frac{1}{16\pi} F_{ik} F_{rs} g^{ir} g^{ks} \sqrt{g} - \varphi_i \tilde{s}^i - F_{ik} \left(\frac{1}{2} \mathfrak{P}^{ik} + \mathfrak{P}^{ir} u^k u^s g_{rs} \right).$$

Wenn man jedoch hieraus den Energie-Impuls-Tensor berechnen wollte, so würden sich für die Feldenergie, für den Poyntingschen Vektor und für andere Grössen unrichtige Resultate ergeben. Deshalb muss hier eine von *Novobátzky* [17] bereits angewendete Umgestaltung der Lagrange-Funktion vorgenommen werden. Da

$$2 + u_r u^r = 2 - 1 = 1$$

ist, kann die Lagrange-Funktionsdichte auch folgendermassen geschrieben werden :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{16\pi} F_{ik} F_{rs} g^{ir} g^{ks} \sqrt{g} - \varphi_i \mathcal{S}^i - \frac{1}{2} F_{ik} \mathfrak{F}^{ik} + (2 + u^m u^n g_{mn}) F_{ik} u^k u^s \mathfrak{F}^{ir} g_{rs}.$$

Dies soll nun als die entgültige Form der Lagrange-Funktion angesehen werden. (Die vorgenommene Veränderung entspricht der Umgestaltung

$$M_{ik} = P_{ik} + (2 + u_r u^r) (P_i u_k - P_k u_i) \quad (13)$$

der Gleichung (6).) Auf Grund der als expliziten Funktion von g^{ik} aufgestellten Lagrange-Funktion (12) kann der Energie-Impuls-Tensor, wie folgt, gebildet werden :

$$T_{ik} = 2 \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta g^{ik}} = \frac{2}{\sqrt{g}} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g^{ik}}. \quad (14)$$

Nach der in üblicher Weise durchgeführten Rechnung gelangt man zu folgendem Ergebnis :

$$T_{ik} = \frac{1}{4\pi} (F_{ik} F_k{}^r - \frac{1}{4} g_{ik} F_{rs} F^{rs}) + 2u_i u_k F_r P^r - (P_{ir} u_k + P_{kr} u_i) F^r,$$

wo $F_r = F_{rs} u^s$. Jetzt sei Gleichung (6) angewendet :

$$T_{ik} = \frac{1}{4\pi} (F_{ir} F_k{}^r - \frac{1}{4} g_{ik} F_{rs} F^{rs}) - (u_i M_{kr} + u_k M_{ir}) F^r.$$

Dann wird eine Einschränkung auf den euklidischen Raum und auf rechtwinkelige Koordinaten vorgenommen, wobei $g_{ik} = \delta_{ik}$; es ergibt sich :

$$T_{ik} = \frac{1}{4\pi} (F_{ir} F_{kr} - \frac{1}{4} \delta_{ik} F_{rs} F_{rs}) - (u_i M_{kr} + u_k M_{ir}) F_r.$$

Die einzelnen Komponenten des Energie-Impuls-Tensors bestimmen den Wert der Feldenergie, des Poyntingschen Vektors und der Impulsdichte. Die durch das Feld auf die in der Volumeinheit befindliche Materie ausgeübte ponderomotorische Kraft wird durch Divergenzbildung gegeben :

$$f_i = - \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k}.$$

Nach einfachem Rechnen, bei Berücksichtigung der Feldgleichungen (8) und (9), erhält man :

$$f_i = F_{ir} \left(s_r + \frac{\partial M_{rs}}{\partial x_s} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} (u_i M_{kr} F_r + u_k M_{ir} F_r).$$

Da der Energie-Impuls-Tensor symmetrisch ist, besteht der Zusammenhang : Änderung des Drehimpulses = Drehmoment, was beispielsweise beim Minkowskischen Tensor

$$T'_{ik} = \frac{1}{4\pi} (F_{ir} G_{kr} - \frac{1}{4} \delta_{ik} F_{rs} G_{rs})$$

nicht der Fall ist.

Ruhende Magnete im Vakuum

Bei der Untersuchung der erhaltenen relativistischen Zusammenhänge soll nun der einfachste Fall betrachtet werden : die Magnete ruhen im Bezugssystem, wobei die Komponenten von u_k gemäss (5) anzunehmen sind. In diesem Falle ergeben sich die Dichte der Feldenergie, des Energiestroms, des Impulses und der ponderomotorischen Kraft, die Leistungsdichte, sowie die Spannung, wie folgt :

$$\begin{aligned} u &= -T_{44} = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 + \frac{1}{8\pi} \mathfrak{B}^2, \\ \mathfrak{S} &= \frac{c}{i} T_{4*} = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E} \times \mathfrak{H}, \\ \mathfrak{G} &= \frac{1}{ic} T_{*4} = \frac{1}{4\pi c} \mathfrak{E} \times \mathfrak{H}, \\ \mathfrak{f} = f_* &= \epsilon \mathfrak{E} + \left(\frac{1}{c} \mathfrak{j} + \text{rot } \mathfrak{M} \right) \times \mathfrak{B} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathfrak{E} \times \mathfrak{M}), \\ w &= \frac{c}{i} \mathfrak{f}_4 = \mathfrak{j} \mathfrak{E} - \mathfrak{M} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}, \\ t &= -T_{**} = \frac{1}{4\pi} [\mathfrak{E} (\mathfrak{E} \mathfrak{n}) + \mathfrak{B} (\mathfrak{B} \mathfrak{n}) - \frac{1}{2} \mathfrak{n} (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{B}^2)]. \end{aligned} \quad (15)$$

In diesen Gleichungen bedeutet * die räumlichen (1, 2, 3) Indizes, † die auf die Flächeneinheit wirkende Kraft und \mathfrak{n} den normalen Einheitsvektor der entsprechenden Fläche.

Es sollen nun die einzelnen Ergebnisse der Reihe nach betrachtet werden : In einem rein magnetostatischen Feld, das von ruhenden Magneten erregt wird, lautet der Ausdruck für die Feldenergie :

$$E = \int u dV = \int \frac{1}{8\pi} \mathfrak{B}^2 dV.$$

Dies ist identisch mit der von *Kneissler*, *Bopp* und *Sommerfeld* vorgeschlagenen Form [6, 7] und weicht von der häufig anzutreffenden Form

$$E' = \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{H} \mathfrak{B} dV$$

ab. Aus letzterem Ausdruck würde folgen, dass die Energie des magnetostatischen Feldes gleich Null ist, denn in diesem ist $\text{rot } \mathfrak{H} = 0$, $\mathfrak{H} = -\text{grad } \Psi$, also ist

$$E' = -\frac{1}{8\pi} \int \text{grad } \Psi \cdot \mathfrak{B} dV = \frac{1}{8\pi} \int \Psi \text{div } \mathfrak{B} dV = 0.$$

Wenn die Energie des magnetostatischen Feldes gleich Null wäre, so würde das bedeuten, dass das Feld nicht fähig ist, eine mechanische Arbeit zu leisten. Wenn man jedoch den jetzt erhaltenen Ausdruck verwendet, so ist die Feldenergie

$$E = \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{B}^2 dV = \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{H} \mathfrak{B} dV + \frac{1}{2} \int \mathfrak{B} \mathfrak{M} dV = \frac{1}{2} \int \mathfrak{B} \mathfrak{M} dV \neq 0.$$

Der für den Poyntingschen Vektor erhaltene Ausdruck stimmt mit der in der Elektrodynamik allgemein gebräuchlichen Fassung überein und weicht von der von *Kneissler* [6] vorgeschlagenen Form ab. Würde letztere verwendet, so würde die Feldenergie auch im statischen Feld Quellen und Senken besitzen, gemäss

$$\text{div } \mathfrak{S}' = \text{div } \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E} \times \mathfrak{B} = \frac{c}{4\pi} \text{div } \mathfrak{E} \times \mathfrak{H} + c \text{div } \mathfrak{E} \times \mathfrak{M} = -c \mathfrak{E} \text{rot } \mathfrak{M},$$

was aber physikalisch nicht annehmbar erscheint.

Laut dem Ergebnis

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{c^2} \mathfrak{S}'$$

ergibt sich der Feldimpuls (der Relativitätstheorie entsprechend) aus der Strömung der Feldenergie.

Das erste und zweite Glied der durch (15) angegebenen ponderomotorischen Kraftdichte beschreiben die auf die Ladungen und Ströme ausgeübte Kraft. Das letzte Glied gibt über die Wirkung des durch das wechselnde elektrische Feld erregten magnetischen Feldes auf den Magnet und über die »magnetische Lorentzsche Kraft« Auskunft, wobei diese Kraft im elektrischen Feld auf den in der Gestalt einer wechselnden Polarisation auftretenden »magnetischen Strom« wirkt. Am interessantesten ist das dritte Glied, das die auf die im magnetostatischen Feld befindlichen Magnete wirkende Kraft beschreibt. Im Falle von $\mu = 1$ stimmt der hier gebrauchte Ausdruck für diese Kraft mit der von *Kneissler* [6], *Bopp-Sommerfeld* [7] und *Döring* [2] gebrauchten Fassung überein. (Über die Abweichungen, die im Falle von $\mu \neq 1$ bestehen, soll später

noch die Rede sein.) Da die ponderomotorische Kraft als Resultat der Anwendung eines allgemein gültigen Verfahrens gefunden wurde, kann diese Form unter den eingangs erwähnten vielen Möglichkeiten als die richtige angenommen werden.

Die Richtigkeit der jetzt gewonnenen Form der Kraftgleichung kann übrigens durch eine von *Fischer* [9] aufgeworfene und von *Döring* in einer etwas abweichenden Form verwendete Überlegung [12] erhärtet werden. Es wird von zwei Körpern *A* und *B* ausgegangen, wobei der Körper *A* auf die durch die Funktion $\mathfrak{M}(x, y, z)$ beschriebene Art magnetisiert ist. Das Kraftfeld dieses Körpers wird durch die Gleichungen

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{B} = 4\pi \operatorname{rot} \mathfrak{M}$$

bestimmt. Aus den Lösungen dieser Gleichungen kann die Kraft, die auf die in der Nähe des Körpers *A* befindlichen Magnete und Stromspulen wirkt, ausgerechnet werden.

Der zweite Körper (*B*) ist nicht magnetisch, sondern es fließen in ihm elektrische Ströme, wobei die Stromdichte mit der Magnetisation des ersten Körpers in folgendem Zusammenhang steht :

$$\mathfrak{j}(x, y, z) = c \operatorname{rot} \mathfrak{M}. \quad (16)$$

Die Gleichungen, die das magnetische Feld des von Strömen durchflossenen Körpers *B* bestimmen, sind (infolge von $\mathfrak{B} = \mathfrak{H}$) :

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{B} = \frac{4\pi}{c} \mathfrak{j}.$$

Berücksichtigt man den Zusammenhang (16), so ist das magnetische Feld des vom Strom durchflossenen Körpers *B* vollkommen mit dem Kraftfeld des magnetisierten Körpers *A* identisch, wird also der Körper *B* an die Stelle des Körpers *A* gesetzt, so übt er die gleiche Wirkung auf die Umgebung aus, wie vorher der Körper *A*. Aus dem dritten Newtonschen Axiom folgt, dass die in der Umgebung befindlichen Körper auf den Magnet *A* dieselbe Kraft ausüben, wie auf den an seine Stelle gesetzten Körper *B*. Die Kraft, die auf diesen wirkt, kann auf Grund von Gesetz (1), wie folgt, ausgerechnet werden :

$$\mathfrak{F}_B = \frac{1}{c} \int \mathfrak{j} \times \mathfrak{B} dV.$$

Die auf den Körper *A* wirkende Kraft muss denselben Wert aufweisen. Auf Grund von (16) beträgt sie :

$$\mathfrak{F}_A = \int (\operatorname{rot} \mathfrak{M}) \times \mathfrak{B} dV,$$

und dies ist ja nicht anderes als der weiter oben verwendete Ausdruck für die Kraft.

Die relativistische Theorie der permeablen Materien

Wie bereits erwähnt, ist — laut den angeführten Abhandlungen — die Wirkung der Permeabilität des den Magneten umgebenden Mediums auf die ponderomotorische Kraft noch nicht völlig geklärt. Es erscheint demnach nicht uninteressant, eine phänomenologische Untersuchung der permeablen und dielektrisch polarisierbaren Materien mit der im vorstehenden angewendeten Methode durchzuführen.

Die Dielektrizitätskonstante ε und (reversible) Permeabilität μ der im Kraftfeld befindlichen Materie wird hierbei als von der Feldstärke unabhängige skalare Grösse angesehen und ausserdem wird auch eine permanente (von der Feldstärke unabhängige) magnetische Polarisation \mathfrak{M} zugelassen. Der Einfachheit halber soll auch vorausgesetzt werden, dass sich die Magnete im Vergleich zu dem sie umgebenden Medium nicht bewegen, der Vierervektor u^k bestimmt also das — 1-fache der Vierergeschwindigkeit des Beobachters im Vergleich zur Materie.

Wie bekannt, haben die materiellen Gleichungen in einem im Vergleich zur Materie ruhenden Bezugssystem folgende Form:

$$\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H} + 4\pi \mathfrak{M}. \quad (17)$$

Die Tensorform dieser Gleichungen kann durch eine einfache Verallgemeinerung der von *Novobátzky* [17] für den Fall von $\mathfrak{M} = 0$ aufgestellten materiellen Gleichung gewonnen werden:

$$\mu G_{ik} = F_{ik} - (\varepsilon\mu - 1) (F_i u_k - F_k u_i) - 4\pi M_{ik}. \quad (18)$$

Im Falle einer ruhenden Materie gelangt man hierbei eben zu den Zusammenhängen (17). Da die Gleichungen (18) Tensorgleichungen sind und in einem Bezugssystem Geltung haben, so müssen sie auch für jedes Koordinatensystem gelten. In einem Intertialsystem, in welchem die Materie sich mit einer ständigen Geschwindigkeit bewegt, gelangt man infolge (18) zu folgenden Zusammenhängen:

$$\left(1 - \frac{\varepsilon\mu}{c^2} v^2\right) \mathfrak{B} = \left(1 - \frac{1}{c^2} v^2 - \frac{\varepsilon\mu - 1}{c^2} v \circ v\right) (\mu \mathfrak{H} + 4\pi \mathfrak{M}) - \frac{\varepsilon\mu - 1}{c} v \times \mathfrak{E},$$

$$\left(1 - \frac{\varepsilon\mu}{c^2} v^2\right) \mathfrak{D} =$$

$$= \left(1 - \frac{1}{c^2} v^2 - \frac{\varepsilon\mu - 1}{c^2} v \circ v\right) \varepsilon \mathfrak{E} + \frac{\varepsilon\mu - 1}{c} v \times \left(\mathfrak{H} + \frac{1 - \frac{\varepsilon\mu}{c^2} v^2}{1 - \varepsilon\mu} \frac{4\pi}{\mu} \mathfrak{M}\right).$$

Die Maxwell'schen Gleichungen haben, unabhängig von den materiellen Gleichungen, auch jetzt folgende Form:

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k}, \quad (19)$$

$$\nabla_k G^{ik} = 4\pi s^i. \quad (20)$$

Diese Gleichungen bestimmen zusammen mit (18) (im Falle dass $s^i, M^{ik}, u^k, \varepsilon, \mu$ gegeben sind) die Feldstärken. Die Lagrange-Funktion, von der die Feldgleichungen abgeleitet werden, nimmt nach einer einfachen Erweiterung der von *Novobátzky* [17] aufgestellten Funktion folgende Form an :

$$L = \frac{1}{16\pi} F_{rs} \left[G^{rs} - \frac{4\pi}{\mu} M^{rs} \right] - \varphi_i s^i.$$

Daraus ergeben sich durch Variation von φ_i auf Grund von (11) und bei Berücksichtigung von (19) und (18) die Feldgleichungen (20).

Als Hauptaufgabe soll auch jetzt die Ableitung des Energie-Impuls-Tensors und der ponderomotorischen Kraft angesehen werden. Die materiellen Gleichungen (18) werden auf Grund der von *Novobátzky* eingeführten Form mit der gemäss (13) durchgeführten Veränderung in folgender Fassung herangezogen :

$$\begin{aligned} \mu G_{ik} = F_{ik} - 4\pi P_{ik} - (\varepsilon\mu - 1) (2 + u_r u^r) (F_i u_k - F_k u_i) - \\ - (2 + u_r u^r) (P_i u_k - P_k u_i). \end{aligned}$$

Auf Grund dieser Gleichung lautet nun die Lagrange-Funktion mit den g^{ik} und den von der Metrik unabhängigen Grössen von $\varphi_i, F_{ik}, F_k, \mathfrak{S}^i, \mathfrak{P}^{ik}, u^k, \varepsilon, \mu$ folgendermassen :

$$\begin{aligned} \mathfrak{L} = L\sqrt{g} = \frac{1}{8\pi\mu} \left[\frac{1}{2} F_{rs} F_{uv} g^{ru} g^{sv} \sqrt{g} - (\varepsilon\mu - 1) (2 + u^m u^n g_{mn}) F_r F_s g^{rs} \sqrt{g} \right] - \\ - \frac{1}{\mu} \left[\frac{1}{2} F_{rs} \mathfrak{P}^{rs} + (2 + u^m u^n g_{mn}) F_r \mathfrak{P}^{rs} u^t g_{st} \right] - \varphi_i \mathfrak{S}^i. \end{aligned}$$

Daraus kann der Energie-Impuls-Tensor durch Variation der g^{ik} gemäss (14) gebildet werden. Nach neuerlicher Einführung von M_{ik} gelangt man zu folgendem Resultat :

$$\begin{aligned} T_{ik} = \frac{1}{4\pi\mu} \left[F_{ir} F_{kr} - \frac{1}{4} g_{ik} F_{rs} F^{rs} + (\varepsilon\mu - 1) (u_i u_k F_r F^r - F_i F_k + \frac{1}{2} g_{ik} F_r F^r) \right] - \\ - \frac{1}{\mu} [u_i M_{kr} F^r + u_k M_{ir} F^r]. \end{aligned}$$

Dies weicht natürlich nur in dem M_{ik} enthaltenden Glied vom Abrahamschen Energie-Impuls-Tensor ab [17].

In der Folge soll nun wieder eine Einschränkung auf die euklidische Metrik und auf die Verwendung von rechtwinkligen Koordinaten vorgenommen werden, wobei $g_{ik} = \delta_{ik}$. In diesem Falle ergibt sich :

$$\begin{aligned} T_{ik} = \frac{1}{4\pi\mu} \left[F_{ir} F_{kr} - \frac{1}{4} \delta_{ik} F_{rs} F^{rs} + (\varepsilon\mu - 1) (u_i u_k F_r F^r - F_i F_k + \frac{1}{2} \delta_{ik} F_r F^r) \right] - \\ - \frac{1}{\mu} [u_i M_{kr} F^r + u_k M_{ir} F^r]. \end{aligned}$$

Aus der negativen Divergenz des Energie-Impuls-Tensors bekommt man die Dichte der ponderomotorischen Kraft. Bei Berücksichtigung der Feldgleichungen erhält man:

$$f_i = -\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} = F_{ir} \left(s_r + \frac{\partial}{\partial x_s} \frac{1}{\mu} M_{rs} \right) + \frac{1}{4\pi} u_k \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\varepsilon\mu - 1}{\mu} (F_{ir} F_r - u_i F_r F_r) - \\ - \frac{1}{8\pi} F_r F_r \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} - \frac{1}{8\pi\mu^2} \left(\frac{1}{2} F_{rs} F_{rs} + F_r F_r \right) \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + \\ + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{\mu} u_i M_{kr} F_r + \frac{1}{\mu} u_k M_{ir} F_r \right).$$

Das so erhaltene Resultat soll nunmehr — wiederum auf den Fall von ruhenden Magneten beschränkt — näher untersucht werden. Auf Grund obiger Gleichung steht jedoch dem nichts im Wege, dass auch die auf sich bewegende Magnete ausgeübte Kraft bestimmt werde.

Ruhende Magnete im permeablen Medium

Im Falle von ruhenden Magneten ergeben sich laut (5) die Energiedichte, der Poyntingsche Vektor, die Impuls- und Kraftdichte, die Dichte der durch die ponderomotorische Kraft erzeugten Leistung, sowie die Spannung, wie folgt:

$$u = -T_{44} = \frac{\varepsilon}{8\pi} \mathfrak{E}^2 + \frac{1}{8\pi\mu} \mathfrak{B}^2, \\ \mathfrak{S} = \frac{c}{i} T_{4*} = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E} \times \mathfrak{H}, \\ \mathfrak{G} = \frac{1}{ic} T_{*4} = \frac{1}{4\pi c} \mathfrak{E} \times \mathfrak{H}, \\ \mathfrak{f} = f_* = \varrho \mathfrak{E} + \left(\frac{1}{c} \mathfrak{j} + \text{rot} \frac{\mathfrak{M}}{\mu} \right) \times \mathfrak{B} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon\mu - 1}{\mu c^2} \mathfrak{S} \right) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathfrak{D} \times \mathfrak{M}) - \\ - \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \text{grad } \varepsilon - \frac{1}{8\pi\mu^2} \mathfrak{B}^2 \text{grad } \mu, \\ w = \frac{c}{i} f_4 = \mathfrak{j} \mathfrak{E} - \frac{1}{\mu} \mathfrak{M} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{1}{8\pi\mu^2} \mathfrak{B}^2 \frac{\partial \mu}{\partial t}, \\ t = -T_{**} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E} (\mathfrak{E}n) + \frac{1}{4\pi\mu} \mathfrak{B} (\mathfrak{B}n) - n \left(\frac{\varepsilon}{8\pi} \mathfrak{E}^2 + \frac{1}{8\pi\mu} \mathfrak{B}^2 \right).$$

Die für die Energie-, Energiestrom- und Impulsdichte erhaltenen Ausdrücke sind im wesentlichen bekannt. Von Interesse sind die einzelnen Glieder der Kraftdichte. Das erste und zweite Glied beschreiben die durch die Lorentzsche Kraft ausgeübte Wirkung auf Ladungen und Ströme. Das sechste Glied, das

den Ausdruck $\text{grad}\varepsilon$ enthält, ist aus der phänomenologischen Theorie des Dielektrikums gleichfalls bekannt. Das siebente Glied beschreibt den in permeablen Materien auftretenden Druck, der bei Änderung der Permeabilität entsteht. Es ist beachtenswert, dass bei nicht permanent magnetisierten Stoffen der beim Sprung von μ auftretende Druck, wenn \mathfrak{S} mit der Sprungfläche parallel ist, laut (21) folgende Form aufweist:

$$p = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{S}^2 (\mu_1 - \mu_2).$$

Dies wird auch durch die Erfahrung bestätigt, im Gegensatz zum Ausdruck

$$p' = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{S}^2 (\mu_1^2 - \mu_2^2),$$

der sich aus dem Bopp—Sommerfeldschen Spannungstensor ergibt. In dieser Beziehung sei auch auf die Bemerkungen von Gans [11] verwiesen.

Das vierte Glied beschreibt die durch die wechselnde Polarisation der Dielektrika hervorgerufene Kraftwirkung, wobei jene durch das wechselnde Kraftfeld verursacht wird. Dies kommt auch bei Abraham [17] vor. Die auf die permanenten Magnete ausgeübte Kraft tritt im dritten und fünften Glied in Erscheinung. Das fünfte Glied beschreibt auch jetzt die Wirkung des durch die Änderung von \mathfrak{C} erregten magnetischen Feldes auf \mathfrak{M} und die Wechselwirkung des sich aus der Änderung von \mathfrak{M} ergebenden »magnetischen Stromes« $\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t}$ und des elektrischen Feldes. Das dritte Glied enthält die auf die Magnete ausgeübte magnetostatische Kraft:

$$\mathfrak{f}_M = \left(\text{rot} \frac{\mathfrak{M}}{\mu} \right) \times \mathfrak{B}. \quad (22)$$

Die Richtigkeit dieses Kraftdichteausdruckes kann wieder durch dieselben Überlegungen bewiesen werden wie im Falle von $\mu = 1$. Das Kraftfeld des permanenten Magneten von einer Momentendichte \mathfrak{M} wird in der Magneto- statik durch die Maxwellschen Gleichungen

$$\text{div} \mathfrak{B} = 0, \quad \text{rot} \frac{\mathfrak{B}}{\mu} = 4\pi \text{rot} \frac{\mathfrak{M}}{\mu}$$

bestimmt. Ein gleiches Kraftfeld wird auch durch einen Körper von gleicher Permeabilität erzeugt, der von einem Strom durchflossen wird, aber nicht permanent magnetisiert ist, sodass zwischen den Eigenschaften der zwei Körper der Zusammenhang

$$\mathfrak{j} = c \text{rot} \frac{\mathfrak{M}}{\mu}$$

besteht. Bei dem zweiten Körper ist nämlich

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0, \quad \operatorname{rot} \frac{\mathfrak{B}}{\mu} = \frac{4\pi}{c} \mathfrak{j}.$$

Da aber die zwei Körper auf die in ihrer Nähe befindlichen Magnete und Stromkreise die gleiche Kraft ausüben, so wird nach dem dritten Newtonschen Axiom auch die auf sie wirkende Kraft gleich gross sein, u. zw.:

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{c} \int \mathfrak{j} \times \mathfrak{B} dV,$$

bzw.

$$\mathfrak{F} = \int \left(\operatorname{rot} \frac{\mathfrak{M}}{\mu} \right) \times \mathfrak{B} dV.$$

Der Kraftdichteausdruck (22) kommt auch bei *Döring* vor [12]; bei ihm bedeutet jedoch das im Ansatz befindliche μ die ständige Permeabilität der *Umgebung* des Magneten, deshalb sieht er auch in der Anwendung der Kraftdichte (22) im *Inneren* der Magneten nur einen mathematischen Kunstgriff, der zwar — auf Grund der obenerwähnten Überlegung — in der Berechnung der auf den Magnet wirkenden resultierenden Kraft zu einem richtigen *Ergebnis* führt, aber nicht viel über die Einzelheiten des Zustandekommens der Kraft aussagt. Die obigen, mit dem relativistischen Verfahren durchgeführten Untersuchungen erbrachten den Beweis, dass die im Inneren des Magnets auftretenden Kraftwirkungen durch (22) auch in ihren Einzelheiten genau beschrieben werden, wobei unter μ die dort *an Ort und Stelle* gültige Permeabilität zu verstehen ist. Der von *Kneissler—Bopp—Sommerfeld* [6, 7] aufgestellte Kraftdichteausdruck (2) stimmt nur im Falle von $\mu = 1$ mit dem jetzt erhaltenen Kraftausdruck (22) überein. Dieser kann daher so verstanden werden, als ob er einzig die auf den permanenten Magneten wirkende Kraft beschriebe und das durch die Polarisation der Umgebung entstandene zusätzliche Moment nicht berücksichtige.

Das auf die Magnete wirkende Drehmoment

Wenn der Spannungstensor bekannt ist, kann der Wert des Drehmomentes, das auf eine in ein homogenes magnetisches Feld gestellte Magnetnadel wirkt, berechnet werden. Zu diesem Zwecke muss zuerst bestimmt werden, inwiefern der Magnet das äussere Kraftfeld verändert. Danach kann — da das Kraftfeld nunmehr bekannt ist — das auf den Magnet wirkende Drehmoment durch Integration ausgerechnet werden:

$$\vec{\mathbf{D}} = \int \mathbf{r} \times \mathbf{t} d\mathbf{f}. \quad (23)$$

(Die Integration ist auf die Hüllfläche des Magnets auszubreiten.) Auf der äusseren Oberfläche der Magnetnadel ist

$$\mathbf{t} = \frac{1}{4\pi\mu} \mathfrak{B} (\mathfrak{B}_{\perp}) - \frac{\mathfrak{n}}{8\pi\mu} \mathfrak{B}^2, \quad (24)$$

wo μ die Permeabilität der *Umgebung* der Magnetnadel, die als konstant angenommen werden kann, bedeutet. Die Spannung beschreibt die in der Richtung der Kraftlinien wirkende Zugkraft und den auf die Oberfläche senkrechten Druck. Bei Magneten von symmetrischer Gestalt führt der Druck für gewöhnlich zu keinem Drehmoment, deshalb genügt es in den meisten Fällen, nur das erste Glied in Betracht zu ziehen.

Das Kraftfeld eines ellipsoidförmigen, in der Richtung der Hauptachse homogen magnetisierten Körpers und das in einem homogenen magnetischen Feld auf den Körper wirkende Drehmoment wurde von *Diesselhorst* [4, 10] bei Voraussetzung von folgender Spannung berechnet:

$$t = \frac{\mu}{4\pi} \xi (\xi n) - n \frac{\mu}{8\pi} \xi^2. \quad (25)$$

Da an der äusseren Oberfläche der Magnetnadel der von *Diesselhorst* verwendete (25) und der aus obenstehenden Berechnungen gewonnene (24) Spannungsausdruck (infolge von $\mathfrak{M} = 0$, $\mathfrak{B} = \mu\xi$) miteinander übereinstimmen, können die Ergebnisse von *Diesselhorst* ohne weiteres übernommen werden. Im Grenzfall eines sehr langen und dünnen Ellipsoides (Magnetnadel) beträgt das Drehmoment

$$\mathbf{D} = V \left\{ |\mathfrak{M}| + \frac{(\mu' - \mu)^2}{\mu' + \mu} H_0 \cos \alpha \right\} H_0 \sin \alpha.$$

Hier bezeichnet V das Volumen der Magnetnadel, \mathfrak{M} ihre Momentendichte, μ ihre Permeabilität, μ' die Permeabilität des sie umgebenden Mediums, H_0 die äussere Feldstärke und α den von der Magnetnadel und dem äusseren Magnetfeld eingeschlossenen Winkel. Das maximale Drehmoment wird dann auftreten, wenn die Magnetnadel senkrecht zu den Kraftlinien steht, dann ist nämlich

$$\mathbf{D}_{\max} = \mathbf{M}H_0.$$

$\mathbf{M} = V|\mathfrak{M}|$ bezeichnet das gesamte magnetische Moment der Magnetnadel. Daraus kann ersehen werden, dass die Messung sowohl des magnetischen Moments der Magnetnadel als auch der magnetischen Feldstärke auf die einfache Messung des Drehmoments zurückgeführt werden kann. (Dies lässt den Schluss zu, dass — im Gegensatz zur Auffassung einiger Autoren — die magnetische Feldstärke nicht als eine mathematische Hilfsgrösse im Vergleich zum Induktionsvektor angesehen werden darf, der keinerlei physikalische Bedeutung zukommt.) Das auf eine flache Magnetplatte wirkende maximale Drehmoment beträgt, gleichfalls nach *Diesselhorst*:

$$\mathbf{D}_{\max} = \mu' \mathbf{M}H_0,$$

es ist also nicht mehr von der Permeabilität des Mediums unabhängig. Dies ist ja auch verständlich, denn das zusätzliche magnetische Moment, das durch

die Polarisation der Umgebung hervorgerufen wurde, *verstärkt* das permanente Moment des Magneten, — worauf bereits *Döring* [5] die Aufmerksamkeit lenkte, — bei der Magnetnadel hingegen ergibt die Resultante der zusätzlichen Polarisation Null.¹ (Würden die Kneissler—Bopp—Sommerfeldschen Spannungen

$$t' = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{B}(\mathfrak{B}n) - n \frac{1}{8\pi} \mathfrak{B}^2$$

herangezogen, so würde man das μ -fache der obenstehenden Drehmomentwerte erhalten.)

Das Problem der Elimination der elektrischen Dipolmomente

Von Anfang an war in dieser Abhandlung nur vom permanenten magnetischen Dipolmoment die Rede, eventuelle elektrische Dipolmomente wurden in der Ladungsdichte berücksichtigt. Dies geschah in der Weise, dass anstatt P_{ik} der Tensor M_{ik} eingeführt wurde. Man könnte auch versuchen, gegebene elektrische Dipole unabhängig von den Ladungen vorauszusetzen, indem man die materiellen Gleichungen (7) in folgender Fassung aufstellt:

$$F_{ik} = G_{ik} + 4\pi P_{ik}.$$

In diesem Falle würde jedoch das angewendete Verfahren zu einer physikalisch unannehmbaren Form der Feldenergie, des Poyntingschen Vektors und anderer Grössen führen. Die relativistische Feldtheorie übt also gewissermassen einen Zwang aus, keine permanenten elektrischen Dipole vorauszusetzen, sondern diese immer auf Ladungstrennungen zurückzuführen. Wie eingangs gezeigt, stimmt dies in bemerkenswerter Weise mit den atomphysikalischen Erfahrungen überein.

*

Es sei an dieser Stelle den Herren Prof. *K. F. Novobátzky* und *Th. Neugebauer* für ihre wertvollen Ratschläge der Dank des Verfassers ausgesprochen.

¹ Interessanterweise tritt in den meisten Gleichungen die Momentendichte \mathfrak{M} in der Kombination \mathfrak{M}/μ auf. Es könnte dabei der Gedanke aufkommen, dass $\mathfrak{M}' = \mathfrak{M}/\mu$ die wahre Momentendichte bezeichnet und $\mathbf{M}' = V|\mathfrak{M}'|$ das gesamte Moment. Dies würde aber noch einer weiteren Abklärung bedürfen.

L I T E R A T U R

1. Siehe z. B. *F. A. Kaempfer*, Canadian Journal of Research A **23**, 337, 1950.
2. *A. Sommerfeld*, Vorlesungen über Theoretische Physik III, 49, 1949.
3. *E. Hallén*, Kungl. Tekn. Högsk. Handl. No. 6, 1947.
4. *H. Diesselhorst*, Ann. Physik **VI**, **3**, 11, 1948.
5. *W. Döring*, Ann. Physik **VI**, **6**, 69, 1949.
6. *L. Kneissler*, Die Maxwellsche Theorie in veränd. Formulierung, Springer, Wien, 1949.
7. *A. Sommerfeld*, *F. Bopp*, Ann. Physik **VI**, **3**, 41, 1950.
8. *A. Sommerfeld*, *E. Ramberg*, Ann. Physik **VI**, **3**, 46, 1950.
9. *J. Fischer*, Ann. Physik **VI**, **8**, 55, 1950.
10. *H. Diesselhorst*, Ann. Physik **VI**, **9**, 316, 1951.
11. *R. Gans*, Ann. Physik **VI**, **9**, 337, 1951.
12. *W. Döring*, Ann. Physik **VI**, **9**, 363, 1951.
13. Siehe z. B. *W. Pauli*, Encykl. d. math. Wiss. V/2.
14. Siehe z. B. *R. Becker*, Theorie der Elektrizität II, S. 274, Leipzig, 1949.
15. *J. Frenkel*, Zeitschr. f. Physik **37**, 572, 1926.
16. *G. Beck*, Handbuch der Physik IV, S. 332, 1929.
17. *K. F. Novobátzky*, Hung. Acta Phys. **1**, No. 5, 1949.

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА ПОСТОЯННЫХ
МАГНИТОВ

Дь. Маркс

Р Е З Ю М Е

Источником электромагнитного поля, наряду с зарядами, предполагаются также и постоянные магниты. Релятивистские уравнения поля и тензора импульса энергии выводим из функции Лагранжа. Сила воздействия электромагнитного поля на постоянный магнит получается однозначно, как дивергенция тензора импульса энергии.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

KURZE MITTEILUNGEN — BRIEF REPORTS

NOTE ON THE CONNECTIONS BETWEEN ELEMENTARY PARTICLES

(RECEIVED: 7. XII. 1951)

Recently the idea has repeatedly arisen, that the typical divergence and other difficulties of present-day field theory, should be resolved by the regularization of fields. The physical bases of the idea of regularization are to be found in the theory according to which a closer connection exists between elementary particles than was imagined up to now. The mutual connection of the fields describing the elementary particles mathematically means that a field described by field equations of a higher order than the second is being examined. The natural way of solving the problem would apparently consist in these connections being established on the basis of results of physical researches and, following this, endeavouring to find the means of describing these connections correctly. This method, however, seems, for the present, to be impracticable and only the opposite method is of interest.

If we succeed in describing a certain set of phenomena in a satisfactory manner by means of field equations of a higher order, and in eliminating the typical difficulties of the theory, the question will arise: in the mutual connection of what particles can the field investigated be considered to consist; in other words, from the mutual connection of what fields of the second order can the field in question result.

Let us suppose that the field equations in question of higher order can be derived from a Lagrange function:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\psi_\sigma, \psi_{\sigma, \mu_1}, \dots, \psi_{\sigma, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n})$$

where

$$\psi_{\sigma, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n} = \frac{\partial^n \psi_\sigma}{\partial x_{\mu_1} \partial x_{\mu_2} \dots \partial x_{\mu_n}} \quad (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n = 1, 2, 3, 4)$$

and let us examine the question as to how it is possible to derive from this field a system of fields described by equations of the second order.

This can be achieved if a method of Hilbert, published by *Lánczos* [1] and used by the latter for the investigation of canonic transformations is generalized in the case of fields.

Suppose that

$$L = \int \mathcal{L}(\psi_\sigma, \psi_{\sigma, \mu_1} \dots \psi_{\sigma, \mu_1, \mu_2} \dots \mu_n) dV \\ (dV = dx_1 dx_2 dx_3)$$

and that the field equations can be derived as Euler equations of the variation principle

$$\delta S = \delta \int L dt = 0.$$

Suppose further that

$$\psi_\sigma^{(i)} = \frac{d^i \psi_\sigma}{dt^i}.$$

The field equation will then be

$$\sum_{\nu=0}^n (-1)^\nu \frac{d^\nu}{dt^\nu} \frac{\delta L}{\delta \psi_\sigma^{(\nu)}} = 0,$$

where δ denotes the functional derivative.

Let us now define a new variable :

$$\pi_\sigma^{(n)} = \frac{\delta L}{\delta \psi_\sigma^{(n)}}$$

and let us form by means of this variable the following expression :

$$H'(\psi_\sigma, \psi_\sigma^{(1)}, \dots, \psi_\sigma^{(n-1)}; \pi_\sigma^{(n)}) = \int \pi_\sigma^{(n)} \psi_\sigma^{(n)} dV - L.$$

This expression has, of course, nothing to do with the Hamilton functional [2], but here $\psi_\sigma^{(n)}$ has been eliminated with the aid of (3). Now we may write :

$$S = \int dV \int_{t_1}^{t_2} \pi_\sigma^{(n)} \psi_\sigma^{(n)} dt - \int_{t_1}^{t_2} H' dt$$

and after partial integration :

$$S = - \left(\int dV \int_{t_1}^{t_2} \pi_\sigma^{(1)(n)} \psi_\sigma^{(n-1)} dt + \int_{t_1}^{t_2} H' dt \right) + \left[\int \pi_\sigma^{(n)} \psi_\sigma^{(n-1)} dV \right]_{t_1}^{t_2}$$

therefore

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\int \pi_\sigma^{(1)(n)} \psi_\sigma^{(n-1)} dV - H' \right).$$

Let us now introduce the new independent variable $\pi_{\sigma}^{(n)} = \varphi_{\sigma}$ and let us consider the new Lagrange functional :

$$L(\psi_{\sigma}, \dots, \psi_{\sigma}, \varphi_{\sigma}, \varphi_{\sigma}) = \int \varphi_{\sigma}^{(1)} \psi_{\sigma}^{(n-1)} dV + H'(\psi_{\sigma}, \dots, \psi_{\sigma}, \varphi_{\sigma}^{(n-1)})$$

which is now only of the $(n - 1)$ -st order. On the other hand, of course, the number of field equations has increased.

Continuing this process, we arrive, after entirely analogous steps, at the following Lagrange functional of the first order :

$$L(\psi_{\alpha}, \psi_{\alpha}^{(1)})$$

where the number of field equations is correspondingly greater. The variation principle

$$\delta \int L(\psi_{\alpha}, \psi_{\alpha}^{(1)}) dt = 0$$

now leads to differential equations of the second order, in which the field equations are mutually connected.

This method can be used in complicated cases, and with its aid it is possible to discuss such problems, as, for instance, in what manner certain important field quantities can be composed of the corresponding quantities of the partial fields. It is also possible to investigate the mechanical models corresponding to the fields of higher order [3]. I hope to be able to revert to this problem in due course.

G. Szamosi

Physical Institute,
Eötvös University,
Budapest.

REFERENCES

1. C. Lánzos, Ann. d. Phys. **20**, 653, 1934.
2. G. Szamosi, Acta Physica **1**, 27, 1950.
3. A. Pais and G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **79**, 145, 1950.

TEMPERATURE-DEPENDENCE OF WILLEMITE LUMINESCENCE

(RECEIVED: 15. XII. 1951)

In previous communications it was reported [1], [2], [3] that the temperature dependence of willemite luminescence may be described by a formula:

$$(1) \quad \eta = \frac{A}{1 + Ce^{-\frac{E}{kT}}}.$$

It was also established that by varying the activator concentration $\log C$ and E change in a similar manner. The present paper deals with a generalization of the above assertion. 24 willemite specimens, containing various amounts of manganese activator (0,001, 0,01, 0,1, 0,7, 2 and 5%) and iron killer (0,001, 0,01, 0,1, 1%) were investigated. It was found that the temperature dependence of the luminescence for all the specimens could be described by a modification of formula (1), namely:

$$(2) \quad \eta = \frac{A}{1 + C_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + C_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}}.$$

The values of the exponentials in the denominator group themselves into two distinct classes. For the first exponential, C_1 is approx. 10^2 – 10^3 and E_1 0,2–0,4 e. v., for the second, C_2 approx. 10^9 , E_2 1–1,4 e. v. This means, that the second exponential cannot be observed below approx. 600° K, and therefore, in materials containing substantial amounts of manganese or iron, it must have escaped attention. The effect of iron can be studied thus only on the first exponential with the result that increasing amounts of iron monotonously lower both C_1 and E_1 . The same holds for manganese above the optimum concentration. The constants of the second exponential, C_2 and E_2 , may be determined, but less accurately, though the magnitude mentioned is undoubtedly correct.

There seems to exist a definite correlation between the corresponding activation energies (E) and constants C . Plotting $\log C$ as a function of E , ($\log C_1$ vs. E_1 and $\log C_2$ vs. E_2), we get quite an accurate straight line (Fig. 1.). This relationship can therefore be expressed thus: $^{10}\log C = a + bE$. The existence of this relationship is not destroyed by possible errors in the determination of the corresponding C and E , for the eventual variations in C and E merely cause a shift of the locus almost exactly parallel to the above line.



Fig. 1. E and $\log C$ for various luminescent materials.

Our measurements: \circ best values, \cdot possible values.

Kröger and Hoogenstraaten: \times fluorescence of zinc silicate,

Δ temperature dependence of the phosphorescent decay.

∇ fluorescence in the green band of zinc beryllium silicate.

\circ ZnS \cdot Ag \cdot Co, according to Hill and Klasens.

As an indication that this relation is a general one, the same figure contains the C and E values, calculated from the published curves of *Kröger* and *Hoogenstraaten* [4], [5]. Moreover, the data of the last named authors, on the green band of various zinc beryllium silicates, analysed as in the previous case, are also plotted.

This correlation between C and E seems to be true not only for the green band of zinc silicates, but for a much wider class of luminescent materials too. For ZnO [6], for the green and blue bands of copper activated ZnS [7] the data of *Vergunas* and *Gavrilov* fall again on a straight line. For ZnS containing Ag and Co, the data of *Hill* and *Klasens* [8] show the same relationship, and in this latter case, for the materials having the same heat treatment, both C and E monotonously decrease with increasing cobalt concentration. (Fig. 1.) The values of the constants are summarized in the following table :

TABLE I

Material	a	b
Zn silicate (Mn, Fe)		
ZnBe silicate (Mn), green band accord. to Nagy, Kröger, et al.	0,5	7,1
ZnO [6]	0,8	16,7
ZnS · Cu [7] blue band	0,8	16,7
ZnS · Cu [7] green band	0,7	8,3
ZnS · Ag · Co [8]	0,8	13

Similar relationship was established for the conductivity of some semi-conductors by *Meyer* and *Neldel* [9], by *Busch* in the case of SiC [10]. *Busch* has offered an explanation by assuming that below a specific temperature (T_c) the irregularities of the crystal lattice, increasing in number towards higher temperatures according to a Boltzmann-relation, are frozen in. The temperature T_c can be determined in this case by b.

This explanation would lead in our case to a T_c which is apparently too low.

Another explanation would be possible, by assuming that the relationship is caused by the linear dependence of the activation energy on temperature, $E = E_0 (1 - \alpha T)$, C being invariant. This assumption leads directly to

$$(3) \quad C e^{-\frac{E}{kT}} = C_0 e^{-\frac{E_0 - E_0 \alpha T}{kT}} = C_0 e^{\frac{E_0 \alpha}{k}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad \text{i. e.} \quad \log C = \log C_0 + \frac{E_0 \alpha}{k}.$$

Taking into consideration that the willemite mentioned were all prepared by the same schedule (base lattice composition, firing temperature) and were excited in course of the measurements by the same amount of 2537 Å u. v.

energy, it seemed desirable to extend these investigations by varying the conditions of manufacture, the ZnO : SiO₂ proportion, and the excitation intensity. These investigations are at present in progress.

The author recognizes with thanks the help of Mr. G. Bauer in performing the spectrum measurements.

Elemér Nagy

Research Laboratory for Telecommunication, Budapest

REFERENCES

1. G. Szigeti, *E. Nagy*, *Műgyetemi Közlemények*, 1948.
2. *E. Nagy*, *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 42, 1949.
3. *E. Nagy*, *Acta Physica Hung.* **1**, 115, 1951.
4. *F. A. Kröger, W. Hoogenstraaten*, *Physica*, **14**, 425, 1948.
5. *F. A. Kröger, W. Hoogenstraaten*, *Physica*, **15**, 557, 1949.
6. Ф. И. Вергунас, Ф. Ф. Гаврилов, *Д. А. Н.* **57**, 31, 1947.
7. Ф. И. Вергунас, Ф. Ф. Гаврилов, *Ж. Э. Т. Ф.* **20**, 224, 1950.
8. *C. G. A. Hill, H. A. Klasens*, *J. Electrochem. Soc.* **96**, 275, 1949.
9. *W. Meyer, H. Neldel*, *Zs. f. tech. Phys.* **18**, 588, 1937.
10. *G. Busch*, *Helv. Phys. Acta*, **19**, 189, 1946.

MEASUREMENTS OF THE COSMIC RADIATION UNDERGROUND

(RECEIVED: 1. III. 1952)

Measurements were performed in a coal mine at Tatabánya at a depth of 650 meters water equivalent. The arrangement of the counting tubes of the apparatus is shown in Fig. 1. The electronic circuit was able to record twofold, threefold and fourfold coincidences. The resolving time was 2 microsec.

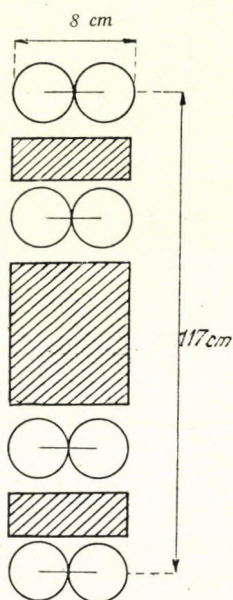


Fig. 1.

The purpose of the measurements was to determine the nature of the cosmic radiation underground. Several authors [1], [2], [3], detected in mines a soft radiation which triggered the counters with small probability and thus caused many twofold coincidences but only few threefold and fourfold coincidences. This soft weakly ionizing radiation could be measured by counting the difference between twofold and threefold coincidences, for — according to our measurements — three and fourfold coincidences, being equal in numbers, are caused by ionizing particles.

We found that the difference between two- and threefold coincidences was the same in vertical and horizontal directions. Moreover, the absorption curve of the difference between two- and threefold coincidences showed that this radiation was reduced to half its value by about 5 mm of lead. These results suggest that the radiation may be ascribed to radioactivity of the surroundings, in accordance with the assumptions of the above authors. The great difference between the ratio of two- and threefold coincidences obtained by several authors [1], [2], may be explained by the difference in intensity of the radioactivity around the apparatus.

The ionizing or weakly ionizing nature of cosmic rays causing three- and fourfold coincidences can be investigated by comparing the number of three- and fourfold coincidences. It may be seen from Table I that these numbers are the same within the error limit. Thus the cosmic radiation observed in the mine consists mainly of ionizing particles in accordance with the results of other authors [2], [4], [5].

TABLE I

	Number of coincidences	Number of hours	Coinc./h
Threefold coincidences (III)	1921	4145	$0,463 \pm 0,011$
Fourfold coincidences (IV)	535	1096	$0,488 \pm 0,021$
III—IV			$-0,025 \pm 0,024$

In order to investigate the penetrating power of the cosmic radiation underground, 80 cms of lead absorber were placed between the counting tubes of a threefold telescope. The results are shown in Table II.

The penetrating and ionizing nature of the radiation suggests that the penetrating particles observed in the mine are mainly mesons.

TABLE II

Thickness of absorber		Coinc./h
I	5 cm	$0,463 \pm 0,011$
I'	85 cm	$0,480 \pm 0,021$
ΔI		$0,017 \pm 0,024$
$\frac{\Delta I}{I}$		$0,037 \pm 0,052$

Supposing the hard particles to have penetrated the whole of the earth above the apparatus, i. e. supposing they are not of local origin, absorption of these particles in the lead between the counters may be expected to be the same as in an equivalent amount of earth above the apparatus. Thus the expected relative decrease in intensity in the case of 80 cms of lead is

$$\frac{\Delta I}{I} = -\gamma \frac{\Delta h}{h} = -2,7 \frac{80 \cdot 11,3 \cdot 82/207}{6,5 \cdot 10^4 \cdot 0,5} \sim -0,03,$$

where $\gamma = 2,7$ is the absorption coefficient in earth of the radiation as measured below 300 meters w. e., $h = 650$ m w. e., and Δh is the equivalent of the lead between the counters. The measured decrease in intensity, as may be seen from the table, does not contradict the above assumption. Similar results were obtained by *Randall, Sherman and Hazen* [6] at 850 m w. e. and by *Greisen*,

Cocconi and *Bollinger* [7] at 1600 m w. e. In disagreement with these results *Barnóthy* and *Forró* (at 1000 m w. e.) as well as *Miyazaki* (at 3000 m w. e.) found much greater decreases in intensity.

E. Fenyves and O. Haiman

Central Research Institute for Physics
Department for Cosmic Rays, Budapest

REFERENCES

1. *J. Barnóthy* and *M. Forró*, Phys. Rev. **55**, 870, 1939.
2. *M. Miesowicz*, *L. Jurkiewicz* and *J. M. Massalski*, Phys. Rev. **77**, 380, 1950.
3. *L. M. Bollinger*, Phys. Rev. **79**, 207, 1950.
4. *V. C. Wilson*, Phys. Rev. **55**, 6, 1939.
5. *O. L. Tiffany* and *W. E. Hazen*, Phys. Rev. **77**, 849, 1950.
6. *C. A. Randall*, *N. Sherman* and *W. E. Hazen*, Phys. Rev. **79**, 905, 1950.
7. *K. Greisen*, *B. Cocconi* and *L. M. Bollinger*, Phys. Rev. **82**, 294, 1951.
8. *J. Barnóthy* and *M. Forró*, Phys. Rev. **74**, 1300, 1948.
9. *Y. Miyazaki*, Phys. Rev. **76**, 1733, 1949.

Les *Acta Physica* paraissent en russe, français, anglais et allemand et publient les travaux du domaine de physique.

Les *Acta Physica* sont publiées sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction et écrits à la machine à l'adresse suivante :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est de \$ 6.50.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur des Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Comptecourant No. 45-790-057-50-032) ou l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

The *Acta Physica* publish papers on physics, in Russian, French, English and German.

The *Acta Physica* appear in parts of various size, making up one volume.

Manuscripts should be typed and addressed to :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate of subscription to the *Acta Physica*, is \$ 6.50 a volume. Orders may be placed with «Kultúra» Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Sztálin-ut 2. Account No. 45-790-057-50-032) or with representatives abroad.

Die *Acta Physica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der Physik in russischer, französischer, englischer und deutscher Sprache.

Die *Acta Physica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band \$ 6.50. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen «Kultúra» (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Bankkonto: Nr. 45-790-057-50-032) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

I N D E X

<i>P. Selényi</i> : Application of Electrography in Electron Microscopy and in Large-Screen Television. — П. Шелени: Применение электрографии в электронной микроскопии и в телевизионной аппаратуре с большим приемным экраном...	1
<i>Z. Bodó</i> : Measurement of the Ultraviolet Absorption of Fluorescent Powders by Their Diffuse Reflexion. — З. Бодо: Измерение ультрафиолетового полощения флуоресцентных порошков при помощи диффузионного отражения	5
<i>Á. Budó</i> : Zur Theorie der dielektrischen Relaxation in Dipolflüssigkeiten — А. Будо: К теории диэлектрической релаксации дипольных жидкостей.....	13
<i>R. Gáspár</i> : Über die Bindung des metallischen Aluminiums. — Р. Гашпар: О валентности металла алюминия	31
<i>J. I. Horváth</i> : Zur numerischen Berechnung der Polarisationsenergie. — Й. И. Горват: Вычисление энергии поляризации	47
<i>Zs. Náray</i> : Zur wellenmechanischen Theorie des HCl Moleküls. — Ж. Нараи: О волновой теории молекулы HCl	55
<i>G. Marx</i> : Relativistische Elektrodynamik der Magnete. — Дь. Маркс: Релятивистская электродинамика постоянных магнитов.	67
Краткие сообщения — Kurze Mitteilungen — Brief Reports	
<i>G. Szamosi</i> : Note on the Connections between Elementary Particles	85
<i>E. Nagy</i> : Temperature-Dependence of Willemite Luminescence	89
<i>E. Fenyves</i> and <i>O. Haiman</i> : Measurements of the Cosmic Radiation Underground ..	93

Acta Phys. Hung. Tom. II. Fasc. 1. Budapest, 22., X. 1952.

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

Z. GYULAI, L. JÁNOSSY, I. KOVÁCS, K. NOVOBÁTZKY

REDIGIT

P. GOMBÁS

TOMUS II.

FASCICULUS 2.



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1952

ACTA PHYS. HUNG.

ACTA PHYSICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY-U. 21.

Az *Acta Physica* orosz, francia, angol és német nyelven közöl értekezéseket a fizika tárgyköréből.

Az *Acta Physica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a következő címre küldendők:

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Physica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány-u. 21. Bankszámla 04-878-111-48), a külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI, Sztálin-út 2. Bankszámla: 45-790-057-50-032 sz.) vagy külföldi képviselőinél és bizományosainál.

»Acta Physica« публикует трактаты из области физических наук на русском, французском, английском и немецком языках.

»Acta Physica« выходит отлеменными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу:

Acta Physica, Budapest, 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направляется всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена »Acta Physica« — 110 форинтов за том. Заказы принимает Akadémiai Kiadó (Budapest V, Alkotmány-utca 21. Счет Банка № 04-878-111-48), а для заграницы, предприятие по внешней торговле книг и газет »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Счет Банка № 45-790-057-50-032), или его заграничные представительства и уполномоченные.

SOME INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF THE THEORY OF SOLIDS III. PLANE AND SPACE LATTICE OF SIMILAR ATOMS

By

T. A. HOFFMANN

RESEARCH LABORATORY FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 25. II. 1952.)

The »linear combination of atomic orbitals« approximation of the molecular orbital method is used to calculate the energy of a square plane and a simple cubic space crystal built up of atoms of one kind. In this approximation the energy is given by the Coulomb, exchange and overlap integrals of neighbouring atoms. The comparison of the chain, plane and space cases suggests conclusions as to the density of states in the band in the respective dimensions.

1. Introduction

In a previous paper [1] the chain structure of similar atoms was treated. This treatment could be extended to the case of dissimilar atoms in the chain [2]. We extend it now to the case of similar atoms in plane and space lattices, and in a subsequent paper to the AB type alloys in plane and in space.

A square (resp. a cubic) lattice is assumed, each lattice point being occupied by atoms of the same kind. The atoms are momentarily supposed to be of unit valency. At a fixed lattice distance we attributed to each atom a Coulomb integral, Q , which is equal to the ionization energy of the free atom in a good approximation, at least in the case of large lattice constants. The other two integrals, the exchange integral β and the overlap integral S can be defined at a fixed lattice constant in a way similar to that of [1] (2.11), (2.10) and (2.15). At first we neglect the overlap integral S , but we shall later on take it again into account.

2. The form of the determinant equations in the plane and in the space case

In the linear case the atoms could be simply numbered: each atom had only two neighbours. Thus we started from the one end of the chain and reached the other end of it without any problem of branching. In the planar and spatial cases, however, there are branching problems, as the atoms have generally more than two neighbours, and if a suitable way of numbering is not fixed, the problem will be rather complicated. Our first task will be, therefore, to give the order of the atoms.

nals are the same, they are written down only once. In this notation (2.1) can be rewritten as follows

$$\Delta_{lm} = \text{Det} \begin{pmatrix} \mathbf{I}_m \\ \mathbf{D}_m \\ \mathbf{I}_m \end{pmatrix}_l. \quad (2.1a)$$

Here \mathbf{I}_m denotes the unit matrix of order m , i. e.

$$\mathbf{I}_m = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}_m.$$

The matrix \mathbf{D}_m is defined as follows

$$\mathbf{D}_m = \begin{pmatrix} 1 \\ x \\ 1 \end{pmatrix}_m. \quad (2.2)$$

Similarly, we have for the simple cubic spatial case

$$\Delta_{lmn} = \text{Det} \begin{pmatrix} \mathbf{I}_{mn} \\ \mathbf{D}_{mn} \\ \mathbf{I}_{mn} \end{pmatrix}_l = 0, \quad (2.3)$$

the matrix \mathbf{D}_{mn} denoting the matrix corresponding to the determinant in (2.1) (changing l to m and m to n) and \mathbf{I}_{mn} being the unit matrix of order mn .

The quantity x occurring in both cases has the meaning defined in [1] (3.2) and (4.2) resp. (where the notation y was used for x in the present article).

3. Solution of the determinant equations

The determinant equations (2.1) and (2.3) are readily solved by using a theorem, concerning the latent roots of certain matrices, which has been proved by *D. E. Rutherford* [4]. Rutherford considers a matrix $\mathbf{L}(x)$ of the l -th order, where x occurs in the chief diagonal only, and where the coefficients of x are 1 in these elements, and further a similar matrix $\mathbf{M}(x)$ of the m -th order. He shows that if the latent roots of $\mathbf{L}(0)$ are $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$ and those of $\mathbf{M}(0)$ $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m$, then the latent roots of the partitioned matrix $\mathbf{L}(\mathbf{M}(0))$ are $\lambda_i + \mu_j$ ($i = 1, 2, \dots, l$; $j = 1, 2, \dots, m$). This means that if the determinant $|\mathbf{L}(x)|$ can be written in the form

$$|\mathbf{L}(x)| = \prod_{i=1}^l (x - \lambda_i) \quad (3.1)$$

and $\mathbf{M}(x)$ in the form

$$|\mathbf{M}(x)| = \prod_{j=1}^m (x - \mu_j), \quad (3.2)$$

then

$$|\mathbf{L}(\mathbf{M}(x))| = \prod_{i,j=1}^{l,m} (x - \lambda_i - \mu_j). \quad (3.3)$$

»Partitioned matrix« denotes here a matrix $\mathbf{L}(y)$, in which all the y are substituted by another matrix $\mathbf{M}(x)$ and in all elements of $\mathbf{L}(x)$ the unity is substituted by \mathbf{I}_m , the m -th order unit matrix. As can be seen from (2.1) and (2.3) the matrices occurring there are such partitioned matrices.

Thus using the definition (2.2) we have

$$\Delta_{lm} = |\mathbf{D}_l(\mathbf{D}_m(x))| \quad (3.4)$$

and

$$\Delta_{lmn} = |\mathbf{D}_l(\mathbf{D}_m(\mathbf{D}_n(x)))|. \quad (3.5)$$

The latent roots of the matrix $\mathbf{D}_l(0)$ are

$$\lambda_i = 2 \cos \frac{i\pi}{l+1} \quad (3.6)$$

from [1] (3.23), and thus with the theorem of Rutherford we have for (2.1)

$$\Delta_{lm} = \prod_{i,j=1}^{l,m} \left(x - 2 \cos \frac{i\pi}{l+1} - 2 \cos \frac{j\pi}{m+1} \right) = 0 \quad (3.7)$$

and for (2.3)

$$\Delta_{lmn} = \prod_{i,j,k=1}^{l,m,n} \left(x - 2 \cos \frac{i\pi}{l+1} - 2 \cos \frac{j\pi}{m+1} - 2 \cos \frac{k\pi}{n+1} \right) = 0. \quad (3.8)$$

We have obtained all the roots of the secular equations in this way, namely in the plane:

$$x_{ij} = 2 \left(\cos \frac{i\pi}{l+1} + \cos \frac{j\pi}{m+1} \right) \quad (3.9)$$

($i=1,2, \dots, l$; $j=1,2, \dots, m$)

and in the space:

$$x_{ijk} = 2 \left(\cos \frac{i\pi}{l+1} + \cos \frac{j\pi}{m+1} + \cos \frac{k\pi}{n+1} \right). \quad (3.10)$$

($i=1,2, \dots, l$; $j=1,2, \dots, m$; $k=1,2, \dots, n$)

4. The case of non-vanishing overlap integrals

If we neglect the overlap integrals S of the neighbouring atoms we use expression [1] (3.2) for x , and thus the energies for the planar and spatial lattice are

$$E^p = Q + 2\beta \left(\cos \frac{i\pi}{l+1} + \cos \frac{j\pi}{m+1} \right) \quad (4.1)$$

($i=1,2, \dots, l$; $j=1,2, \dots, m$)

and

$$E^s = Q + 2\beta \left(\cos \frac{i\pi}{l+1} + \cos \frac{j\pi}{m+1} + \cos \frac{k\pi}{n+1} \right), \quad (4.2)$$

$(i=1,2,\dots,l; j=1,2,\dots,m; k=1,2,\dots,n)$

respectively.

In the case of a real crystal or crystallite the dimensions of the lattice are generally of the order 10^{-5} cm, and thus the order of the numbers of the atoms in one direction is about 250 (taking an average lattice distance of 4 Å). If we take l , m and n of this order we can assume practically that l , m and n tend to infinity. In this case the energy band will be continuous (however, the relative distribution of the energy terms is not constant). We introduce

$$\xi = \frac{i\pi}{l+1}, \quad \eta = \frac{j\pi}{m+1}, \quad \zeta = \frac{k\pi}{n+1}. \quad (4.3)$$

If l , m and n tend to infinity, ξ , η and ζ are considered as continuous variables in the range $(0, \pi)$.

In both cases the energy terms are of the form

$$E = Q + 2\beta u \quad (4.4)$$

where u is in the planar case

$$u = \cos \xi + \cos \eta \quad (4.5)$$

and in the spatial case

$$u = \cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta. \quad (4.6)$$

Since u covers the range $(-2, 2)$ in the planar configuration and the range $(-3, 3)$ in the spatial one, the width of the band will be $8|\beta|$ in the first case and $12|\beta|$ in the second. (Compare this with the linear chain, where the width is $4|\beta|$, see [1]). The band is in both cases symmetrical to Q . The density of states is, however, dissimilar in the linear, planar and spatial cases. The reason for this is that while in the linear case all u are realized only in one way, in the planar case there are values which are realized in continuously infinite ways. However, in this case too, there are u values which can be obtained in only one or two ways. The spatial case even increases the number of realizations.

Now ξ , η and ζ can be taken as uniform variables, in the sense that, by (4.3), any interval of ξ , η or ζ is proportional to the states lying in this interval. Thus the density of states can be calculated. Since the energy depends only on u , the density of states is equal to the relative number of the realizations of u .

The number of states between u and $u + du$ can be easily calculated. The results are given in [3] (2.20), (III. 3) and (III. 6), see also Figures 1 and 5 in [3]. The density of states is, in the present case

$$D = \left| \frac{dN}{dE} \right| = \left| \frac{dN}{du} \right| \left| \frac{du}{dE} \right| = \frac{1}{2|\beta|} \left| \frac{dN}{du} \right|, \quad (4.7)$$

where

$$\frac{dN}{du} = \frac{2(l+1)(m+1)}{\pi^2} K' \left(\frac{u}{2} \right) \quad (4.8)$$

in the planar case, $K'(k)$ being the complete elliptic normal integral of the second kind of argument $\sqrt{1-k^2}$, and

$$\frac{dN}{du} = \frac{2(l+1)(m+1)(n+1)}{\pi^3} \cdot \frac{1}{2} \frac{dV}{du} \quad (4.9)$$

in the spatial case, $\frac{1}{2} \frac{dV}{du}$ being tabulated in [3], Table II.

It is interesting to compare the density curves in the linear-planar-spatial sequence. In the linear chain the density of states never vanishes and grows to infinity at the *bottom* and *top* of the band. In the planar structure the density of states does not vanish either, but it becomes infinite in the *middle of the band* and remains finite at the bottom and at the top. In the spatial case the density of states is *always finite*; there is a middle portion of 1/3 breadth of the whole band, in which the density is almost constant. From this the density decreases in both directions to zero at the bottom and top of the band. (See Fig. 1.)

The average energy per electron can be calculated assuming one-valency atoms as follows. According to the Pauli principle each of the lower terms is occupied by two electrons. Since in our case the number of the terms in the band is the same as that of the electrons, only the lower half of the band will be occupied. The average energy per electron is therefore

$$\overline{E^p} = Q + \frac{2\beta \int_0^2 u \frac{dN}{du} du}{\int_0^2 \frac{dN}{du} du} \quad (4.10)$$

in the plane case, which gives with (4.8), [3] (I.6) and [6] p.78

$$\overline{E^p} = Q + \frac{16}{\pi^2} \beta. \quad (4.11)$$

In the space case we can calculate the average energy per electron in a similar way. If the object is to calculate the threefold integral occurring here

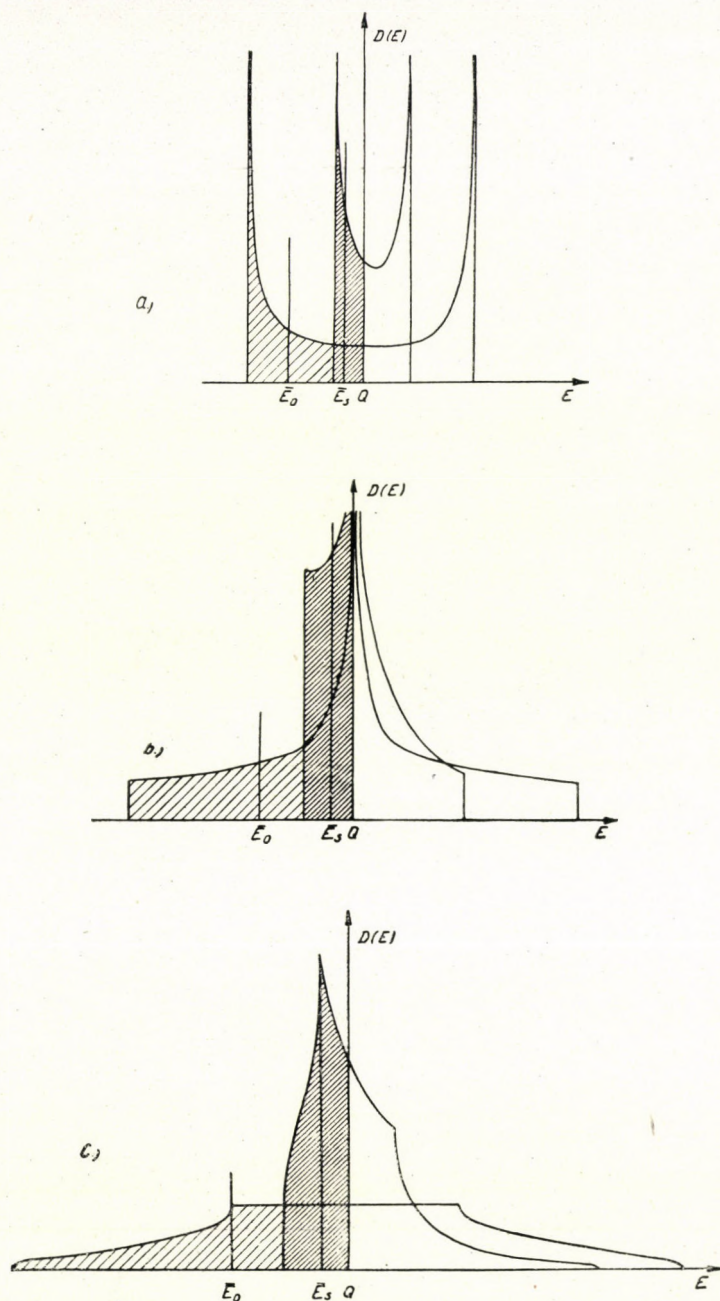


Fig. 1. Density of states in the *a*) linear, *b*) planar and *c*) spatial case. In all three cases the half-shaded figures are calculated with neglected overlap integrals, the full-shaded figures with non-vanishing overlap. ($Q = -7$, $\beta = -1$, $S = 0, 1$.) The average energy values are also marked for $S = 0$ by \bar{E}_0 and for $S \neq 0$ by \bar{E}_s . (Only the filled halves of the bands are shaded.)

(in ξ, η and ζ) it is necessary to integrate over a fairly complex volume (see [3] Fig. 5 and [5]). Table II in [3] and (4.9), however gives $\frac{dN}{du}$, and so \bar{E} can be calculated without the analytical round about way. Formula (4.10) holds once again with change of the upper limit of integration to 3 instead of 2. Table II in [3] gives, however, only an approximate value. A more precise value has been given by the analytical method of *G. R. Baldock*.* With Baldock's value we have for the spatial case

$$\bar{E}^s = Q + 2,0048 \beta. ** \quad (4.12)$$

5. Non-vanishing overlap integrals

In the case of non-vanishing S , we use the expression [1] (4.2) for x but apart from this the conclusions of section 4 also remain valid here.

The energy will be given by

$$E = \frac{Q + 2\beta u}{1 + 2Su}$$

instead of (4.4) where the meaning of u is here also that of (4.5) and (4.6) resp. The density of states can be calculated in a way similar to that in (4.7):

$$D = \left| \frac{dN}{dE} \right| = \left| \frac{dN}{u} \right| \left| \frac{du}{dE} \right| = \frac{(1 + 2Su)^2}{2|\beta - SQ|} \left| \frac{dN}{du} \right|, \quad (5.2)$$

where $\frac{dN}{du}$ is again given by (4.8) and (4.9) resp. This density of states is also given in Fig. 1.

To calculate the average energy we note that $\frac{dE}{du}$ has always the same sign and that $\frac{dN}{du}$ is symmetrical to $u = 0$. Therefore in the case of one-valency atoms, where we have to populate the lower half of the band, we must take into account the states in the interval $(-2, 0)$ or $(0, 2)$ and $(-3, 0)$ or $(0, 3)$ resp. according to the sign of $\frac{dE}{du}$. In any case the highest filled term is at Q .

In the case $\beta < SQ$ the average energy can be obtained by evaluating the integral

$$\bar{E}^p = \frac{2}{\pi^2} \int_0^2 \frac{Q + 2\beta u}{1 + 2Su} K' \left(\frac{u}{2} \right) du. \quad (5.3)$$

* G. R. Baldock, in a private communication.

** The value 1,945 instead of 2,0048 in [5] has been calculated with an analytical method different from that of Baldock and having a larger error in the numerical work of the computation.

This integral can be easily transformed, by using [3] (I.6), into the following form

$$\bar{E}^p = \frac{\beta}{S} + \left(Q - \frac{\beta}{S}\right) \frac{2}{\pi^2} \int_0^2 \frac{K' \left(\frac{u}{2}\right) du}{1 + 2Su} \quad (5.4)$$

i. e.

$$\bar{E}^p = \frac{\beta}{S} + \left(Q - \frac{\beta}{S}\right) f(S), \quad (5.5)$$

where $f(S)$ is a function depending only on S .

$f(S)$ can be evaluated easily for $S < 1/4$ by expanding the integrand into a power series in S and integrating term by term, using the results [3] (I.12) :

$$f(S) = 1 - \frac{16}{\pi^2} S + 4 S^2 - \frac{1024}{9\pi^2} S^3 + \dots \quad (5.6)$$

$f(S)$ is tabulated for some values of S in Table I.

In the case $\beta > SQ$ the average energy is similarly

$$\bar{E}^p = \frac{2}{\pi^2} \int_0^2 \frac{Q - 2\beta u}{1 - 2Su} K' \left(\frac{u}{2}\right) du = \frac{\beta}{S} + \left(Q - \frac{\beta}{S}\right) g(S), \quad (5.7)$$

where now

$$g(S) = \frac{2}{\pi^2} \int_0^2 \frac{K' \left(\frac{u}{2}\right) du}{1 - 2Su}, \quad (5.8)$$

which can be evaluated in a way similar to $f(S)$. The values of $g(S)$ for some S are also given in Table I.

TABLE I

S	$f(S)$	$g(S)$	$h(S)$	$k(S)$
0,00	1,000	1,000	1,000	1,000
0,05	0,929	1,094	0,912	1,119
0,10	0,870	1,220	0,844	1,307
0,15	0,822	1,411	0,788	1,672
0,20	0,780	1,766	—	—

The same situation holds in the spatial case, except that the upper limits of the integrals in (5.3) and (5.7) are replaced by 3, further $\frac{2}{\pi^2} K' \left(\frac{u}{2}\right)$ in the integrands has changed to $\frac{2}{\pi^3} \left(\frac{1}{2} \frac{dV}{du}\right)$. The function $h(S)$ analogous to $f(S)$,

and $k(S)$ analogous to $g(S)$ can be evaluated using Table II in [3]; these are also tabulated in Table I.

The calculations are now being extended to the case of more complex crystal structures. These will be published later.

I am indebted to *G. R. Baldock* (Liverpool) for his kindness in informing me of his results concerning the evaluation of the space lattice problem.

REFERENCES

1. *T. A. Hoffmann* and *A. Kónya*, *Acta Phys. Hung.*, **1**, 5, 1951.
2. *T. A. Hoffmann*, *Acta Phys. Hung.*, **1**, 175, 1951.
3. *T. A. Hoffmann*, *Acta Phys. Hung.*, **2**, 107, 1952.
4. *D. E. Rutherford*, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **62A**, 229, 1947.
5. *T. A. Hoffmann*, *Journ. Chem. Phys.*, **18**, 989, 1950.
6. *Jahnke-Emde*, *Tables of Higher Functions*, 4th ed., Leipzig, 1948.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. Ш. ПЛОСКОСТНАЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА, ПОСТРОЕННАЯ ИЗ ОДНОРОДНЫХ АТОМОВ

Т. А. Гоффман

Р е з ю м е

При помощи метода молекулярной траектории — с приближением линейной комбинации атомных траекторий — может быть рассчитана энергия квадратной плоскостной и простой кубической пространственной решетки, построенной из однородных атомов. В этом приближении энергия рассчитывается при помощи интегралов Кулона, обмена и покрытия соседних атомов. Из сравнения случаев цепи, плоскости и пространства могут быть сделаны выводы относительно плотности состояния в спектральной структуре или же его изменения при различных измерениях.

SOME INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF THE THEORY OF SOLIDS IV. A-B-TYPE ORDERED BINARY SYSTEMS IN THE PLANE AND THE SPACE

By

T. A. HOFFMANN

RESEARCH LABORATORY FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 25. II. 1952.)

A mathematical method similar to that in the previous paper is used to calculate the $A-B$ type ordered systems in the plane and in the space, for simple square and simple cubic lattices. The stability of the structure against dissociation is discussed in the chain-plane-space sequence and thus conclusions can be drawn as to the occurrence of crystals in the respective dimensions. The band scheme is discussed for the cases of vanishing and non-vanishing overlap integrals.

1. Introduction

A plane and a space lattice of similar one-valency atoms was treated in a previous paper [1]. The same method can also be used to treat $A-B$ type binary systems. The determinants here can be transformed to such as those occurring in the case of similar atoms. So the determination of the individual energy terms of the different molecular orbitals presents no difficulty. However, the calculation of the average energy, and thus the discussion of the stability of the crystal, involves rather tedious mathematical work.

We consider first a simple square lattice, and later a simple cubic one built up of one-valency atoms of two kinds, A and B , with strict order of AB stoichiometric composition. Thus each A atom has four B neighbours in the planar and six in the spatial case and vice versa.

In the planar case the first index relates to the row, the second to the column of the atom. We treat the general case of a plane with mn atoms, where m must not be equal to n .

In the spatial case the first index relates to the plane, the second to the row and the third to the column of the atom. Here the general case is considered with lmn atoms of a parallelepiped of unequal sides.

The two types of atoms have the respective ionisation energies Q_A and Q_B , defined in [2], (2.11). The exchange integral between an A atom and a neighbouring B atom, β , is defined in [2] (2.10). At first we neglect the overlap integrals of all the atoms and the interaction of non-adjacent atoms.

2. The plane $A-B$ lattice with vanishing overlap integrals

The mn atoms in the plane can be ordered, for example by taking the first indices (rows) first and then the second indices (columns). Thus the secular equation of the problem contains an mn order determinant built up of n order matrices in the diagonal, and n order unit matrices bordering the diagonal, using the notation of [1]:

$$\text{Det} \begin{pmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2 \\ \mathbf{B} \end{pmatrix}_m = 0, \quad (2.1)$$

where \mathbf{A}_1 and \mathbf{A}_2 now denote the matrices $\mathbf{A}_1 = \mathbf{M}_1$, with

$$\mathbf{M}_1 = \begin{pmatrix} \beta \\ Q_A - E, Q_B - E, Q_A - E, Q_B - E, \dots, Q_A - E, Q_B - E \\ \beta \end{pmatrix}_n \quad (2.2)$$

and $\mathbf{A}_2 = \mathbf{M}_2$ with

$$\mathbf{M}_2 = \begin{pmatrix} \beta \\ Q_B - E, Q_A - E, Q_B - E, Q_A - E, \dots, Q_B - E, Q_A - E \\ \beta \end{pmatrix}_n \quad (2.3)$$

further $\mathbf{B} = \mathbf{N}$, with

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 \\ \beta \\ 0 \end{pmatrix}_n \cdot 1 \quad (2.4)$$

To fix the case we assume both m and n to be even.

Dividing each element by β , we get again (2.1) with the new meaning of $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{B}$:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= \mathbf{K}_1, \\ \mathbf{A}_2 &= \mathbf{K}_2, \\ \mathbf{B} &= \mathbf{I}, \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

with

$$\mathbf{K}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ x, y, x, y, \dots, x, y \\ 1 \end{pmatrix}_n, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{K}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ y, x, y, x, \dots, y, x \\ 1 \end{pmatrix}_n, \quad (2.7)$$

and \mathbf{I} the unit matrix

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}_n, \quad (2.8)$$

where the notations [3] (2.1) are used.

The elements of this determinant will be denoted by four indices, the first two denoting the position of the row, and the other two denoting the position of the column. Thus for instance $a_{\alpha\beta\gamma\delta}$ means the element in the $(\alpha - 1)n + \beta$ -th row and the $(\gamma - 1)n + \delta$ -th column. (Naturally the values of α and γ are confined to the numbers 1 to m and those of β and δ to 1 to n .)

Now by multiplying each row for which $\alpha + \beta$ is even by \sqrt{y} , each row with $\alpha + \beta$ odd by \sqrt{x} , further dividing each column where $\gamma + \delta$ is even by \sqrt{x} and each column with $\gamma + \delta$ odd by \sqrt{y} , the determinant takes the form [1] (2.1). This result for the reduction of this determinant was given by *D. E. Rutherford* [4]. The determinant equation is now exactly the same as in the case of similar atoms. Thus the results in [1] can be used for this case substituting \sqrt{xy} for x occurring in [1] (2.2). The roots of this equation are (see [1], [4])

$$\sqrt{xy} = 2 \left(\cos \frac{j\pi}{m+1} + \cos \frac{k\pi}{n+1} \right),$$

$(j=1,2,\dots,m; k=1,2,\dots,n).$

Thus the equation for E becomes with the use of [3] (2.1) :

$$E^2 - (Q_A + Q_B)E + Q_A Q_B - 4\beta^2 \left(\cos \frac{j\pi}{m+1} + \cos \frac{k\pi}{n+1} \right)^2 = 0 \quad (2.10)$$

and so

$$E_{jk} = \frac{Q_A + Q_B}{2} \pm 2|\beta| \sqrt{r^2 + \left(\cos \frac{j\pi}{m+1} + \cos \frac{k\pi}{n+1} \right)^2} =$$

$$= \frac{Q_A + Q_B}{2} \pm \frac{|Q_A - Q_B|}{2} \sqrt{1 + q^2 \left(\cos \frac{j\pi}{m+1} + \cos \frac{k\pi}{n+1} \right)^2}.$$

$(j=1,2,\dots,m; k=1,2,\dots,n).$

Here have been introduced the abbreviations

$$q = \left| \frac{4\beta}{Q_A - Q_B} \right|, \quad r = \left| \frac{Q_A - Q_B}{4\beta} \right|, \quad (2.12)$$

as in [3] (2.24) and (2.26). The number of different values (2.11) is only mn although the double sign occurs in the formula. This can be seen directly, noting that the square root gives the same value when simultaneously substituting $m + 1 - j$ for j and $n + 1 - k$ for k .

From (2.11) it is obvious that the energy terms are placed symmetrically to $\frac{Q_A + Q_B}{2}$ and that there is a forbidden gap of width $|Q_A - Q_B|^*$.

Now the density of states can be obtained in the same way as in [3]. To this end we consider a very large crystal, i. e. $m \rightarrow \infty$ and $n \rightarrow \infty$. To maintain the generality we take m/n a finite constant as this does not alter our arguments. Thus we introduce the quasi-continuous variables :

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{j\pi}{m+1}, & (j = 1, 2, \dots, m), \\ \eta &= \frac{k\pi}{n+1}, & (k = 1, 2, \dots, n), \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

and

$$E(\xi, \eta) = \frac{Q_A + Q_B}{2} \pm 2|\beta| \sqrt{r^2 + (\cos \xi + \cos \eta)^2}, \quad (2.14)$$

where ξ and η both run over the interval $(0, \pi)$. Now $E(\xi, \eta)$ depends on ξ and η only through the function $u = \cos \xi + \cos \eta$, thus

$$E(\xi, \eta) = E(\cos \xi + \cos \eta), \quad (2.15)$$

where

$$E(u) = \frac{Q_A + Q_B}{2} \pm 2|\beta| \sqrt{r^2 + u^2}. \quad (2.16)$$

ξ and η are uniform variables in the sense that the number of states in any finite interval of length $d\xi$ and $d\eta$ is proportional to $d\xi d\eta$ wherever these intervals are placed in the (ξ, η) -plane. Each interval $d\xi$ of length $\frac{\pi}{m+1}$ and $d\eta$ of length $\frac{\pi}{n+1}$ contains one state. Thus the number of states in the area $d\xi d\eta$ is

$$dN = \frac{(m+1)(n+1)}{\pi^2} d\xi d\eta. \quad (2.17)$$

To calculate the number of states with energies between E and $E + dE$ i. e. the density of states, we have to evaluate the area dF in the (ξ, η) -plane, which is bounded by the curves $E(\xi, \eta) = E$ and $E(\xi, \eta) = E + dE$. These curves are

$$\cos \xi + \cos \eta = u \quad (2.18)$$

and

$$\cos \xi + \cos \eta = u + du$$

where $du = \frac{du}{dE} dE$. (See fig. 1.)

* Actually the width of the gap can be larger than $|Q_A - Q_B|$ e. g. in the case $n = 2$, $m = 3$ it is $|Q_A - Q_B| \sqrt{1 + 0,0429q^2} > |Q_A - Q_B|$. If m and n are large, the width converges towards $|Q_A - Q_B|$, but the gap is always wider than $|Q_A - Q_B|$.

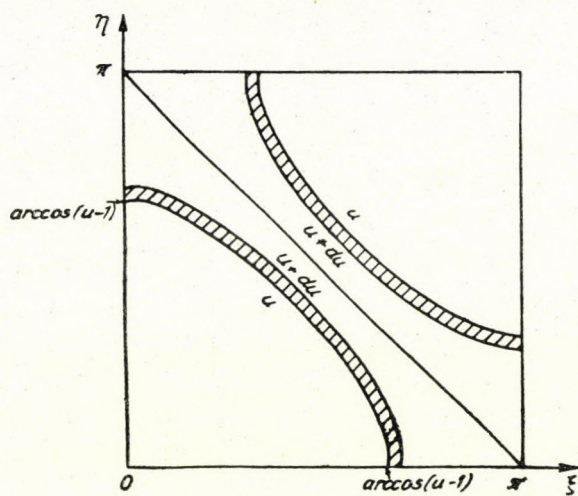


Fig. 1. The curves $u = \text{const.}$ in the (ξ, η) plane.

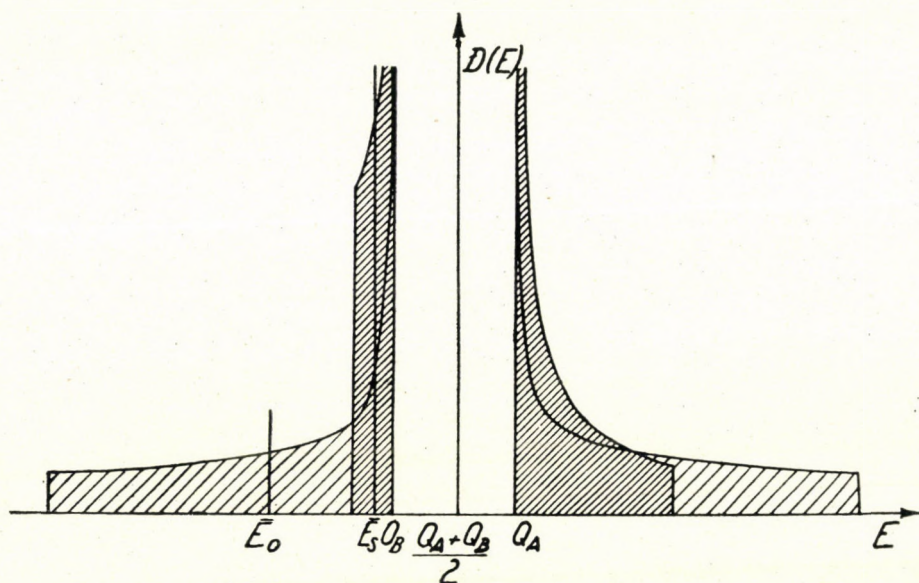


Fig. 2. Density of states in an $A-B$ type plane. The half-shaded part has been calculated with $S = 0$ and the full-shaded part with $S \neq 0$. E_0 and E_s are the corresponding average energies.

The density of states, D , is therefore

$$D = \left| \frac{dN}{dE} \right| = \frac{(m+1)(n+1)}{\pi^2} \left| \frac{dF}{dE} \right| = \frac{(m+1)(n+1)}{\pi^2} \left| \frac{dF}{du} \right| \left| \frac{du}{dE} \right|. \quad (2.19)$$

$\frac{du}{dE}$ can immediately be obtained from (2.16). To calculate $\frac{dF}{du}$ the striped area of Fig. 1 has to be evaluated. We obtain (see Appendix I)

$$\frac{dF}{du} = 2K' \left(\frac{u}{2} \right). \quad (2.20)$$

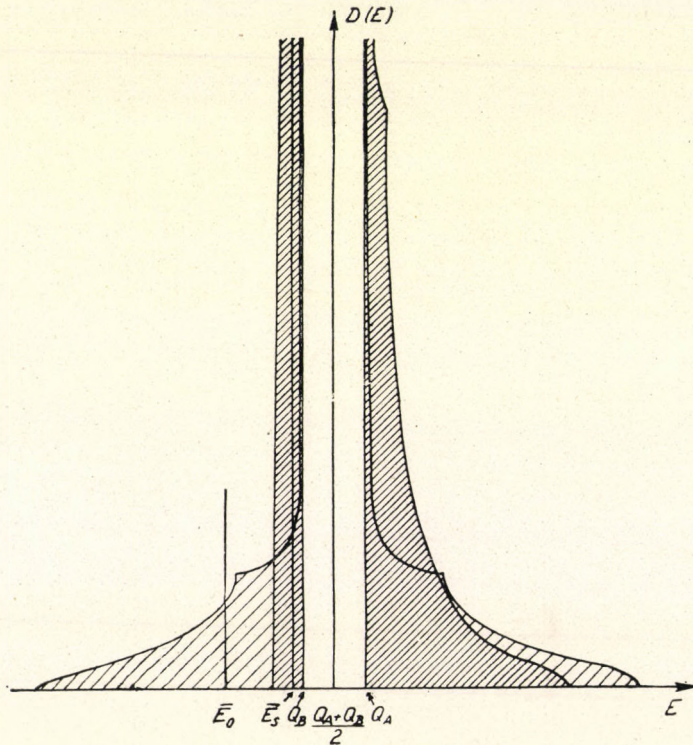


Fig. 3. Density of states in an $A-B$ type space lattice. The half-shaded part has been calculated with $S = 0$ and the full-shaded part with $S \neq 0$. \bar{E}_0 and \bar{E}_s are the corresponding average energies.

Thus D can, taking (2.19), (2.10) and (2.16) into account, be expressed as function of E . The result is represented for a typical case in Fig. 2. The difference between the density curves in the planar and in the linear case is remarkable (see [3] Fig. 2.). In the linear case the density has a minimum in each band, whereas in the planar case it decreases monotonously from the inner side of the bands.

The plane is similar to a chain in the sense that at absolute zero the lower of the two bands is filled and the higher band is empty. Thus we have for the average energy per electron :

$$\bar{E} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} ED(E) dE}{\int_{E_1}^{E_2} D(E) dE} \quad (2.21)$$

where the integrations extend to the lower band, i. e.

$$E_1 = \frac{Q_A + Q_B}{2} - 2|\beta|\sqrt{r^2 + 4}$$

and

$$E_2 = Q_B.$$

The denominator of (2.21) can easily be evaluated with help of (I.6) of Appendix I (neglecting the common factors in the numerator and denominator) :

$$\int_{E_1}^{E_2} D(E) dE = \int_0^2 \frac{dF}{du} du = 2 \int_0^2 K'\left(\frac{u}{2}\right) du = \pi^2. \quad (2.22)$$

The numerator is with (2.16), (2.20), and (I.6) :

$$\int_{E_1}^{E_2} ED(E) dE = \frac{Q_A + Q_B}{2} \pi^2 - 4|\beta| \int_0^2 K'\left(\frac{u}{2}\right) \sqrt{r^2 + u^2} du. \quad (2.23)$$

Thus (2.21) has the form

$$\bar{E} = \frac{Q_A + Q_B}{2} - \frac{4|\beta|}{\pi^2} \int_0^2 K'\left(\frac{u}{2}\right) \sqrt{r^2 + u^2} du. \quad (2.24)$$

The integral $K_0^{(0)} = \frac{4}{\pi^2} \int_0^2 K'\left(\frac{u}{2}\right) \sqrt{r^2 + u^2} du$ has been evaluated numerically for several r . (See Appendix II.) The results are tabulated in Table I.

The average energy calculated here is always smaller than the average energy of an AB molecule calculated with the same approximations. The latter is

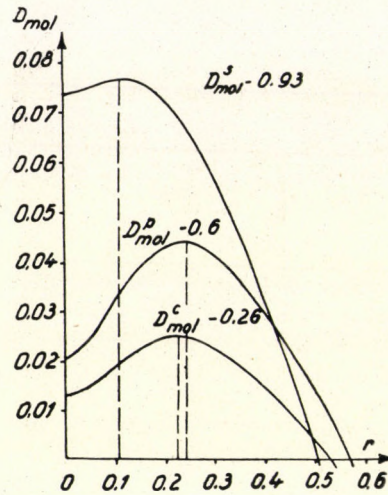
$$\bar{E}_{mol} = \frac{Q_A + Q_B}{2} - |\beta|\sqrt{1 + 4r^2}. \quad (2.25)$$

Thus the measure of stability against dissociation into molecules (keeping β constant and varying $Q_A - Q_B$, i. e. r) is :

$$D_{mol}^p(r) = K_0^{(0)} - \sqrt{1 + 4r^2}. \quad (2.26)$$

TABLE I

r	$K_0^{(0)}$	$E_0^{(0)}$	$K_1^{(0)}$	$E_1^{(0)}$
0,0	1,621	1,081	∞	∞
0,1	1,654	1,091	5,206	1,651
0,2	1,720	1,113	3,897	1,367
0,3	1,807	1,142	3,211	1,199
0,4	1,911	1,184	2,762	1,078
0,5	2,028	1,231	2,437	0,985
0,6	2,154	1,282	2,183	0,907
0,7	2,289	1,339	1,983	0,840
0,8	2,432	1,400	1,822	0,788
0,9	2,580	1,465	1,684	0,740
1,0	2,735	1,533	1,564	0,697
1,2	3,055	1,678	1,371	0,624
1,4	3,391	1,832	1,219	0,564
1,6	3,737	1,993	1,097	0,514
1,8	4,091	2,160	0,996	0,472
2,0	4,453	2,331	0,911	0,434
2,5	5,378	2,776	0,750	0,363
3,0	6,324	3,235	0,636	0,310
3,5	7,284	3,705	0,552	0,270
4,0	8,254	4,181	0,487	0,239
4,5	9,230	4,662	0,435	0,215
5,0	10,211	5,147	0,393	0,194
10,0	20,131	10,076	0,199	0,099

Fig. 4. Measure of dissociation into AB molecules in the chain, in the plane, and in the space case.

D_{mol}^p represented in Fig. 4 has a well defined maximum at $r = 0,24$. Keeping $Q_A - Q_B$ constant and regarding D_{mol}^p as function of β we find that it has no maximum at all. The situation is thus similar to that in a linear chain (see [3] Fig. 3.).

3. The plane A-B lattice with non-vanishing overlap integrals

If the overlap integral S between an A and adjacent B atom does not vanish, the situation is somewhat more complex. Equation (2.9) is also valid in this case, only the definitions of x and y are those of [3] (3.1) instead of [3] (2.1). Thus the equation for E is

$$(1 - 4S^2 u^2) E^2 - (Q_A + Q_B - 8\beta S u^2) E + Q_A Q_B - 4\beta^2 u^2 = 0. \quad (3.1)$$

In the case of S being small we can use the method of successive approximations to solve (3.1) for E .^{*} We consider S as small of the first order, S^2 as small of the second order etc. Similarly, we split the energy E into parts E_0 (for vanishing S), E_1 (small of the first order), E_2 (small of the second order) etc. Thus

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (3.2)$$

Substituting (3.2) into (3.1) and equating the terms of the same order, we find the following equations :

$$E_0^2 - (Q_A + Q_B) E_0 + Q_A Q_B - 4\beta^2 u^2 = 0, \quad (3.3)$$

$$E_1 = \frac{8\beta S E_0 u^2}{Q_A + Q_B - 2E_0}, \quad (3.4)$$

$$E_2 = \frac{8\beta S E_1 u^2 - 4S^2 E_0^2 u^2 + E_1^2}{Q_A + Q_B - 2E_0}, \quad (3.5)$$

$$E_3 = \frac{8\beta S E_2 u^2 - 8S^2 E_0 E_1 u^2 + 2E_1 E_2}{Q_A + Q_B - 2E_0}. \quad (3.6)$$

⋮

Equation (3.3) is identical with (2.10), so that its solution can be written in the form (2.16). Thus the denominators are

$$Q_A + Q_B - 2E_0 = \pm 4|\beta| \sqrt{r^2 + u^2}, \quad (3.7)$$

^{*} This method is equivalent to the expansion of E into a power series in S . However, the effective evaluation of the coefficients is in this way the simplest. The uniform convergence of the expansion in the range (0,2) for u is assured for $S < 1/4$, as a rough analysis shows for almost any values of Q_A , Q_B and β . Thus the series occurring can also be integrated.

where the upper sign belongs to the higher band and the lower one to the lower band. From this it can be seen that for non-vanishing r (i. e.: if there are really two different components of the crystal), the denominator remains finite in every case. Thus this approximation has no singularities at all.

Substituting the zero-order approximation for E_0 (see (3,7)) into (3,4) we get the first order term of the energy (taking into account that β is negative) :

$$E_1 = -4\beta S u^2 \pm \frac{S(Q_A + Q_B) u^2}{\sqrt{r^2 + u^2}}. \quad (3.8)$$

Similarly, the following terms are obtained successively from (3,5), (3,6) etc

$$E_2 = 2S^2(Q_A + Q_B)u^2 \mp \frac{S^2(Q_A + Q_B)^2 r^2 u^2}{4\beta(r^2 + u^2)^{3/2}} \mp \frac{4\beta S^2(r^2 + 2u^2) u^2}{\sqrt{r^2 + u^2}}, \quad (3.9)$$

$$E_3 = -16\beta S^3 u^4 \mp \frac{S^3(Q_A + Q_B)^3 r^2 u^4}{8\beta^2(r^2 + u^2)^{5/2}} \mp \frac{2S^3(Q_A + Q_B)(r^2 + 2u^2) u^4}{(r^2 + u^2)^{3/2}} \pm \frac{8S^3(Q_A + Q_B) u^4}{\sqrt{r^2 + u^2}}, \quad (3.10)$$

⋮

The effect of the overlap is shown in the broadening of the higher band and the narrowing of the lower band. The average energy per electron is now easily obtained by multiplying (3.8)–(3.10) by $\frac{2}{\pi^2} K' \left(\frac{u}{2}\right)$ and integrating into u in the lower band. Thus using the results of App. I and II we get

$$\bar{E}_1 = -4\beta S - \frac{(Q_A - Q_B)S}{2} (K_0^{(0)} - r^2 K_1^{(0)}), \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \bar{E}_2 = & 2(Q_A + Q_B)S^2 + \frac{(Q_A + Q_B)^2 S^2}{8\beta(r^2 + 4)} [r^2(r^2 + 8) K_1^{(0)} - 8r^2 E_1^{(0)} - (r^2 + 8) K_0^{(0)} + \\ & + 12E_0^{(0)}] + \frac{2\beta S^2}{r^2 + 4} [r^2(r^4 + 16r^2 + 16) K_1^{(0)} + 16r^2 E_1^{(0)} + \\ & + (r^4 + 8r^2 + 24) K_0^{(0)} - 24E_0^{(0)}], \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \bar{E}_3 = & -36\beta S^3 + \frac{S^3(Q_A + Q_B)^3}{24\beta^2(r^2 + 4)^2} [r^2(r^2 + 6)(r^2 + 8) K_1^{(0)} + 2r^2(12r^4 - r^2 - 52) E_1^{(0)} - \\ & - (r^2 + 6)(r^2 + 8) K_0^{(0)} - 12(r^2 - 2)(2r^2 + 5) E_0^{(0)}] + \\ & + \frac{S^3(Q_A + Q_B)}{3(r^2 + 4)} [r^4(2r^2 + 17) K_1^{(0)} - \\ & - 16r^2(r^2 - 2) E_1^{(0)} - 2r^2(r^2 + 10) K_0^{(0)} + 4(5r^2 - 16) E_0^{(0)}]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

The density of states for a non-vanishing S case are also given in Fig. 2. It is remarkable that the allowed bands shrink and especially, that the lower band is much narrower than the upper one. (This is the case in the figure, where we used $Q_A = -6,4$, $Q_B = -7,6$, $\beta = -1$ and $S = 0,1$. In general, however, some alterations occur.)

4. The $A-B$ space lattice with vanishing overlap integrals

If the atoms constitute a space lattice the method of section 2 can be adopted in principle. We consider lmn atoms, ordered according to the first indices (vertical planes perpendicular to the plane facing us), the second indices (horizontal planes), and the third indices (vertical planes parallel to the plane opposite us).

The secular equation of the problem is a determinant equation, where the determinant has $l^2m^2n^2$ elements. The determinants are of a type similar to (2.1)*, but here the matrices \mathbf{B} are unit matrices of mn rows and columns, and the matrices \mathbf{A}_1 and \mathbf{A}_2 are of the form (2.1) :

$$\mathbf{A}_1 = \begin{pmatrix} \mathbf{I} \\ \mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \dots, \mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2 \\ \mathbf{I} \end{pmatrix}_m \quad (4.1)$$

and

$$\mathbf{A}_2 = \begin{pmatrix} \mathbf{I} \\ \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1 \\ \mathbf{I} \end{pmatrix}_m \quad (4.2)$$

where the notations (2.6)–(2.8) are used.

Similarly dividing and multiplying the rows and columns of this determinant, the same result as in the planar case is obtained.

$$\sqrt{xy} = 2 \left(\cos \frac{i\pi}{l+1} + \cos \frac{j\pi}{m+1} + \cos \frac{k\pi}{n+1} \right), \quad (4.3)$$

$(i=1,2,\dots,l; j=1,2,\dots,m; k=1,2,\dots,n),$

and the equation for E becomes

$$E^2 - (Q_A + Q_B)E + Q_A Q_B - 4\beta^2 \left(\cos \frac{i\pi}{l+1} + \cos \frac{j\pi}{m+1} + \cos \frac{k\pi}{n+1} \right)^2 = 0. \quad (4.4)$$

For large l , m and n we introduce the variables (2.13) and

$$\zeta = \frac{2\pi}{l+1}, \quad (i = 1,2,\dots,l). \quad (4.5)$$

* The determinant analogous to (2.1) has now l rows and columns.

The energy term is now a function of

$$u = \cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta \quad (4.6)$$

only. The explicit expression for the energy term is again given by (2.16).

The number of states in any (finite) interval of length $d\xi$, $d\eta$, and $d\zeta$ is proportional to $d\xi d\eta d\zeta$ anywhere in the (ξ, η, ζ) space. Each interval $d\xi$ of length $\frac{\pi}{m+1}$, $d\eta$ of length $\frac{\pi}{n+1}$ and $d\zeta$ of length $\frac{\pi}{l+1}$ contains one state. The number of states in the volume $d\xi d\eta d\zeta$ is

$$dN = \frac{(l+1)(m+1)(n+1)}{\pi^3} d\xi d\eta d\zeta. \quad (4.7)$$

Thus the number of states in the energy range $(E, E + dE)$ is proportional to the volume dV in the (ξ, η, ζ) space, which is bounded by the surfaces of $E(\xi, \eta, \zeta) = E$ and $E(\xi, \eta, \zeta) = E + dE$, i. e. between the curves (4.6) and

$$\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta = u + du,$$

where

$$du = \frac{du}{dE} dE.$$

(See Fig. 5.)

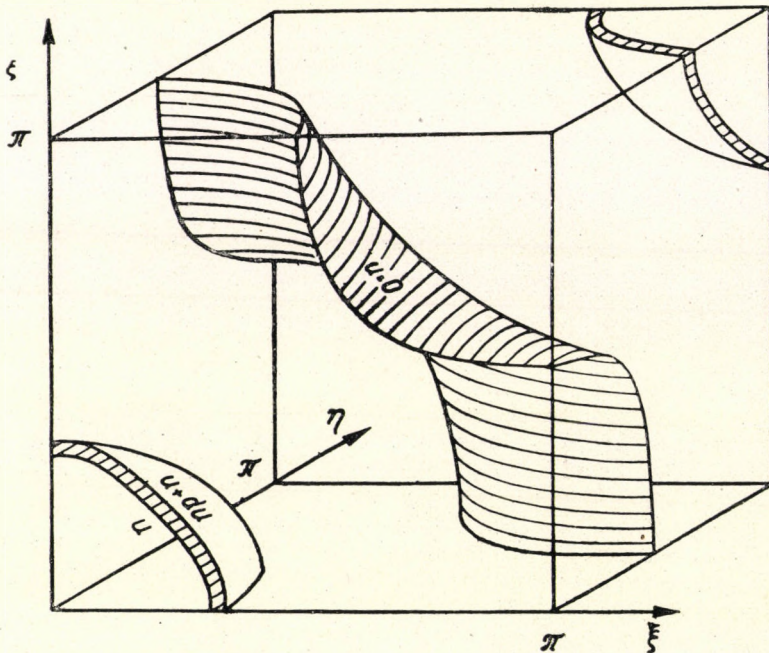
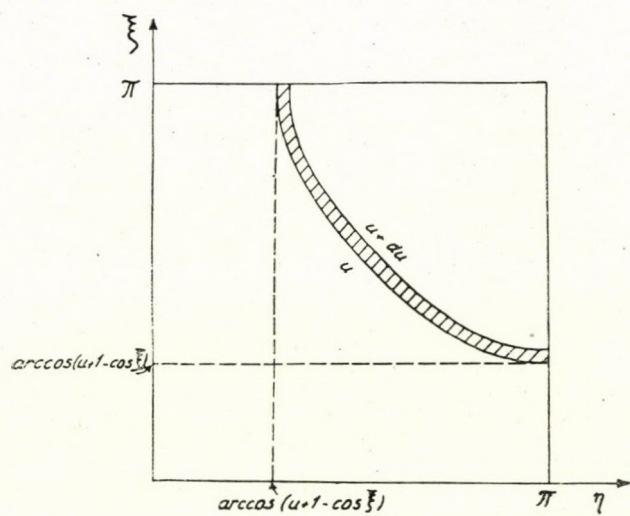
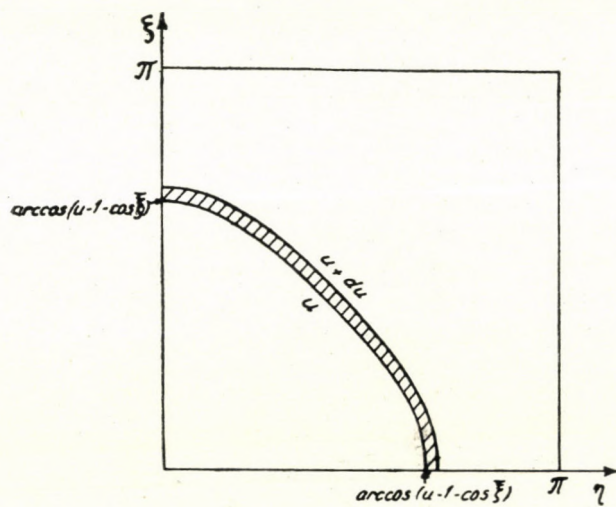


Fig. 5. The surface $u = \text{const.}$ in the (ξ, η, ζ) -space.



a)



b)

Fig. 6. $\xi = \text{const.}$ sections in the case $0 \leq u \leq 1$; a) $\xi < \arccos u$, b) $\xi > \arccos u$.

Thus the density of states, D , is

$$D = \left| \frac{dN}{dE} \right| = \frac{(l+1)(m+1)(n+1)}{\pi^3} \left| \frac{dV}{dE} \right| = \frac{(l+1)(m+1)(n+1)}{\pi^3} \left| \frac{dV}{du} \right| \left| \frac{du}{dE} \right|. \quad (4.8)$$

$\frac{du}{dE}$ is again obtained from (2.16). $\frac{dV}{du}$ is connected with the evaluation of the shaded area in Fig. 6. (See Appendix III.)

TABLE II

u	$\frac{1}{2} \frac{dV}{du}$	u	$\frac{1}{2} \frac{dV}{du}$
1,0*	8,843	2,0	3,013
1,1	6,928	2,1	2,758
1,2	6,110	2,2	2,513
1,3	5,506	2,3	2,276
1,4	5,013	2,4	2,042
1,5	4,589	2,5	1,810
1,6	4,215	2,6	1,573
1,7	3,878	2,7	1,325
1,8	3,569	2,8	1,052
1,9	3,282	2,9	0,718
		3,0	0,000

The density of states as a function of the energy is given in Fig. 3. Note the break in the density curve at $u = 1$. The average energy per electron is now (using [III. 3], [III. 6] and [III. 7]) given by

$$E = \frac{1}{\pi^3} \int_0^3 E \frac{dV}{du} du = \frac{Q_A + Q_B}{2} - \frac{2|\beta|}{\pi^3} \int_0^3 \frac{dV}{du} \sqrt{r^2 + u^2} du. \quad (4.9)$$

The integral on the right hand side can be evaluated numerically using Table II. The values of this integral (with the factor $\frac{2}{\pi^3}$) are given for various r in Table III.

* For values of $u < 1$ see Appendix III.

TABLE III

r	$\frac{2}{\pi^3} \int_0^3 \frac{dV}{du} \sqrt{r^2+u^2} du$	r	$\frac{2}{\pi^3} \int_0^3 \frac{dV}{du} \sqrt{r^2+u^2} du$
0,0	2,004 (2,0048)*	1,0	2,996
0,1	2,027	1,2	3,297
0,2	2,079	1,4	3,614
0,3	2,152	1,6	3,945
0,4	2,242	1,8	4,285
0,5	2,345	2,0	4,635
0,6	2,458	2,5	5,531
0,7	2,581	3,0	6,456
0,8	2,713	3,5	7,400
0,9	2,851	4,0	8,353
		4,5	9,315
		5,0	10,288
		10,0	20,141

The measure of stability against dissociation into molecules $D_{mol}^s(r)$ can be constructed in a way similar to (2.26). $D_{mol}^s(r)$ is represented in Fig. 4. Here the curve has a maximum just as in the linear or the planar case. It is remarkable that the maxima are reached with growing r in the following order: space lattice, linear lattice and plane lattice. This means that if the lattice constant diminishes (i. e. β grows) we can arrive, in certain cases, first at a lattice constant preferring plane structure, then at one preferring chain structure. (But, the difference between the abscissae of these two maxima is very slight and the structure-type is determined mostly by other factors). Only later can a distance preferring space structure be obtained. This is in accordance with the observations of pinshaped crystals during their development. If, however, the exchange integral changes its sign between the equilibrium position and the infinite separation, the sequence can be just the reverse. It is remarkable that such sequence is found in the few $A-B$ type crystals, which also have a plane structure, thus indicating the qualitative use of the above rule. The case $FeSe$ is an instance suggesting that the β_{FeSe} changes its sign, which is probable as β_{FeFe} does so [7].

* The value in brackets is the exact value calculated without the assumption of the constancy of $\frac{1}{2} \frac{dV}{du}$ in the range (0,1). This value was calculated by G. R. Baldock to whom I am indebted for informing me of his result. See [1].

5. The $A-B$ space-lattice with non-vanishing overlap integrals

The case of non-vanishing overlap integrals can be treated with a method similar to that of the planar case in section 3. Formulae (3.1)–(3.10) remain unaltered, but u is given by (4.6) instead of (2.18). The range of validity is now $S < 1/6$. Thus the average energy terms of successive order are

$$\bar{E}_1 = -6\beta S - (Q_A + Q_B)SA_1^{(1)}, \quad (5.1)$$

$$\bar{E}_2 = 3(Q_A + Q_B)S^2 + \frac{(Q_A + Q_B)^2 r^2 S^2}{4\beta} A_2^{(1)} + 4\beta r^2 S^2 A_1^{(1)} + 8\beta S^2 A_1^{(2)}, \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \bar{E}_3 = -90\beta S^3 + \frac{(Q_A + Q_B)^3 r^2 S^3}{8\beta^2} A_3^{(2)} + 2(Q_A + Q_B)r^2 S^3 A_2^{(2)} + \\ + 4(Q_A + Q_B)S^3 A_2^{(3)} - 8(Q_A + Q_B)S^3 A_1^{(2)}, \quad (5.3) \end{aligned}$$

⋮

where

$$A_n^{(m)} = \frac{1}{\pi^3} \int_0^3 \frac{u^{2m}}{(r^2 + u^2)^{n-1/2}} \frac{dV}{du} du \quad (5.4)$$

can be evaluated numerically by means of Table II. These formulae are valid for $S < 1/6$. The density of states is given in Fig. 3 for a typical case. The break on the lower band density curve cannot be seen, because it is about three times as high as the height of the figure.

For this case, however, it is not worth while to give general formulae, as the numerical integration is always a more direct and convenient process, if the data of the atoms are given.

In the calculations with this method for another crystal structure of the AB type, and for crystal types of different composition difficulties are encountered which generally cannot as yet be overcome. However, the case of impurities, and some conclusions regarding the order-disorder problems will be dealt with with similar methods in subsequent papers.

Appendix I

The striped area in Fig. 1 can be evaluated as follows. Only one of the two striped parts need be considered as both parts are equal; thus the result is taken twice. Taking ξ at first constant we have

$$du = -\sin \eta d\eta \quad (I.1)$$

and thus for the area

$$dF = 2 \int d\xi d\eta = 2du \int_0^{\arccos(u-1)} \frac{d\xi}{\sin \eta}, \quad (I.2)$$

where η has to be taken from (2.18). Here we have $0 < u < 2$. Substituting $t = \cos \xi$ we have

$$\int_0^{\arccos(u-1)} \frac{d\xi}{\sin \eta} = \int_{u-1}^1 \frac{dt}{\sqrt{(t-u-1)(t-1)(t-u+1)(t+1)}}, \quad (I.3)$$

which is according to [5] p. 84 a complete elliptic integral of the first kind

$$\int_0^{\arccos(u-1)} \frac{d\xi}{\sin \eta} = K' \left(\frac{u}{2} \right). \quad (I.4)$$

(For the definition of K' see [6] p. 55.) Thus we obtain finally

$$dF = 2K' \left(\frac{u}{2} \right) du. \quad (I.5)$$

This last relation makes possible the evaluation of a definite integral frequently occurring in similar calculations, namely the integral

$$\int_0^1 K'(k) dk = \frac{\pi^2}{4}. \quad (I.6)$$

This result is easily obtained by calculating the whole area of the square drawn in Fig. 1. This area is π^2 ; it can also be calculated with (I.2) and (I.5),

$$\int dF = 2 \int_0^2 K' \left(\frac{u}{2} \right) du = 4 \int_0^1 K'(k) dk \quad (I.7)$$

from which (I.6) follows immediately.

With (I.6) certain other integrals can also be evaluated. Thus with $\int K' dk = \int k^2 K' dk + \int (1 - k^2) K' dk$ and integration by parts (for E' see [6] p. 55) we obtain

$$\int_0^1 E'(k) dk = \frac{\pi^2}{8}. \quad (I.8)$$

Using integration by parts it can generally be shown that

$$\int_0^1 k^{2n} E'(k) dk = \frac{(2n+1)(2n-1)}{(2n+2)2n} \int_0^1 k^{2n-2} E'(k) dk \quad (I.9)$$

and

$$\int_0^1 k^{2n} K'(k) dk = \frac{2n-1}{2n} \int_0^1 k^{2n-2} E'(k) dk; \quad (\text{I.10})$$

thus we finally get the integrals

$$\int_0^1 k^{2n} E'(k) dk = \binom{2n}{n}^2 \frac{2n+1}{2n+2} \frac{\pi^2}{4^{2n+1}}, \quad (n=0,1,2,\dots) \quad (\text{I.11})$$

$$\int_0^1 k^{2n} K'(k) dk = \binom{2n}{n}^2 \frac{\pi^2}{4^{2n+1}}, \quad (n=0,1,2,\dots). \quad (\text{I.12})$$

Appendix II

In the treatment of the plane problem we meet several integrals of the form

$$K_n^{(m)} = \frac{4}{\pi^2} \int_0^2 \frac{u^{2m}}{(r^2 + u^2)^{n-1/2}} K'\left(\frac{u}{2}\right) du. \quad (\text{II.1})$$

All these integrals can be reduced to four basic integrals, $K_0^{(0)}$, $K_1^{(0)}$ and the integrals $E_0^{(0)}$, $E_1^{(0)}$, similar to $K_0^{(0)}$, $K_1^{(0)}$, where

$$E_n^{(m)} = \frac{4}{\pi^2} \int_0^2 \frac{u^{2m}}{(r^2 + u^2)^{n-1/2}} E'\left(\frac{u}{2}\right) du, \quad (\text{II.2})$$

and $E'\left(\frac{u}{2}\right)$ is a complete elliptic integral of the second kind (see [6] p. 55). These four integrals have to be evaluated for various values of r so that together with the following recurrence formulae all integrals of the type (II.1) or (II.2) can be evaluated. The four basic integrals have been evaluated by numerical integrations. The results are tabulated in Table I.

The recurrence formulae for the integrals can be divided into three groups. First are given the formulae with which to calculate $K_0^{(m)}$, $E_0^{(m)}$, $K_1^{(m)}$ and $E_1^{(m)}$ for $m \geq 1$. The second group gives the formulae for $K_n^{(0)}$ and $E_n^{(0)}$ for any n , and finally come the formulae for $K_n^{(m)}$ and $E_n^{(m)}$ for any n and $m \geq 1$.

These groups are obtained partly by integrations by parts and partly by elementary transformation and the use of [6] p. 78 :

$$(2m+1)K_0^{(m)} = r^2 K_0^{(m-1)} + 8mE_0^{(m-1)} - r^4 K_1^{(m-1)} - 4r^2 E_1^{(m-1)}, \quad (\text{II.3})$$

$$(2m+1)(2m+3)E_0^{(m)} = r^2 K_0^{(m-1)} + [(2m+1)r^2 + 16m(m+1)]E_0^{(m-1)} -$$

$$-r^4 K_1^{m-1} - [(2m+1)r^2 + 8(m+1)]r^2 E_1^{(m-1)}, \quad (\text{II.4})$$

$$K_1^{(m)} = K_0^{(m-1)} - r^2 K_1^{(m-1)}, \quad (\text{II.5})$$

$$E_1^{(m)} = E_0^{(m-1)} - r^2 E_1^{(m-1)}, \quad (\text{II.6})$$

($m=1,2,3,\dots$)

$$(2n-3)r^4(r^2+4)K_n^{(0)} = 4r^2[(n-2)r^2+4n-9]K_{n-1}^{(0)} - 8(n-3)r^2E_{n-1}^{(0)} - \\ - [(2n-5)r^2+8(n-3)]K_{n-2}^{(0)} + 4(2n-7)E_{n-2}^{(0)}, \quad (\text{II.7})$$

$$(2n-3)r^2(r^2+4)E_n^{(0)} = r^2K_{n-1}^{(0)} + 2[(2n-5)r^2+4(n-2)]E_{n-1}^{(0)} - \\ - K_{n-2}^{(0)} - (2n-7)E_{n-2}^{(0)}, \quad (\text{II.8})$$

$$(2n-3)r^2(r^2+4)K_n^{(m)} = [(2n-2m-3)r^2+8(n-m-2)]K_{n-1}^{(m)} - \\ - 4(2n-2m-5)E_{n-1}^{(m)} + 4(2m-1)r^2E_{n-1}^{(m-1)}, \quad (\text{II.9})$$

$$(2n-3)(r^2+4)E_n^{(m)} = K_{n-1}^{(m)} + (2n-2m-5)E_{n-1}^{(m)} + 4(2m-1)E_{n-1}^{(m-1)}. \quad (\text{II.10})$$

($m=1,2,3,\dots$)

Appendix III

In the evaluation of the striped volume in Fig. 5 we have to distinguish between the case $1 < |u| < 3$ and $|u| \leq 1$.

In the first case we consider $1 \leq u \leq 3$, but the same holds also for $-3 \leq u \leq -1$. Now the area is that of the left-hand area in Fig. 5. Making a section $\xi = \text{const.}$ ($\xi < \arccos(u-2)$) the shape of the section is similar to that in Fig. 1 with the difference that the curve now reaches the coordinate axes at $\arccos(u-1-\cos\xi)$. The double area is therefore readily given by (I.4)

$$dF = 2 du K' \left(\frac{u - \cos \xi}{2} \right), \quad (\text{III.1})$$

and the double volume

$$dV = 2 du \int_0^{\arccos(u-2)} K' \left(\frac{u - \cos \xi}{2} \right) d\xi, \quad (\text{III.2})$$

from which $\frac{dV}{du}$ is found. The value of $\frac{1}{2} \frac{dV}{du}$ is tabulated in Table II. The

calculation of the integral has been performed numerically after the transformation

$$\frac{1}{2} \frac{dV}{du} = \int_0^{\arccos(u-2)} K' \left(\frac{u - \cos \xi}{2} \right) d\xi = \int_{u-1}^2 \frac{K' \left(\frac{v}{2} \right) dv}{\sqrt{1 - (u-v)^2}}. \quad (\text{III.3})$$

In the second case $-1 < u < 1$ only the case $0 \leq u \leq 1$ need be considered, just as before. The shape of the section $\xi = \text{const.}$ is now that of Fig. 6. The double area is accordingly given by (III. 1) in the case *b*) of Fig. 6. In the case *a*) of Fig. 6 similarly

$$dF = 2 du K' \left(\frac{\cos \xi - u}{2} \right), \quad (\text{III.4})$$

i. e. in any case

$$dF = 2 du K' \left(\frac{|u - \cos \xi|}{2} \right). \quad (\text{III.5})$$

$\frac{1}{2} \frac{dV}{du}$ is in this case

$$\frac{1}{2} \frac{dV}{du} = \int_{u-1}^{u+1} \frac{K' \left(\frac{v}{2} \right) dv}{\sqrt{1 - (u-v)^2}}, \quad (\text{III.6})$$

the value of which is practically constant for values $0 < u < 1$ and equals 8,843 (in average).

In a manner similar to that with which we proved (I. 6) we obtain the value of the following double integrals :

$$\int_0^1 du \int_{u-1}^{u+1} \frac{K' \left(\frac{v}{2} \right) dv}{\sqrt{1 - (u-v)^2}} + \int_0^3 du \int_{u-1}^2 \frac{K' \left(\frac{v}{2} \right) dv}{\sqrt{1 - (u-v)^2}} = \frac{\pi^3}{2}. \quad (\text{III.7})$$

REFERENCES

1. T. A. Hoffmann, Acta Phys. Hung., **2**, 97, 1952.
2. T. A. Hoffmann and A. Kónya Acta Phys. Hung. **1**, 5, 1951.
3. T. A. Hoffmann, Acta Phys. Hung., **1**, 175, 1951.

* This integral can also easily be obtained by changing the order of integration.

4. *D. E. Rutherford*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **62A**, 229, 1947.
5. *W. Gröbner und N. Hofreiter*, Integraltafel I., Wien, 1949.
6. *Jahnke—Emde*, Tables of Higher Functions, 4th ed., Leipzig, 1948.
7. *F. Seitz*, The Modern Theory of Solids, New-York, 1940, p. 624.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.
IV. УПОРЯДОЧНЫЕ БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ ТИПА А—Б В ПЛОСКОСТИ
И ПРОСТРАНСТВЕ

Т. А. Гоффман

РЕЗЮМЕ

С математическим методом подобным методу примененному в предыдущей статье можно рассчитать упорядоченную систему А—В в плоскости для случая простой квадратной решетки и в пространстве для случая простой кубической решетки. Стабильность структуры в отношении диссоциации может рассматриваться в серии цепь — плоскость — пространство и из этого можно сделать выводы в отношении встречаемости кристаллов в соответствующих измерениях. Предметом исследования является структура исчезающих и неисчезающих интервалах покрытия.

ERZEUGUNG PHOTOGRAPHISCHER BILDER AUF SELEN DURCH KRISTALLISATION UNTER DER EINWIRKUNG DES LICHTES

Von
P. SELÉNYI

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Eingegangen : 15. III. 1952.)

Die Kristallisation des glasigen Selenen wird durch Beleuchtung befördert. Verfasser hat diese Lichtwirkung unabhängig von früheren Beobachtungen [1], [2] im Jahre 1941 an Selen-Gleichrichterscheiben erkannt und zur Erzeugung bzw. zur Reproduktion von Bildern auf Selen entwickelt. Es werden bei ca. 100 °C und entsprechend starker Projektionslichtstärke tadellose Kristallisationsbilder (s. Abb. 1/b) erhalten, falls man die Selenoberfläche vorher (z. B. durch Polieren mit Seidenpapier) ganz fein und gleichmässig zerkratzt. — Die bei der zweiten Wärmebehandlung der Gleichrichterscheiben (bei ung. 210 °C) eintretende Struktur- und Farbänderung der Oberfläche des Selenüberzuges ist — wie vom Verfasser erkannt — ebenfalls lichtempfindlich, und diese Wirkung lässt sich ebenfalls zur Bilderzeugung auf Selen nutzbar machen (s. Abb. 5 und 6).

Einleitung. Mit der Herstellung und Untersuchung von Selengleichrichtern beschäftigt, fand Verfasser — sozusagen als Nebenprodukt — noch im Sommer 1941 zwei verschiedene Verfahren, um auf Selen durch Lichtwirkung photographische Bilder zu erzeugen und berichtete darüber in einer kurzen Notiz in der Zeitschrift *Nature* (London) **161**, 522, 1948. Die hier folgende ausführliche Mitteilung wurde vor vielen Jahren niedergeschrieben und stimmt im wesentlichen mit der in der populär-wissenschaftlichen Zeitschrift »Természettudomány« (Naturwissenschaft) Bd. 2. August 1947 unter dem Titel „Photographie auf Selen« in ungarischer Sprache veröffentlichten Arbeit überein. Im folgenden sollen diese zwei Verfahren der »Selenographie« und der Weg, der zu ihnen führte, beschrieben werden.

1. *Das erste Verfahren* ist die Bildererzeugung auf glasigem, amorphem Selen. Selen wird in einem Schmelztiegel geschmolzen und mittels eines Glasstäbchens auf eine Metallplatte, zum Beispiel auf eine im erforderlichen Masse vorgewärmte eiserne Scheibe von etwa 4–5 cm Durchmesser und zirka 1 mm Stärke in einer einige Zehntelmillimeter starken Schicht, aufgetragen. An der freien Luft kühlt sich die Scheibe rasch ab, und das Selen erstarrt auf ihr in seiner glasigen, amorphen Modifikation. Seine Farbe ist tiefschwarz, und die Oberfläche bildet einen optisch sozusagen vollkommenen Spiegel. Das hier beschriebene Verfahren bildet übrigens den ersten Schritt der Gleichrichterfabrikation; die mit glasigem Selen überzogenen Scheiben eignen sich jedoch auch für die Erzeugung von Lichtbildern auf ihnen. Zu diesem Zweck wird die Scheibe auf eine grössere vorher auf eine Temperatur von 90–100 C° erwärmte Metallplatte gelegt, und das zu reproduzierende, zweckmässig dia-

positive Bild wird mit der erforderlichen Belichtungsstärke (z. B. mittels eines kleinen Projektionsapparates, der zur Projektion von farbigen Filmen verwendeten Art) auf die Selenoberfläche projiziert. Zur richtigen Zeit, nach Ablauf von etwa 1—3 Minuten, hebt man die Scheibe von der warmen Heizplatte ab, und auf ihr findet man ein, — fachmännisch ausgedrückt — etwas »schwaches«, aber richtig abgestuftes, ebenfalls positives Bild, das auf ihr unter der Einwirkung der Belichtung entstanden ist, und dort ohne jede weitere Behandlung fixiert bleibt.



Abb. 1. Bilderzeugung auf glasigem Selen.
a) die Originalphotographie, b) ihre Reproduktion auf Selen.

Die beiliegende Abbildung 1 veranschaulicht das Resultat des Verfahrens 1/a ist das ursprüngliche Lichtbild, 1/b die auf dem Selen entstandene Reproduktion desselben, das »Selenogramm«. (Genauer gesagt, es war nicht das *Glasbild* 1/a, sondern die auf einem *Film* hergestellte, ebenfalls positive Kopie desselben, die auf das Selen projiziert wurde; die Lochungen des Films sind am rechten Rand des Selenogramms erkennbar.) Das Bild 1/b ist eine ohne jedes Retuschieren hergestellte, möglichst »harte« photographische Reproduktion der auf dem Selen entstandenen Bilder; das gleiche gilt auch für die übrigen Bilder.

Die Erklärung dieses überraschenden Vorgangs ist sehr einfach. Der Überzug der Scheibe besteht, wie gesagt, aus glasigem Selen. Wird dasselbe unter normalen Umständen auf eine Temperatur von zirka 130 C° erhitzt, so verwandelt es sich langsam in kristallines Selen. Die Kristallisation des glasigen Selens ist mit einer erheblichen Volumverminderung und einer starken Wärmeentwicklung verknüpft. Nach *R. Marc* [1] kann die Kristallisation möglicherweise bereits bei einer Temperatur von 100 C° in Gang kommen, und die freigewordene Wärmemenge kann, falls es sich um eine grössere Menge von Selen handelt, das Selen gegebenenfalls sogar bis zu seinem Schmelzpunkt, das heisst bis zu einer Temperatur von 210—220 C°, erhitzen. Auf dem Selen von spiegelglatter

Oberfläche aber setzt sich die Kristallisation schwerer und nur bei einer höheren Temperatur mit der nötigen Geschwindigkeit in Gang. Hiervon wird weiter unten noch die Rede sein.

Die Kristallisation beginnt an der Oberfläche; die Oberfläche hört auf spiegelnd zu sein, sie wird zuerst fein rauh, daher das Licht streuend reflektierend, und hernach wird dieselbe immer gröber kristallin, und gleichzeitig ändert sich auch ihre Farbe von schwarz auf grau. Die Entstehung des Lichtbildes während des obenbeschriebenen Vorganges beruht nun darauf, dass das Licht, die Beleuchtung, die Kristallisation des Selen befördert, beschleunigt, und dieser Effekt steigert sich mit der Stärke der Beleuchtung. Wird daher auf das Selen ein positives Bild projiziert, so geht die Kristallisation auf den helleren Teilen des Bildes rascher vor sich, und da — wie erwähnt — gleichzeitig mit der Kristallisation auch die Farbe des Selen heller wird, ist es verständlich, dass das entstandene Bild ebenfalls positiv ist. An und für sich ist übrigens, wie ich nachher erfuhr, diese Wirkung des Lichtes längst bekannt. In seinem Buche »Das Selen« schreibt *Ch. Ries*: »Nach *Saunders* geht die Kristallisation unter der Einwirkung von Licht viel rascher vor sich als im Dunkeln.« Weder die Arbeit von *Saunders* [2] noch den Artikel *Bildwell's* [3], der die noch älteren diesbezüglichen Beobachtungen des letzteren enthält, war ich imstande mir im Original zu beschaffen, und daher weiss ich auch nicht, in welcher Form die Genannten diesen Effekt beobachtet haben. So viel erscheint aber sicher, dass ihre Beobachtungen weder eine Fortsetzung noch einen Fortsetzer fanden.

Hinsichtlich dieser Wirkung des Lichtes kann ich die folgenden approximativen quantitativen Angaben mitteilen. Bei einer Beleuchtung von zirka 200 Lux lässt sich die Wirkung gut beobachten, bei einer solchen von 50 Lux hingegen zeigt sich dieselbe nicht mehr. Wird andererseits die Beleuchtung stark — bis zu einer Grössenordnung von 1000 Lux — gesteigert, so zeigt sich bereits bei 90—95 C° eine solche Kristallisationsgeschwindigkeit wie im Dunkeln bei ungefähr 130 C°. Die Beleuchtung setzt daher die zur Kristallisation erforderliche Temperatur herab, oder, mit anderen Worten, *die Beleuchtung hat dieselbe Wirkung wie die Steigerung der Temperatur*. Es ist erwähnenswert, dass *Marc* in seiner genannten Arbeit auch die sogenannte innere Lichtwirkung des Selen, d. h. die durch das Licht erzeugte Änderung seines Widerstandes auf diese Weise erklärt¹; auf dieselbe Weise lässt sich auch die im zweiten Teil unserer vorliegenden Arbeit zu erwähnende neu entdeckte Wirkung des Lichtes auf die Umwandlung des »kristallinen« Selen, und wahrscheinlich auch die andere Eigenschaften (die Löslichkeit, Viskosität, usw.) des Selen beeinflussenden Licht-

¹ Nach *Marc* und auch nach anderen Verfassern ist die kristalline stromleitende Modifikation des Selen (das sogenannte B-Selen) auch selbst ein Gemisch einer leitenden und einer nicht-leitenden Modifikation; die obige Feststellung ist daher so zu verstehen, dass durch die Beleuchtung das Gleichgewicht zwischen den beiden zu Gunsten der leitenden Modifikation verschoben wird.

wirkungen interpretieren. Mittels einiger rein qualitativer Versuche habe ich auch nachgewiesen, dass nur die von dem Selen *absorbierten* Strahlen, namentlich die sich von ultraviolett bis rot erstreckenden Farben eine Wirkung auf die Kristallisation ausüben, während das infrarote Licht, das vom Selen gut durchgelassen wird, wirkungslos ist. Wenn man diese Tatsache mit der obigen Regel vergleicht, kann man auch sagen, dass es hinsichtlich des Vorganges der Kristallisation gleichgültig ist, ob die notwendige Energie dem Selen unmittelbar in der Form von Wärmeenergie oder in der Form von absorbierter Lichtenergie zugeführt wird.

Auf das Verfahren zur Bildererzeugung zurückkehrend, müssen wir die obige Beschreibung desselben noch mit einer wesentlichen Angabe ergänzen. Es ist allgemein bekannt, dass die Kristallisation der glasartigen Substanzen ein sehr unberechenbarer Vorgang ist. Auch auf unseren mit Selen überzogenen Scheiben beginnt die Kristallisation stets an einzelnen alleinstehenden Stellen, und geht durchaus nicht gleichförmig auf der ganzen Oberfläche vor sich. Mehr als dies: je gleichförmiger die Oberfläche ursprünglich war — und der Selenüberzug ist ja wie erwähnt ein sozusagen vollkommener Spiegel — desto schwerer und bei desto höherer Temperatur setzt sich auf derselben die Kristallisation in Gang, und wenn auch die Wirkung des Lichtes in der Form scharfer und gut erkennbarer Schattenbilder leicht nachgewiesen werden kann, so können fehlerlose Bilder auf ihr nicht erhalten werden. Es gelang mir aber, diese Schwierigkeit mit Hilfe eines überaus einfachen Kunstgriffes in vollem Masse zu beseitigen, nämlich dadurch, dass ich die Selenoberfläche mit einem weichen Stoff, z. B. mit Seidenpapier abrieb und sie auf diese Weise sehr fein und ganz gleichförmig zerkratzte, aufraute. Diese Ritze, diese Verletzungen der Oberfläche wirken als ebensoviele »Fehlerstellen«; sie sichern dass die Kristallisation auf der Oberfläche am leichtesten und bei der möglichst niedrigsten Temperatur einsetzt und gleichmässig abläuft, so dass eine solche gleichförmig aufgeraute Oberfläche hinsichtlich der Kristallisation als »Normaloberfläche« betrachtet werden kann.

Die Abbildungen 2 und 3 veranschaulichen das oben Dargelegte. Die erstere wurde so hergestellt, dass ich die Oberfläche des glasigen Selenüberzuges aus einer Entfernung von zirka 20 cm mittels einer Glühlampe von 100 Watt beleuchtete und unmittelbar über der Oberfläche ein Metallstäbchen — als Schattenwerfer — anbrachte, und die Scheibe eine halbe Stunde lang auf einer Temperatur von 90–105 C° hielt. Die Wirkung des Lichtes und gleichzeitig auch der launenhafte Charakter der Kristallisation lässt sich auf dem Bild gut erkennen: der beschattete Streifen (auf der rechten Hälfte der Scheibe) blieb im grossen und ganzen glasig, glatt und schwarz; rechts und links von ihm wurden die belichteten Oberflächenteile kristallin, doch ist die ganze Oberfläche voll grösserer oder kleinerer Unregelmässigkeiten. Es ist beachtenswert, dass ringsum, besonders auf dem oberen Teile des Scheibenrandes, den ich während

der Behandlung zufällig mehrfach betastete, das Selen fast gleichförmig kristallin wurde, jedoch in solcher Weise, dass auf demselben auch die Fingerabdrücke ihre Spuren hinterliessen. Die Bedeutung dieses Umstandes — das heisst des Umstandes, dass die kleinste Verletzung oder Verunreinigung der Oberfläche die Kristallisation in entscheidender Weise befördert — habe ich damals noch nicht erkannt.

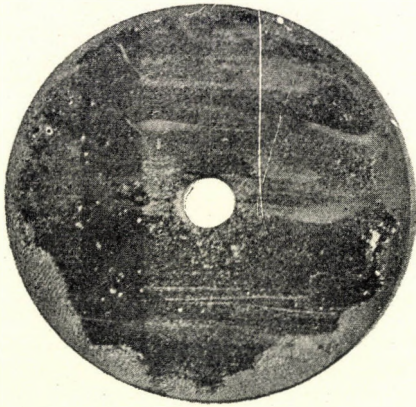


Abb. 2. Kristallisationsschattenbild auf glasigem Selen ($\frac{1}{2}$ Stunde, $95-105^{\circ}\text{C}$).

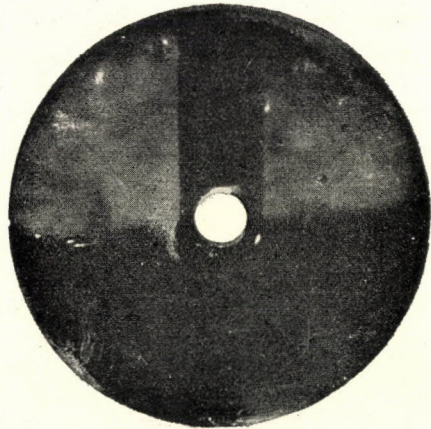


Abb. 3. Kristallisationsschattenbild auf glasigem Selenüberzug, dessen obere Hälfte mit einem mit CCl_4 getränkten Lappen überstrichen wurde (5 Min., $85-92^{\circ}\text{C}$).

Auf die gleiche Weise wurde auch die Abbildung 3 hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, dass ich die obere Hälfte des Selenüberzuges vorher sehr fein zerkratzte. Wie der Vergleich zeigt, ist das Ergebnis überraschend: bei einer Temperatur von $85-92^{\circ}\text{C}$ bildete sich in nicht mehr als 5 Minuten ein vollkommenes Kristallisationsbild aus, u. zw. auf solche Weise, dass die untere, unverletzte Hälfte der Scheibe unverändert (glasig) blieb, auf der zerkratzten Hälfte derselben hingegen der beschattete Teil gerade nur erkennbar, der belichtete Teil hingegen kräftig, aber samtartig fein und gleichförmig kristallin geworden ist, und von den Unregelmässigkeiten der Abb. 2 keine Spur mehr zu sehen ist.

Zu dem Gesagten muss noch das Folgende hinzugefügt werden. Es ist aus der Literatur bekannt, dass verschiedene organische Flüssigkeiten die Modifikationsänderungen des Selens befördern. An diesen Effekt denkend, versuchte ich eine gleichförmige Kristallisation dadurch zu erzielen, dass ich den Selenüberzug mittels eines mit irgendeiner organischen Flüssigkeit, z. B. im obigen Falle mit Kohlenstofftetrachlorid durchfeuchteten Leinentuches abwischte. Ich fand, dass der Effekt auch bei Verwendung der verschiedensten Flüssigkeiten der

gleiche blieb, und so kam ich auf den Gedanken, dass der Effekt nicht durch die Flüssigkeit, sondern durch die Verletzung der Oberfläche verursacht wird, und dass ein trockenes Abreiben dasselbe Ergebnis bewirkt.

Es muss noch besonders die Wirkung des *Wassers* erwähnt werden. Bereits *Marc* erwähnt, dass die Kristallisation des glasigen Selen schon durch ein blosses Anhauchen in Gang gesetzt werden kann, und ich habe auch selbst gefunden, dass ein Eintauchen für eine kurze Zeit in Wasser dieselbe Wirkung hat wie ein Abwischen mit einem nassen Tuch: der eingetauchte Teil wird bei einer Temperatur von 90—100 C° vollkommen kristallin, während der trockene Teil unverändert bleibt. Die auffallende Wirkung des Abwischens mit einem nassen Tuch ist aus der Abb. 4 schön ersichtlich, und mit dem blossen Eintauchen wurde ein ähnliches Ergebnis erhalten. Auf dem Kristallisationsbild der eingetauchten Scheibe war jedoch die Grenze des eingetauchten Teiles, ferner auch die Richtung des Ablaufens des Wassers erkennbar; es kann dabei vorausgesetzt werden, dass die Wirkung auch hier nicht von der Behandlung mit Wasser stammt, sondern davon, dass die im Wasser schwebenden feinen Teilchen oder möglicherweise die in ihm gelösten Stoffe sich beim Eintrocknen auf die Oberfläche des Selen absetzen und die Gleichförmigkeit der letzteren aufheben. In guter Übereinstimmung hiermit steht auch die Beobachtung, dass wenn man den obigen Versuch: — das Hervorbringen eines Schattenbildes auf der zur Hälfte zerkratzten Scheibe — nicht an der freien Luft, sondern in einem Wasserbad von 80—90 C° Temperatur ausführt, das Ergebnis dasselbe ist, wie das auf der Abb. 3 sichtbare, d. h. dass die unverletzte Oberfläche — trotzdem sie im Wasser war — unverändert glasig bleibt, während auf dem zerkratzten Teil die Lichtwirkung — d. h. das Schattenbild — sich schön zeigt.

Die Kristallisation kann jedoch nicht nur gefördert, sondern auch behindert werden. Da die Kristallisation die Beweglichkeit der Oberflächenmoleküle zur Voraussetzung hat, und da während der Kristallisation die ebene Oberfläche rau, gefurcht wird — womit sich auch ihr Flächeninhalt vergrössert — versuchte ich den ganzen Vorgang dadurch zu erschweren, dass ich den »Selen Spiegel« mit einem an demselben gut haftenden Lack (Zellonlack) überzog. Die erwartete Wirkung stellte sich auch tatsächlich ein. Ein solcher lackierter, glasiger Selenüberzug konnte nahezu bis zum Schmelzpunkt erwärmt werden, ohne dass sich auf ihm die Kristallisation in Gang gesetzt hätte. Hiermit war ich jedoch bereits auf ein mir fremdes Gebiet gelangt, und daher kann ich es nicht beurteilen, inwieweit die hier aufgeworfenen Gesichtspunkte und die hier mitgeteilten Beobachtungen beim Studium der Kristallisation zur Geltung gebracht und verwendet werden können.

Der Vorgang der Lichtbildererzeugung selbst — sowie er sich auf einer solchen aufgerauhten Selenoberfläche abspielt — kann jedoch jetzt bereits genauer und ausführlicher beschrieben werden. Da die aufgerauhte Fläche das

Licht in alle Richtungen zerstreut, ist auf derselben — genau so wie auf der Mattscheibe eines photographischen Apparates — das auf sie *projizierte Bild* natürlich gut sichtbar. Sobald sich aber die Scheibe zu erwärmen beginnt, verblasst das Bild nach und nach, es verschwindet fast vollständig und erscheint sodann von neuem, diesmal bereits als ein auf das Selen *kristallisiertes Bild* und entwickelt sich auf ihm. Die Erklärung hierfür besteht darin, dass es einen Temperaturbereich gibt, etwa um 70 C° herum, in dem das Selen bereits weich

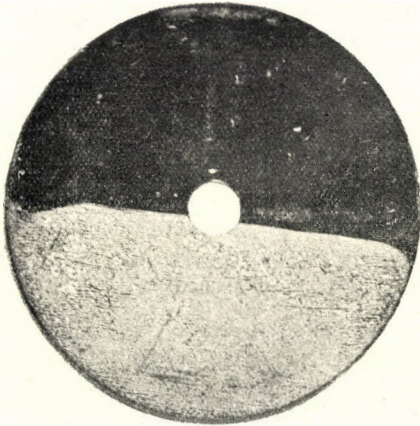


Abb. 4. Kristallisation eines glasigen Selenüberzuges, dessen untere Hälfte mit einem mit Wasser getränkten Lappen überstrichen wurde (einige Minuten, ca. 105 °C).

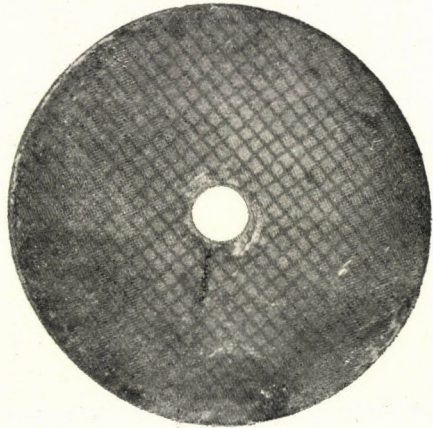


Abb. 5. Schattenbild eines Drahtsiebes auf kristallischem (warmgepresstem) Selen (175 °C).

zu werden anfängt, die Geschwindigkeit der Kristallisation jedoch noch verschwindend gering ist. Infolgedessen vernarben die Ritze in diesem Temperaturintervall beinahe vollständig, die Oberfläche wird wieder fast vollständig spiegelnd, und daher ist das auf dieselbe projizierte Bild auf ihr nicht sichtbar. Sobald sich sodann die Temperatur steigert, kommt die Kristallisation in Gang, u. zw. umso schneller, je stärker der betreffende Flächenteil belichtet ist, und so ist im Falle genügend starker Projektion das bleibende reproduzierte Bild in 1—2 Minuten fertig. Infolge der Art und Weise seines Entstehens erinnert ein solches »Selenogramm« an die Daguerrotypen, an auf einer gewöhnlichen photographischen Platte stark überexponierte (solarisierte) Bilder, oder an die auf schwarzen Eisenblechplatten gefertigten, allgemein bekannten Schnellphotographien. Die Bilder sind weich, ihre Schattierungen erstrecken sich aber nur bis zur grauen, nicht aber bis zur weissen Farbe und sind in schräg einfallender starker Beleuchtung, d. h. in zerstreutem Licht am besten sichtbar; hält man sie hingegen so, dass das von ihnen *regelmässig* reflektierte Licht in das Auge des Beschauers fällt, so schlägt das Bild

in sein Gegenteil, d. h. das positive Bild in ein negatives um. Die richtige Belichtungszeit spielt hier eine entscheidende Rolle. Wie bereits mehrmals erwähnt, entwickeln sich die Bilder nach und nach infolge der zunehmenden Kristallisation der Oberfläche. Infolgedessen muss die Scheibe im richtigen Augenblick von der heissen Grundplatte abgenommen werden, da sonst die Kristallisation weiter fortschreitet, das Bild nach und nach verschwindet, und die Selenoberfläche zuerst gleichförmig grau, sodann immer gröber kristallin und infolge der starken Volumverminderung schollig, zerklüftet wird. Demgegenüber ist es erwähnenswert, dass auf dem richtig exponierten Bilde die von der schwarzen zur grauen Farbe führenden Übergänge eine schwach *bläuliche* Nüancierung aufweisen, zum Zeichen dessen, dass hier die Rauheit der Oberfläche die Grössenordnung der Lichtwellenlänge um nicht vieles übersteigt.

2. Das zweite Verfahren ist *die Erzeugung von Bildern auf warm gepresstem kristallinem Selen*. Zum besseren Verständnis des Nachfolgenden muss vorausgeschickt werden, dass man im Laufe der Gleichrichterfabrikation den ursprünglich glasigen Selenüberzug der Scheiben zwei Wärmebehandlungen zu unterziehen pflegt, u. zw. wird derselbe mittels der ersten, bei einer Temperatur von etwa 100 C° vorgenommenen Wärmebehandlung in seine kristalline, aber noch nicht stromleitende Modifikation (in die sogenannte A-Modifikation), und sodann mittels einer zweiten, bei einer Temperatur von zirka 210 C° erfolgenden Wärmebehandlung in seine kristalline und leitende Modifikation (die sogenannte B-Modifikation) übergeführt. Es wurde bereits erwähnt, dass der erste Vorgang, die Kristallisation des glasigen Selens, mit einer erheblichen Volumverminderung einhergeht. Um das in Verbindung hiermit eintretende Runzeln der Oberfläche zu verhindern, pflegt man die erste Wärmebehandlung so auszuführen, dass man je zwei Scheiben mit ihrem Selenüberzug gegeneinander gewendet, zwischen dieselben je eine Glimmerplatte einlegt, und auf die aus solchen Paaren aufgebaute Säule während der Wärmebehandlung einen erheblichen, 30–80 kg/cm² betragenden Druck ausübt. Auf diese Weise erhält man einen an der Metallscheibe gut haftenden, aus kristallinem, grauem Selen bestehenden Überzug von zirka 1/10 mm Stärke, dessen Oberfläche glatt, aber optisch bei weitem kein vollkommener Spiegel ist, während seine Farbe dunkel, aber nicht tiefschwarz ist. Im Laufe der zweiten Wärmebehandlung erwirbt dieser Selenüberzug einerseits eine elektrische Leitfähigkeit, andererseits erleidet er eine gründliche Oberflächenänderung: seine Spiegelungsfähigkeit verliert er vollkommen und wird sehr fein rau, von zarter hellgrauer Farbe. Unseren Erfahrungen gemäss wird nun diese Oberflächenänderung durch die Beleuchtung ebenfalls gefördert. Diese Wirkung des Lichtes, die ich in der Literatur nirgends erwähnt fand, ist sehr erheblich: unter starker Beleuchtung beginnt das »Grauwerden« bereits bei einer Temperatur von 160–170 C°, während es im Dunkeln erst bei 190 C° eintritt. Dies wird durch die Abb. 5 gut veranschaulicht. Abb. 5 wurde so hergestellt, dass das Schattenbild eines oberhalb der Scheibe angeordneten Draht-

netzes mit starker Beleuchtung auf das Selen projiziert, und die Scheibe einige Minuten lang auf einer Temperatur von 175 C° gehalten wurde. Da der Effekt mit der Stärke der Beleuchtung zunimmt, können mit seiner Hilfe nicht nur Schattenbilder, sondern auch Abstufungen aufweisende Bilder auf der Oberfläche des »kristallinen« Selen reproduziert werden; doch war die kleine Anzahl von Bildern, die ich auf diese Weise herstellte, bei weitem nicht so gut wie jene, die ich auf dem glasigen Selen erhielt, und sich mit ihrer weiteren Vervollkommnung zu beschäftigen schien nicht der Mühe wert.

Hinsichtlich der Natur dieser Lichtwirkung habe ich in der erwähnten ungarischen Veröffentlichung die folgende Erklärung mitgeteilt:

Im Laufe der in warmem Zustande erfolgten Pressung wandelt sich der Selenüberzug in seiner Gänze in sogenanntes graues Selen um und nimmt eine kristalline Struktur an. Seine oberste Schicht wird jedoch durch den auf sie aufgepressten optisch glatten Glimmer hieran verhindert — in ähnlicher Weise wie dies von dem Lacküberzug bewirkt wird — infolgedessen befindet sich diese oberste Schicht etwa in einem zwischen der glasigen und der kristallinen Struktur liegenden Zustand. Seine Kristalle — wenn von solchen überhaupt gesprochen werden kann — besitzen eine höchstens submikroskopische Grösse, und da diese Oberflächenschicht jene Eigenschaft des glasigen Selen, zufolge deren es bei einer Temperatur von etwa 70 C° weich wird, bereits verloren hat, muss sie bis nahezu an den Schmelzpunkt erwärmt werden, damit ihre Moleküle die erforderliche Beweglichkeit erlangen, und damit sie eine kristalline Struktur aufzunehmen imstande ist. Dies wird durch die bei einer Temperatur von zirka 210 C° erfolgenden Wärmebehandlung hervorgerufen. Diese verursacht das »Grauwerden« der Oberfläche; und die Wirkung des Lichtes ist hier auch dieselbe, wie die einer Temperaturerhöhung, d. h. sie zeigt sich in der Beschleunigung und Erleichterung des Vorganges. Gewisse Beobachtungen weisen aber darauf hin, dass die Erklärung vielleicht doch keine vollständige ist, und dass wir es hier doch teilweise auch mit einem photochemischen Effekt (mit der Oberflächenoxydation des Selen) zu tun haben, und dass in demselben auch der Wasserdampfgehalt der umgebenden Luft eine erhebliche Rolle spielt. Dies zu entscheiden, ist die Aufgabe weiterer eingehender Untersuchungen.

Zum Schluss möchte ich noch mit Hinweis auf Abb. 6 erwähnen, dass meine Beschäftigung mit diesem Gegenstand durch eine Beobachtung meiner verstorbenen Mitarbeiterin, Frau *Livia Hollós* angeregt wurde. Die zweite Wärmebehandlung wurde von uns damals zwecks besserer Beobachtbarkeit in einem mit einer Nickelinband-Heizwicklung versehenen Glasrohrfen von ca 80 cm Länge ausgeführt. Oberhalb des Rohres, ungefähr in der Mitte, hing eine mit einem Blechschirm versehene elektrische Glühlampe, die wir von Zeit zu Zeit anzündeten. Es kam vor, dass auf irgend einer der Scheiben ein der Abb. 6 ähnliches, aber viel schwächeres und verwascheneres Schattenbild der Heizwicklung erschien; etwa zur gleichen Zeit teilte mir Frau *Livia Hollós*

auch ihre Beobachtung mit, laut der im Laufe der Behandlung die in der Nähe der Mitte der Röhre befindlichen Scheiben eine hellere Farbe annahmen als die an den beiden Enden der Röhre befindlichen. Es war naheliegend, die gemeinsame Ursache dieser beiden Erscheinungen in der oberhalb des Ofens hängenden Lampe zu suchen. Zwecks Kontrolle nahm ich den Lampenschirm, der die Beleuchtung zu einer zerstreuten machte, ab, und indem ich die Spirale der Glühlampe rechtwinklig auf die Achse der Glasröhre stellte, warf ich einen scharfen Schatten der Heizwicklung auf die unter derselben liegenden Scheibe. Das Ergebnis — das während der Wärmebehandlung der Scheibe erhaltene Lichtbild — zeigt die Abb. 6. Der weitere Gang der Untersuchung ergab sich

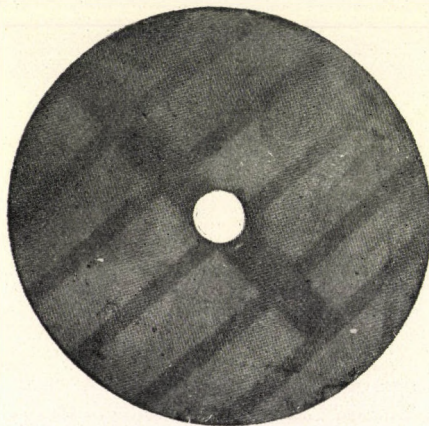


Abb. 6. Schattenbild der Heizspirale des Temperierofens, erhalten bei der zweiten Wärmebehandlung, bei ungefähr 210 °C.

dann von selbst; trotzdem ist es vielleicht der Erwähnung wert, dass zu dem entscheidenden Schritt — zur Erkenntnis der Bedingung einer gleichförmigen Kristallisation — wiederum die zwei besten Helfer des Forschers: der Zufall und der Irrtum führten.

Nachträgliche Bemerkung. Die hier sichtbaren Bilder bleiben infolge der wiederholten Reproduktion — hinsichtlich ihrer Qualität — wesentlich hinter den Originalen zurück. Besonders gilt dies für die Abbildungen 1/b und 2.

LITERATUR

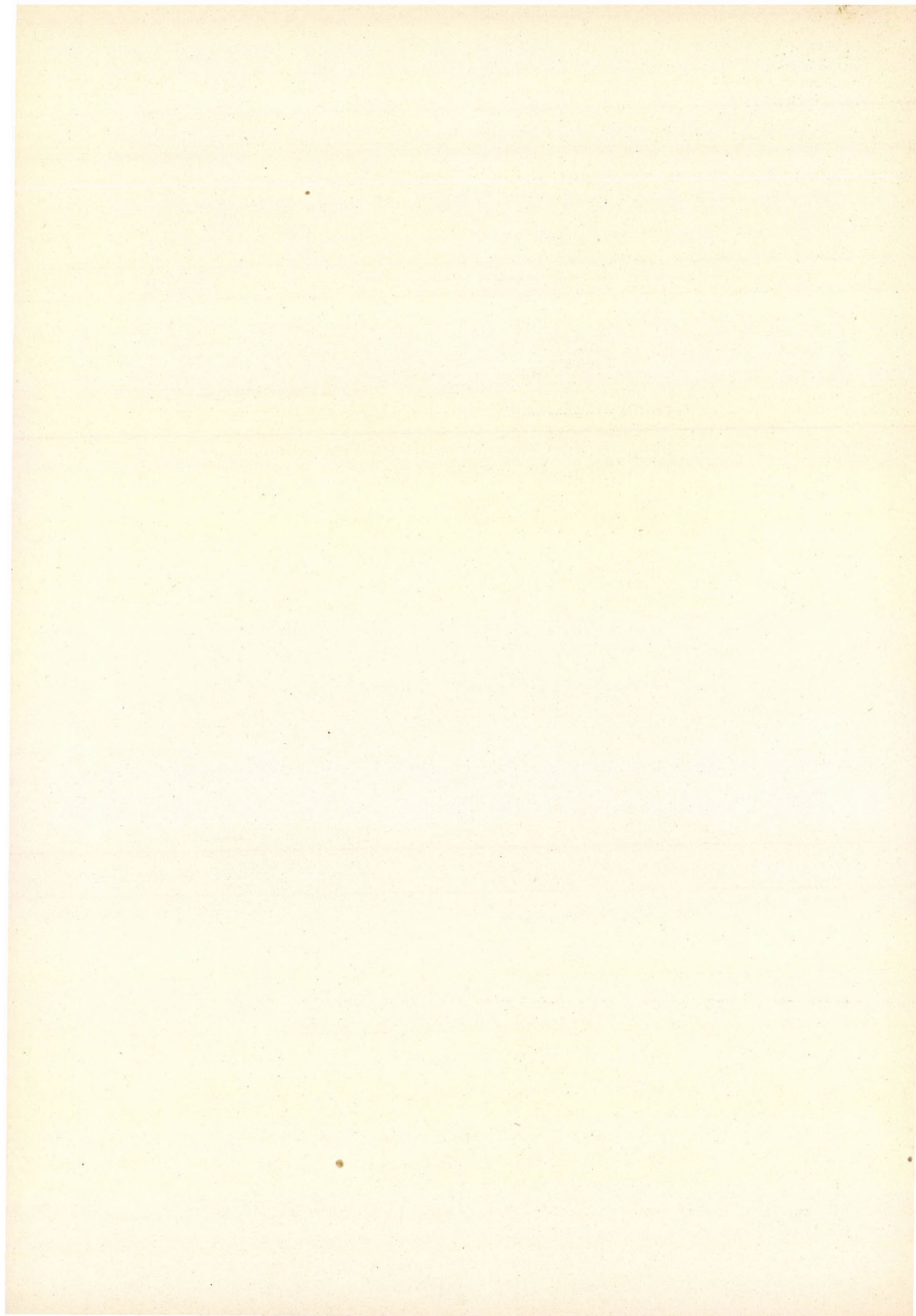
1. R. Marc, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens, Hamburg—Leipzig 1907, S. 11. u. 13.
2. A. P. Saunders, Die allotropen Formen des Selens, Journ. of Phys. Chem. 4, 423, 1914.
3. S. Bidwell, Proc. Phys. Soc. 7, 130, 1885.

ФОТОГРАФИРОВАНИЕ НА СЕЛЕН ПРИ ПОМОЩИ СВОЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ СВЕТА

П. Шелени

Р Е З Ю М Е

Воздействие света способствует кристаллизации стекловидного селена. Автор обнаружил это влияние света независимо от предыдущих наблюдателей [1, 2] уже в 1941 г. на шайбах селенного выпрямителя и развил его для создания и репродукции изображений на селене. При температуре ок. 100°C и при достаточно сильной проекции получают отличные изображения (см. рис. 1/в) если поверхность селена предварительно, напр. полированием при помощи папиросной бумаги, очень тонко и равномерно исцараается. Автор далее обнаружил что воздействие света также способствует изменениям поверхностной структуры и цвета возникающим при второй термообработке шайб селенного выпрямителя при ок. 210°C и это влияние света может быть также использовано для создания изображений на селене (см. рис. 5 и 6).



ÜBER DIE BERECHNUNG DER ROTATIONS KONSTANTEN VON ZWEIATOMIGEN MOLEKÜLTERMEN AUF GRUND VON STÖRUNGSDATEN

III

Von
I. KOVÁCS

SPEKTROSKOPISCHE ABTEILUNG DES PHYSIKALISCHEN ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUTES DER
UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen : 27. III. 1952)

Es werden zwei vollkommen gleichberechtigte, anschauliche Verfahren angegeben, mit deren Hilfe die Differenzen der Rotationskonstanten und die Differenzen der Schwingungsniveaus der zwei am Übergange teilnehmenden Molekülterme aus den Wellenzahlen der gemessenen Bandenlinien auf einfache Weise bestimmt werden können. Beide Verfahren sind auch zur Auffindung von Störungen anwendbar. Es lässt sich ferner auf Grund des ersten Verfahrens die Rotationskonstante des störenden Termes, auf Grund des zweiten die Höhe des Schwingungsniveaus des störenden Termes bestimmen, beides unter Verwendung von sog. überzähligen Linien, die in der Umgebung der Störungsstelle zu beobachten sind; dabei braucht man weder das Element der Störungsmatrix, noch die Abweichung des gestörten Niveaus von dem ungestörten zu kennen.

1a. Das am besten bewährte Verfahren zur Feststellung des Auftretens von Störungen in Bandenspektren ist das sogenannte $B' - B''$ -Verfahren [1], [2]. Der Grundgedanke dieser Methode besteht darin, dass man aus den (mit der Rotationsquantenzahl J veränderlichen) Wellenzahlen der Bandenlinien einen solchen Ausdruck bildet, der für jeden Wert der Rotationsquantenzahl J in erster Näherung dieselbe Konstante $B' - B''$ ergibt, wenn keine Störung vorliegt. Der erwähnte Ausdruck lautet im Falle von Singulettzuständen für den Q -Zweig :

$$f_Q \equiv \frac{Q(J) - Q(J-1)}{2J} = B' - B'', \quad (1)$$

für die P - und R -Zweige hingegen :

$$f_{PR} \equiv \frac{\frac{1}{2} [P(J+1) + R(J-1)] - \frac{1}{2} [P(J) + R(J-2)]}{2J} = B' - B'', \quad (2a)$$

oder

$$f_{\bar{P}\bar{R}} \equiv \frac{\frac{1}{2} [P(J) + R(J)] - \frac{1}{2} [P(J-1) + R(J-1)]}{2J} = B' - B''. \quad (2b)$$

Diese Formeln können zur Bestimmung der einen von den beiden Rotationskonstanten benützt werden, wenn die andere bekannt ist [3].

Die Ausdrücke (1) und (2a) [bzw. (2b)] geben nur dann identische Resultate, wenn Λ -Aufspaltung weder am oberen, noch am unteren Zustand auftritt. Wenn z. B. am unteren Zustand eine Λ -Aufspaltung vorliegt (deren zwei Teilstände mit den Indizes c und d bezeichnet werden), dann ist

$$f_Q = B' - B_d'', \quad f_{\bar{P}\bar{R}} = B' - B_c'', \quad (3)$$

d. h.

$$f_Q - f_{\bar{P}\bar{R}} = B_c'' - B_d'' \equiv q. \quad (4)$$

Man kann also aus (4) die Konstante q , von der die Grösse der Λ -Aufspaltung nach der bekannten Formel

$$\Delta\nu_{cd}(J) = qJ(J+1) \quad (5)$$

abhängt, leicht bestimmen.

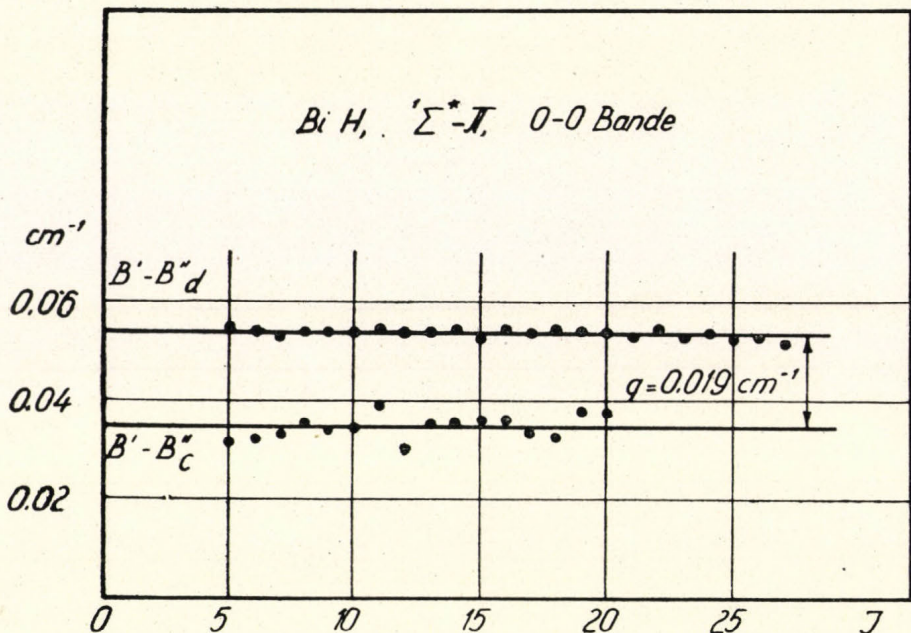


Fig. 1. Bestimmung der Λ -Aufspaltung in der 0—0 (${}^1\Sigma^* - {}^1\Pi$) Bande des BiH, auf Grund der Messdaten von A. Heimer (Zs. f. Phys. 95, 328, 1935). Die Werte von $B' - B''$ wurden statt der Gl-en (1) und (2b) nach den entsprechenden späteren Formeln (1*) und (2b*) berechnet, da auch die D -Korrektur berücksichtigt werden musste.

Die Formeln (1), (2a) und (2b) gelten, wie erwähnt, in der ersten, aber in den meisten Fällen, hinreichenden Näherung. Berücksichtigt man in der Termformel das hauptsächlich bei den höheren Rotationsniveaus merkbare Korrektionsglied $-DJ^2(J+1)^2$, dann lauten die genauen Ausdrücke:

$$f_Q = B' - B'' - 2(D' - D'') J^2, \quad (1^*)$$

$$f_{PR} = B' - B'' + 6D'' - 2(D' - D'') J^2, \quad (2a^*)$$

$$f_{\bar{P}\bar{R}} = B' - B'' - 6D' - 2(D' - D'') J^2. \quad (2b^*)$$

Die D -Glieder verursachen aber im allgemeinen nur eine kleine Abweichung der Kurven von den horizontalen Geraden für grössere Werte der Rotationsquantenzahl J .

Werden die Ausdrücke f_Q , f_{PR} bzw. $f_{\bar{P}\bar{R}}$ gegen J^2 aufgetragen, dann erhält man statt der parabolischen Kurven Geraden, deren Neigung $-2(D' - D'')$ und deren Abschnitte auf der Ordinate der Reihe nach $B' - B''$, $B' - B'' + 6D''$ bzw. $B' - B'' - 6D'$ sind. In solchem Falle kann ausser $B' - B''$ auch $D' - D''$ bestimmt werden, d. h. wenn die Konstanten B und D des einen Zustandes bekannt sind, so sind auch B und D des anderen Zustandes zu bestimmen.

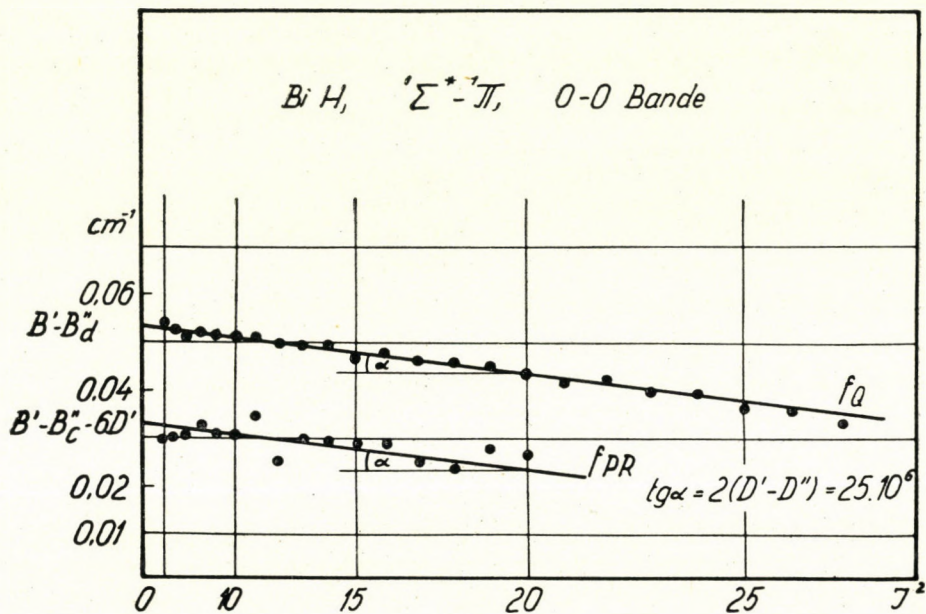


Fig. 2. Bestimmung von $D' - D''$ in der $0 - 0(^1\Sigma^* - ^1\Pi)$ -Bande des BiH auf Grund der Messungen von A. Heimer (l. c.). Für f_Q und f_{PR} erhält man wegen des Einflusses der D -Glieder schräg nach unten gerichtete Geraden, deren Neigung den Wert von $D' - D''$ bestimmt. Addiert man das mit diesem Werte berechnete Korrektionsglied zu den Ausdrücken von f_Q und f_{PR} , so erhält man $B' - B''$, d. h. eine horizontale Gerade. (S. Fig. 1.)

1b. Das wichtigste Anwendungsgebiet des $B' - B''$ -Verfahrens besteht in der leichten Auffindung von Störungen. Wenn die Störung im Q -Zweige auftritt, dann ist die Formel (1) anzuwenden, unabhängig davon, ob der obere oder der untere Zustand gestört wird. Liegt aber die Störung in den P - und R -Zweigen vor, so muss man die Formel (2a) bzw. (2b) benützen, je nachdem der obere bzw. der untere Zustand die Störung erleidet.

Die $B'-B''$ Linie, die an den störungsfreien Stellen horizontal verläuft, steigt in der Umgebung der Störungsstelle auf bzw. ab, um in eine andere Horizontallinie überzugehen. Bezeichnet man die Rotationskonstante des gestörten Termes mit B_g , die des störenden Termes mit B_s , dann geht also die erste Horizontallinie, z. B. B'_g-B'' , in die letztere Horizontallinie B'_s-B'' über. Mit Hilfe von überzähligen Linien, die manchmal in der Nähe der Störungsstelle beobachtbar sind, kann auch eine andere Kurve konstruiert werden, die sich zu der erwähnten Kurve spiegelbildlich verhält. Diese Kurve bildet in grösserer Entfernung von der Störungsstelle die gerade Fortsetzung der erstgenannten B'_g-B'' -Linie genau so, als ob dazwischen keine Störung vorliege. Bezüglich der analytischen Gestalt der Kurven vgl. I., Gl. (16), [2]. Zur Erläuterung dient Fig. 3.

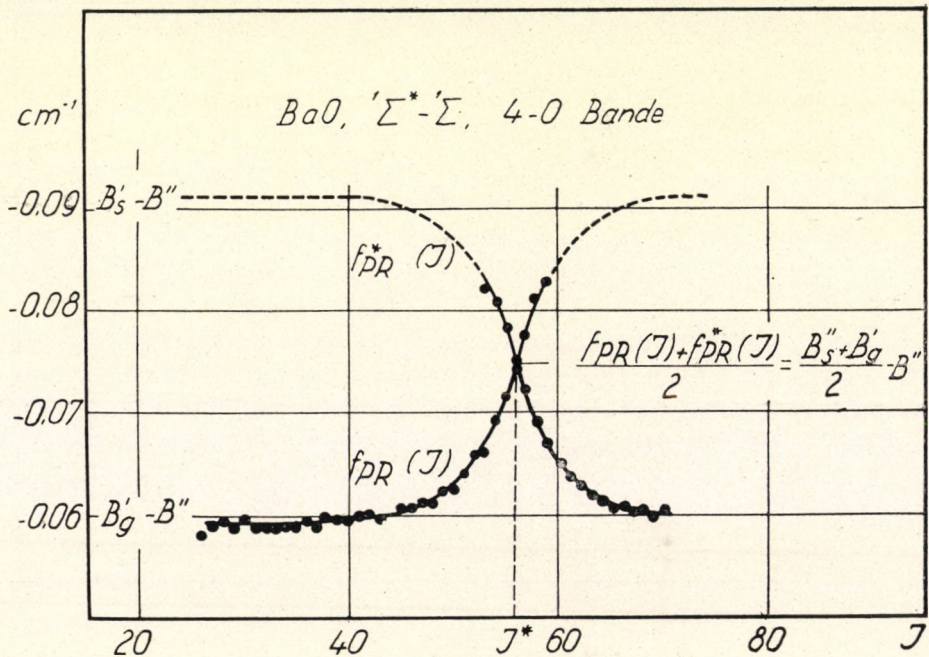


Fig. 3. Auffindung der Störung und Bestimmung der Rotationskonstante des störenden Termes in der $4-0(^1\Sigma^* - ^1\Sigma)$ -Bande des BaO. (I. Kovács und A. Lagerqvist, Ark. f. Fys. 2, 411, 1950.) Auf Grund der Gl. (6) lässt sich B_s aus den in der Umgebung der Überkreuzungsstelle gemessenen Daten berechnen.

Mit Hilfe der zwei besprochenen Kurven — sie seien mit $f_x(J)$ und $f_x^*(J)$ bezeichnet — lässt sich die Rotationskonstante des störenden Termes bestimmen. Es gilt nämlich:

$$B_s = 2B - B_g \pm [f_x(J) + f_x^*(J)], \quad (6)$$

wo an die Stelle von x je nach dem Vorkommen der Störung Q , PR , oder \overline{PR}

zu setzen ist ; es ist ferner das obere bzw. untere Vorzeichen zu benützen, wenn der obere bzw. untere Zustand gestört ist ; im ersten Falle ist $B = B''$, im zweiten $B = B'$. Die Formel (6) stimmt mit den Ergebnissen überein, die für die Rotationskonstante des störenden Termes auf anderem Wege erhalten worden sind. [S. I., Gl. (10), (12), (14), (17) [2] und II., Gl. (6), (8), (10) [4]]. Über die Anwendung der Methode auf die Messergebnisse und auf die Berechnung von B_s , vgl. [5].

Unter Berücksichtigung der D -Korrektur lautet der genaue Ausdruck für (6) :

$$B_s = 2B - B_g \pm [f_x(J) + f_x^*(J)] + 2[D_s + D_g - 2D]J^2 - [1 - (-1)^\Sigma]6D ; \quad (6^*)$$

dabei sind die in der Gl. (6) angegebenen Bezeichnungen folgendermassen zu ergänzen : für das positive Vorzeichen ist $D = D''$, für das negative $D = D'$; der Exponent $\Sigma = 0$, wenn $x = Q$, und $\Sigma = 1$, wenn $x = PR$, oder $x = \bar{P}\bar{R}$.

2a. Während die Struktur einer Bande bekanntlich durch die Rotationskonstanten bestimmt wird, sind für die Struktur eines Bandensystems die ν_0 -Linien (sog. Nulllinien) — genauer : die Abstände je zwei entsprechender Schwingungsniveaus voneinander — massgebend. Es entsteht die Frage, ob der erwähnte Grundgedanke, der die Bestimmung der Rotationskonstanten im § 1 ermöglichte, sich nicht auf die Berechnung der vorher genannten Konstanten ν_0 anwenden liesse? Das ist in der Tat möglich ; man kann nämlich aus den Wellenzahlen der Bandenlinien eine solche Kombination bilden, die in Abwesenheit von Störungen — unabhängig von der Rotationsquantenzahl J — in erster Näherung dieselbe Konstante, nämlich im wesentlichen gerade ν_0 ergibt. Man verifiziert leicht, dass die genannte Kombination im Falle von Singulettzuständen lautet, für den Q -Zweig :

$$g_Q \equiv \frac{1}{2} [(J + 1)Q(J - 1) - (J - 1)Q(J)] = \nu_0 = \nu_Q, \quad (7)$$

für die P - und R -Zweige :

$$g_{PR} \equiv \frac{1}{4} \{ (J + 1)[P(J) + R(J - 2)] - (J - 1)[P(J + 1) + R(J - 1)] \} = \nu_0 - B'' = \nu_{PR}, \quad (8a)$$

oder

$$g_{\bar{P}\bar{R}} \equiv \frac{1}{4} \{ (J + 1)[P(J - 1) + R(J - 1)] - (J - 1)[P(J) + R(J)] \} = \nu_0 + B' = \nu_{\bar{P}\bar{R}}, \quad (8b)$$

mit

$$\nu_0 = C - B'\Lambda'^2 + B''\Lambda''^2. \quad (9)$$

Hier sind : C der Abstand der am Übergange teilnehmenden Schwingungsniveaus, Λ' und Λ'' die Quantenzahlen des Drehimpulses der Elektronen um die Kernverbindungsline in dem oberen bzw. unteren Zustande.

Die Formeln (7), (8a) bzw. (8b) lassen sich mit Erfolg zur Bestimmung von ν_0 anwenden; als Beispiel diene die 0—2-Bande des SrO Moleküls [6], s. Fig. 4.

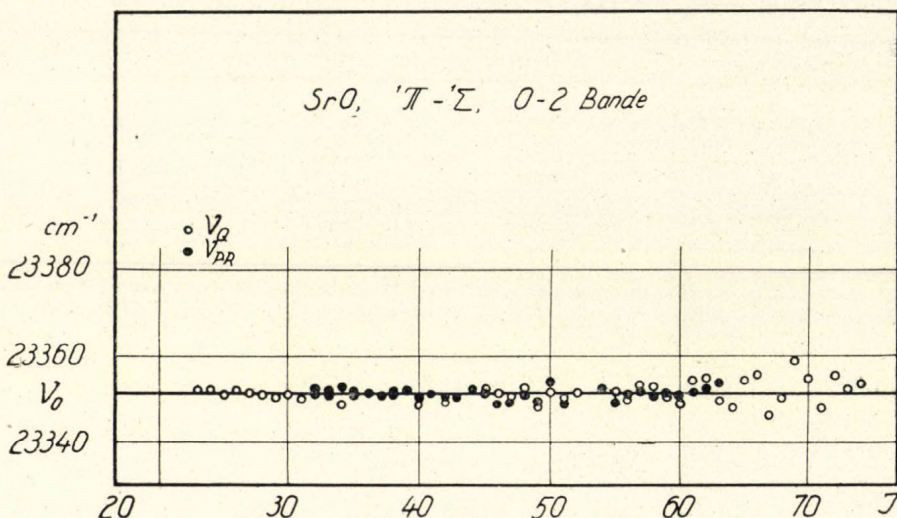


Fig. 4. Bestimmung von ν_0 in der 0—2($^1\Pi$ — $^1\Sigma$)-Bande des SrO, auf Grund der Ausdrücke (7) und (8). (I. Kovács und A. Budó, Acta Phys. Hung. 1, 469, 1952, Ann. d. Phys. im Druck.) Hier spielen die D -Glieder fast keine Rolle. Wegen des kleinen Wertes ($0,3 \text{ cm}^{-1}$) von B'' sind die $\nu_Q = \nu_0$ und $\nu_{PR} = \nu_0 - B''$ Linien in diesem Masstabe nicht unterscheidbar; deshalb haben wir die gemeinsame dicke Linie mit ν_0 bezeichnet.

Die Berücksichtigung der D -Korrektion in den Termformeln bringt auch in diesem Falle eine kleine Abänderung der Formeln mit sich:

$$g_Q = \nu_Q + (D' - D'')(J-1)J^2(J+1), \quad (7^*)$$

$$g_{PR} = \nu_{PR} + 2D'' + (D' - D'')(J-1)J^2(J+1), \quad (8a^*)$$

$$g_{\bar{P}\bar{R}} = \nu_{\bar{P}\bar{R}} - 2D' + (D' - D'')(J-1)J^2(J+1); \quad (8b^*)$$

die g -Kurven weichen also von den horizontalen Geraden ein wenig ab.

2b. Als das Hauptanwendungsgebiet des in § 2a beschriebenen Verfahrens (kurz: ν_0 -Verfahrens) kann — ebenso wie bei dem B' — B'' -Verfahren — die Auffindung und die Untersuchung von Störungen angesehen werden. Bezüglich der Anwendung der Methode lässt sich entsprechendes aussagen, wie in § 1b. Liegt die Störung im Q -Zweige vor, dann ist die Formel (7) zu benutzen gleichgültig, ob der obere oder der untere Zustand die Störung erleidet. Wenn aber die Störung in den P - und R -Zweigen auftritt, so muss man die Gl. (8a) bzw. (8b) anwenden, je nachdem der obere oder der untere Zustand gestört ist.

Die ν_0 -Linie, die an den störungsfreien Stellen horizontal verläuft, steigt in der Umgebung der Störungsstelle auf oder ab, um in eine andere Horizontal-
linie überzugehen. Wird nämlich die Konstante C [vgl. (9)] des gestörten bzw.

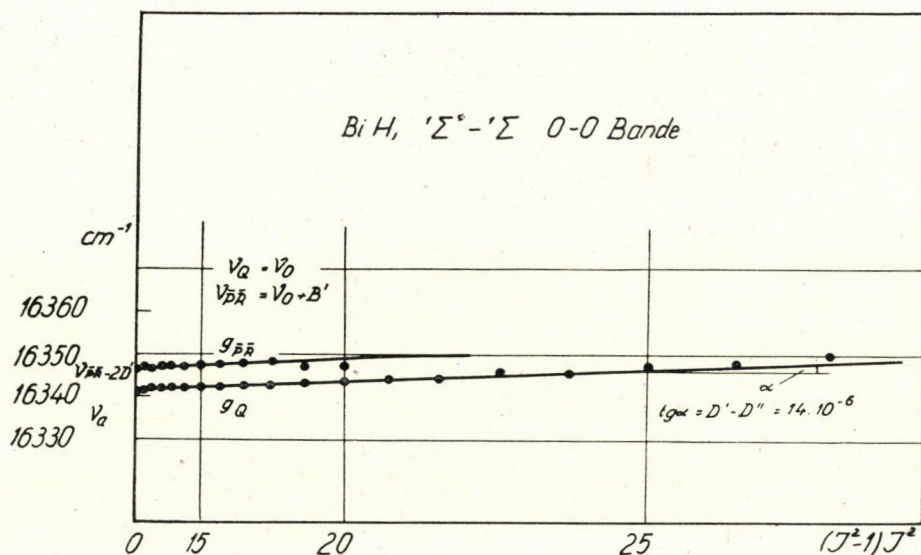


Fig. 5. Bestimmung von ν_0 und $D' - D''$ in der $0 - 0(^1\Sigma - ^1\Pi)$ -Bande des BiH auf Grund der Ausdrücke (7*) und (8*) (A. Heimer l. c.). Werden die Ausdrücke g_Q g_{PR} gegen $(J-1)J^2$ ($J+1$) aufgetragen, dann erhält man wegen des Einflusses der D -Glieder schräg nach oben gerichtete Geraden, deren Neigung ($D' - D''$) und deren Abschnitte auf der Ordinate der Reihe nach $\nu_Q = \nu_0$, $\nu_{PR} + 2D'' = \nu_0 - B' + 2D'' = \nu_0 + B' - 2D'$ sind. In solchem Falle kann ausser ν_0 auch $D' - D''$ unmittelbar bestimmt werden. Vergleicht man die auf Grund der f - und g -Kurven erhaltenen $D' - D''$ Werte [$13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (s. Fig. 2.) $14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$], kann die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden.

ungestörten Termes mit C_g bzw. C_s bezeichnet, so geht die dem Werte C_g entsprechende Horizontallinie in die zum C_s gehörige Horizontallinie über. Mit Hilfe von überzähligen Linien lässt sich auch das Spiegelbild der vorher genannten Kurve in der Nähe der Störungsstelle konstruieren, das in grösserer Entfernung von der Störungsstelle die gerade Fortsetzung der ursprünglichen, dem C_g entsprechenden Horizontallinie bildet. Die analytische Gestalt der zwei Kurven, die mit $g_x(J)$ und $g_x^*(J)$ bezeichnet werden, lässt sich unter Verwendung der gestörten Energiewerte (s. I.) folgendermassen angeben :

$$g_x(J) = \frac{1}{2} \{ C_g + C_s \mp (B_g \Lambda_g^2 + B_s \Lambda_s^2 - [2\Lambda^2 - 1 + (-1)^\Sigma] B - [(J+1)U(J-1) - (J-1)U(J)] \} , \quad (10a)$$

$$g_x^*(J) = \frac{1}{2} \{ C_g + C_s \mp (B_g \Lambda_g^2 + B_s \Lambda_s^2 - [2\Lambda^2 - 1 + (-1)^\Sigma] B + [(J+1)U(J-1) - (J-1)U(J)] \} ; \quad (10b)$$

hier ist

$$U(J) = \sqrt{\frac{1}{4} [C_s - C_g + (B_s - B_g) J(J+1) - B_s \Lambda_s^2 + B_g \Lambda_g^2]^2 + |H|^2}, \quad (11)$$

wo H das entsprechende Element der Störungsmatrix bedeutet. Es sind in den Gleichungen (10a)–(10b) an die Stelle von x die Symbole Q , PR oder $\bar{P}\bar{R}$ zu setzen, je nachdem die linken Seiten auf Grund von (7), (8a) oder (8b) berechnet werden; ferner $\Sigma = 0$ für $x = Q$ und $\Sigma = 1$ für $x = PR$ oder $\bar{P}\bar{R}$; es ist endlich das obere (untere) Vorzeichen zu nehmen, wenn der obere (untere) Zustand gestört ist, und $B = B''$, $\Lambda = \Lambda''$ ($B = B'$, $\Lambda = \Lambda'$). Den Verlauf der zwei Kurven in der Umgebung der Störungsstelle zeigt Fig. 6.

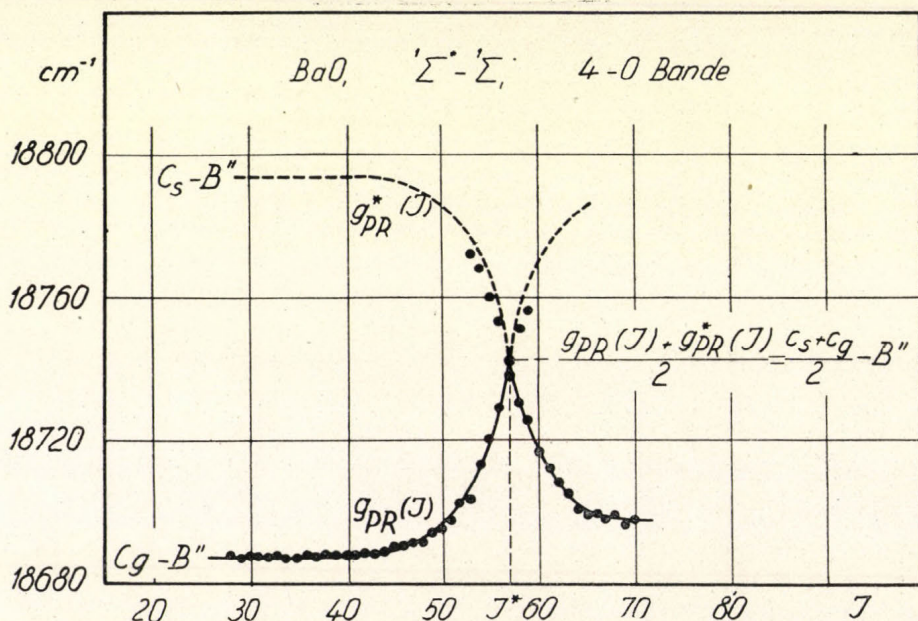


Fig. 6. Auffindung der Störung und Bestimmung des Abstandes zwischen den Schwingungsniveaus des störenden und gestörten Termes in der Bande 4–0 ($\Sigma^* - \Sigma$) des BaO. (I. Kovács und A. Lagerqvist, Ark. f. Fys. 2, 411, 1950.)

Auf Grund der Formeln (10a) und (10b) lässt sich die Differenz $C_s - C_g = C_{sg}$ bestimmen, die den Abstand zwischen den Schwingungsniveaus des störenden und gestörten Termes angibt. Nach einer kurzen Rechnung erhält man:

$$C_{sg} = g_x(J) + g_x^*(J) - 2C_g \pm \{B_g \Lambda_g^2 + B_s \Lambda_s^2 - [2\Lambda^2 - 1 + (-1)^2] B\}, \quad (12)$$

mit denselben Vorschriften für die Bezeichnungen wie unter (10a) und (10b). Die Formel (12) stimmt mit den Ergebnissen der Arbeit I und II überein.

[Vgl. die Gleichungen (11), (13), (15) von I und (7), (9), (11) von II.] Es sei auf den Vorteil hingewiesen, dass (12) weder das Matrixelement H , noch die Abweichungen des gestörten Termes vom ungestörten enthält.

Unter Berücksichtigung der D -Korrektion ergibt sich anstatt (12) die etwas kompliziertere Formel:

$$C_{sg} = g_x(J) + g_x^*(J) - 2C_g \pm \left\{ B_g \Lambda_g^2 + B_s \Lambda_s^2 - 2B \Lambda^2 + [1 - (-1)^J] (B - 2D) - (D_g + D_s - 2D)(J-1)J^2(J+1) \right\} \quad (12^*)$$

Wenn mindestens zwei Paare von überzähligen Linien vorhanden sind, dann lässt sich der Schnittpunkt der beiden Kurven $g_x(J)$ und $g_x^*(J)$ auf graphischem Wege leicht bestimmen. Berechnet man die Abszisse des Schnittpunktes mit J^* , so folgt aus den Gleichungen (10a) und (10b) für J^* :

$$(J^* + 1)U(J^* - 1) - (J^* - 1)U(J^*) = 0. \quad (13)$$

Wird der aus dieser Gl. berechnete J^* mit dem J_0 -Werte verglichen, der zum Überschneidungspunkt der zwei ungestörten Terme gehört, dann sieht man, dass angenähert gilt:

$$J_0 \sim J^* - \frac{1}{2}. \quad (14)$$

Die Bedeutung dieser Formel besteht darin, dass aus der experimentell erhaltenen Lage von J^* der Wert von J_0 bestimmbar wird.

Es sei noch bemerkt, dass man mit Hilfe der Werte von C_{sg} und J^* und auf Grund von (14) sehr einfach einen Näherungswert für die Rotationskonstante des störenden Termes erhalten kann; es gilt nämlich:

$$B_s \approx B_g - \frac{C_{sg}}{J^{*2}}. \quad (15)$$

LITERATUR

1. L. Gerö: Zs. f. Phys. **93**, 669, 1935.
2. I. Kovács: Zs. f. Phys. **106**, 431, 1937. (I)
3. L. Gerö: Zs. f. Phys. **101**, 350, 1936.
4. I. Kovács: Act. Phys. Hung. **1**, 97, 1951. (II)
5. L. Gerö: Zs. f. Phys. **100**, 374, 1936.
L. Gerö und R. Schmid: Zs. f. Phys. **121**, 459, 1943.
A. Lagerqvist, E. Lind und R. F. Barrow: Proc. Roy. Soc. A. **63**, 1132, 1950.
G. Almkvist und A. Lagerqvist: Ark. f. Fys. **2**, 233, 1950.
I. Kovács und A. Lagerqvist: Ark. f. Fys. **2**, 411, 1950.
M. Hultin und A. Lagerqvist: Ark. f. Fys. **2**, 471, 1951.
6. I. Kovács und A. Budó: Act. Phys. Hung. **1**, 469, 1952., Ann. d. Phys. im Druck.

РАСЧЕТ РОТАЦИОННЫХ ПОСТОЯННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРМ НА ОСНОВЕ ПЕРТУРБАЦИОННЫХ ДАННЫХ

И. Ковач

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваются два совершенно равноценных, аналогичных наглядных способа, при помощи которых разность ротационных постоянных и уровней колебаний, участвующих в переходе двух молекулярных терм, может быть определена простым путем из волнового числа спектральных линий. Кроме этого, оба способа одинаково пригодны для обнаружения пертурбаций. На основе первого способа можно определить ротационную постоянную пертурбирующего терма, а на основе второго способа можно рассчитать высоту уровня колебания пертурбирующего терма при помощи использования т. н. сверхчисловых линий, наблюдаемых в области пертурбирующих мест, для этого, расчета не надо знать элемента матрицы пертурбации, а также отклонений между пертурбированными и не пертурбированными уровнями.

ÜBER EIN ANALYTISCHES NÄHERUNGSVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON EIGENFUNKTIONEN UND ENERGIE- EIGENWERTEN VON ATOMELEKTRONEN I.

Von

R. GÁSPÁR

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen : 27. III. 1952.)

Der erste Teil der vorliegenden Abhandlung befasst sich mit der Untersuchung der mit der Methode des »self-consistent field« bestimmten Potentiale sowie mit ihrer Verallgemeinerung für sämtliche Elemente des periodischen Systems. Es wird der Nachweis geführt, dass die reduzierte effektive Kernladung der Atome, die nach der üblichen Benennung mit Z_p/Z bezeichnet wird, in guter Näherung eine universale (von der Ordnungszahl unabhängige) Funktion der Entfernung vom Atomkern ist, wenn diese mit der sich von Atom zu Atom verändernden Thomas-Fermischen Einheit $\mu = 0,8853 a_0/Z^{1/3}$ gemessen wird. Diese universale Funktion kann auch mit einem analytischen Ausdruck von einfacher Gestalt in guter Näherung dargestellt werden.

Eine der möglichen Anwendungen des obigen Ergebnisses besteht darin, dass nunmehr die Möglichkeit geboten wird, gute Anfangspotentiale für die mit der Methode des »self-consistent field« durchzuführenden Berechnungen zu erhalten. Die erwähnte universale Darstellung der reduzierten effektiven Kernladung ermöglicht auf analytischem Wege die wellenmechanischen Berechnungen wichtiger atomphysikalischer Konstanten für alle Elemente des periodischen Systems. Im zweiten Teil des Aufsatzes wird eine Methode von *Rasetti* zur Lösung der Einelektron-Schrödinger-Gleichung angewendet und entwickelt, so dass die Möglichkeit gegeben wird, die Eigenfunktionen und Energieeigenwerte der in den tiefsten *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Energiezuständen befindlichen Elektronen sämtlicher Elemente analytisch auszurechnen. Die Eigenfunktionen wurden mit den von *Slater* mit einer halbempirischen Methode berechneten verglichen. Die mit der hier beschriebenen Methode berechneten sowie die gemessenen Röntgensterme, weiterhin die mit der Methode des »self-consistent field« berechneten stimmen miteinander gut überein.

Einleitung

Vom Gesichtspunkt der theoretischen Untersuchung von Problemen der Elektronenstruktur der Materie ist es wesentlich, die Elektronenverteilung der Atome und die möglichen Elektronenenergie-Eigenwerte zu kennen. Zu einer wellenmechanischen Lösung des Problems sind mehrere Verfahren geeignet, von denen aber bisher zur Lösung von Atomproblemen regelmässig nur zwei herangezogen wurden : das Variationsverfahren und die Methode des »self-consistent field« [1]. Mit beiden Verfahren wurden jedoch infolge der mit diesen verbundenen Rechnungsschwierigkeiten nur eine beschränkte Anzahl von Berechnungen durchgeführt. Die Anwendung des Variationsverfahrens wird durch den Umstand erschwert, dass bei Elementen von hoher Ordnungszahl die Eigenfunktionen der in Betracht zu ziehenden Elektronen von grösserer Energie eine überaus komplizierte Gestalt annehmen und dass demgemäss auch der zu variierende Energieausdruck kompliziert wird. In letzterer Zeit gelang es, die Schwierigkeiten, die sich der Anwendung des Variationsverfahrens auf Elemente von

höherer Ordnungszahl entgegenstellten, durch Heranziehung der statistischen Theorie des Atoms zu überwinden [2]. Bei der Anwendung der Methode des »self-consistent field« besteht hingegen die Hauptschwierigkeit darin, dass die bei dieser Methode erforderliche numerische Rechenarbeit — besonders im Fall von Elementen von höherer Ordnungszahl — so gross ist, dass sie in absehbarer Zeit nur mit entsprechenden, eigens für diesen Zweck gebauten Rechenmaschinen durchgeführt werden kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, mit Hilfe einer aus der statistischen Theorie des Atoms entlehnten Überlegung die Potentiale der bisher durchgeführten »self-consistent field«-Berechnungen für fast alle Elemente des periodischen Systems zu verallgemeinern, und so die Bestimmung von wichtigen atomphysikalischen Konstanten für sämtliche Elemente des periodischen Systems zu ermöglichen. Als erste Anwendung wurde das Potential als universale Potentialfunktion in die Einelektron-Schrödinger-Gleichung eingesetzt. Auf diese Weise gelang es, mit Hilfe eines analytischen Näherungsverfahrens die Eigenfunktionen und Energierme der $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, $4f$ -Elektronen für sämtliche Elemente des periodischen Systems zu bestimmen.

Die Bestimmung des Potentials

Zunächst soll ein neutrales Atom untersucht werden, das die Ordnungszahl Z besitzt. Sein Potential beträgt

$$V = \frac{Z_p e}{r}, \quad (1)$$

wo $Z_p e$ die effektive Kernladung, e die elementare Ladung und r die Entfernung vom Kern bezeichnet. Z_p verändert sich in einem neutralen Atom wie folgt: am Ort des Kernes stimmt Z_p mit der Ordnungszahl Z überein; bei zunehmender Entfernung vom Kern beginnt der abschirmende Einfluss der Elektronen zu wirken, was eine Wertverminderung der effektiven Kernladung zur Folge hat; bei grösserer Entfernung vom Atomkern wird Z_p — da es sich ja um ein neutrales Atom handelt — sehr schnell verschwinden. Der Verlauf von Z_p wird im wesentlichen durch die sich von Atom zu Atom ändernde Ordnungszahl und durch die Elektronenwolke bestimmt. Infolgedessen zeigt die effektive Kernladung bei Atomen von verschiedenen Ordnungszahlen einen ganz anderen Verlauf. Man kann aber versuchen, die effektiven Kernladungen in ein solches Koordinatensystem zu transformieren, dass sie in guter Näherung miteinander übereinstimmen. Der Weg zu dieser Transformation wird von der statistischen Theorie des Atoms gewiesen.

In der statistischen Atomtheorie wird die im Atomsystem herrschende Potentialverteilung durch die wohlbekannte Thomas-Fermische Gleichung [3]

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \quad (2)$$

bestimmt. Die im Ausdruck (2) vorkommende Funktion $\varphi(x)$ hängt mit dem Potential laut der Gleichung

$$\varphi(x) = \frac{r}{Z_e} (V - V_0) \quad (3)$$

zusammen. Die im Ansatz (3) ausser den bereits bekannten Grössen stehende Konstante V_0 ist im Falle von neutralen Atomen 0, während die Variable x mit μ gemäss der Gleichung

$$x = \frac{r}{\mu}, \quad \mu = \frac{0,8853 a_0}{Z^{1/3}} \quad (4)$$

zusammenhängt. Die Lösung der Gleichung (2) im Falle der Grenzbedingungen $\varphi(0) = 1$, $\varphi(x_0) = 0$ und $\varphi'(x_0) = 0$, d. h. für neutrale Atome [4], ist durch die universale Funktion $\varphi_0(x)$ gegeben.

Die effektive Kernladung steht mit der Funktion $\varphi_0(x)$ in einem engen Zusammenhang. Es soll nun ähnlich wie bei dem in Gleichung (1) vorkommenden Z_p auch in der statistischen Atomtheorie eine effektive Kernladung Z'_p bestimmt werden. Setzt man die Gleichung (1) in den Ausdruck (3) ein und berücksichtigt man, dass $V_0 = 0$ ist, so ergibt sich, dass für ein neutrales Atom in der statistischen Atomtheorie

$$\varphi_0(x) = \frac{Z'_p}{Z} \quad (5)$$

beträgt. Die *reduzierte effektive Kernladung* Z'_p/Z ist also im Thomas-Fermischen statistischen Atommodell in Bezug auf ein neutrales Atom eine universale Funktion.

Der in der statistischen Atomtheorie gebräuchlichen Thomas-Fermischen Näherung entspricht in der wellenmechanischen Methode des »self-consistent field« ein Näherungsverfahren ohne Austauschglieder, das nach *Hartree* als Hartreesche Methode bekannt ist. Wenn Z'_p/Z in der statistischen Theorie universal ist, so ist zu erwarten, dass sich auch die Hartreeschen reduzierten effektiven Kernladungen Z_p/Z nicht allzusehr voneinander unterscheiden werden, wenn man sie in ein entsprechendes Koordinatensystem transformiert. Nach der statistischen Theorie muss die im Ausdruck (4) definierte Variable x als unabhängige Variable eingeführt werden, damit der erwartete einheitliche Verlauf in Erscheinung trete. In Abb. 1 sind die nach der Hartreeschen Näherung der Methode des »self-consistent field« berechneten reduzierten effektiven

Kernladungen der Atome von einigen Elementen dargestellt. Um die Abbildung übersichtlicher zu machen, wurde nicht jeder berechnete Punkt eingetragen. In die Abbildung wurde auch $\varphi_0(x)$, die reduzierte effektive Kernladung des Thomas-Fermischen statistischen Atommodells mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Vor allem fällt auf, dass die Streuung der mit der Methode des »self-consistent field« berechneten reduzierten effektiven Kernladungen überaus gering ist, und dies tritt besonders klar zutage, wenn man in Betracht zieht, dass sich unter diesen Elementen solche von so verschiedenen Ordnungszahlen befinden wie Beryllium ($Z = 4$), Eisen ($Z = 26$) und Quecksilber ($Z = 80$). Weiterhin ist gut sichtbar, dass die mit der Thomas-Fermischen Methode

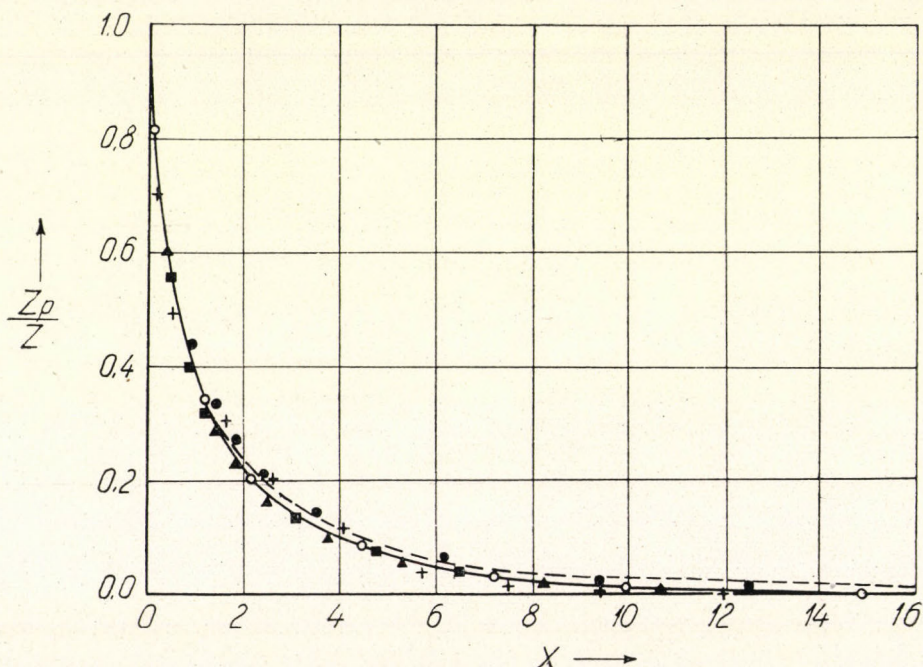


Abb. 1. Darstellung der reduzierten effektiven Kernladungen im universalen Koordinatensystem. Die mit der Methode des »self-consistent field« berechneten Punkte:

- Hg ■ W ▲ Kr ● Ca + Be
 - - - - - Kurve $\varphi_0(x)$ der Thomas-Fermischen Theorie
 ————— $Z_p/Z = e^{-\lambda_0 x} / (1 + A_0 x)$ mit den Parameterwerten (7)

berechnete reduzierte effektive Kernladung in den inneren Teilen des Atoms sich der mit der Methode des »self-consistent field« berechneten gut annähert. Bei einer grösseren Entfernung vom Kern ergeben aber die beiden Methoden wesentlich anders verlaufende Z_p/Z -Kurven; die mit der Methode des »self-consistent field« berechneten Kurven verschwinden exponential, während die mit der Thomas-Fermischen Methode bestimmte Kurve oberhalb dieser verläuft und weit langsamer, so wie $1/r^3$ verschwindet. Aus Abb. 1 ist auch gut

ersichtlich, dass die reduzierte effektive Kernladung auch in der Hartreeschen Formulierung der Methode des »self-consistent field« in guter Näherung als universale Funktion angesehen werden kann. Hier ist aber die Bemerkung am Platze, dass diese Behauptung nur in einem besonders gewählten Koordinatensystem, d. h. bei Einführung der Variablen x der Wirklichkeit entspricht. Umgekehrt gilt jedoch, dass man, wenn man von der Variablen x auf r übergeht, den Verlauf der effektiven Kernladung der einzelnen Atome und auf diese Weise auf Grund des Ansatzes (1) das Potential erhalten kann.

Die weiteren Schritte können auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Es ist möglich, für jedes beliebige Element angenäherte effektive Kernladungswerte zu erhalten, wenn man die für ein Element, z. B. Hg, bereits ohne Austauschglieder durchgeführten Berechnungen nach der Methode des »self-consistent field« mittels der Transformation (4) in das der gewünschten Ordnungszahl entsprechende Koordinatensystem transformiert. Bei dieser Transformation ist natürlich in Betracht zu ziehen, dass die reduzierte effektive Kernladung Z_p/Z die universale Funktion darstellt und dass daher bei der Transformation deren Werte unverändert übernommen werden müssen. Auf diese Weise kann man zu einem guten numerischen Näherungspotential gelangen, welches den Verlauf in den dem Kern naheliegenden Gebieten gut widerspiegelt, und in den vom Kern entfernten Gebieten einen den Bedingungen der Wellenmechanik entsprechenden Verlauf zeigt.

Eine äusserst wichtige andere Möglichkeit ist jene, einen analytischen Ausdruck zu suchen, der den Verlauf der reduzierten effektiven Kernladung für alle Atome angibt. Als eine sehr gute analytische Form erweist sich der Ausdruck

$$\frac{Z_p}{Z} = \frac{e^{-\lambda_0 x}}{1 + A_0 x}, \quad (6)$$

weil er nur zwei Parameter enthält und weil er, wenn die Parameter λ_0 und A_0 zweckmässig gewählt werden, gute Durchschnittswerte für die auf Abb. 1 sichtbaren Werte von Z_p/Z gibt. Die in Abb. 1 aufgetragene voll ausgezogene Kurve ist die zu den Parameterwerten des Ausdrucks (6)

$$\lambda_0 = 0,1837 \quad \text{und} \quad A_0 = 1,05 \quad (7)$$

gehörende Kurve; sie zeigt in guter Näherung den Wert Z_p/Z der schweren Atome. In Tabelle I sind zu Vergleichszwecken die für das Quecksilberatom bestimmten Z_p/Z -Werte angeführt, und zwar sowohl für den Fall der Berechnung mit der Methode des »self-consistent field« als auch für den der Berechnung aus dem Ausdruck (6). Wenn man in Betracht zieht, dass die hier verwendete analytische Formel lediglich zwei Parameter aufweist, so ist die Übereinstimmung als vorzüglich zu bezeichnen.

Die auf diese Weise für sämtliche Atome berechnete reduzierte effektive Kernladungszahl Z_p/Z kann zur Lösung von zahlreichen Problemen Verwendung finden. Als erste Anwendung soll nun gezeigt werden, dass die Eigenfunktionen und Energieterme der in den Atomen sämtlicher Elemente des periodischen Systems befindlichen $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Elektronen in guter Näherung bestimmt werden können, wenn das durch die Kombination der Ausdrücke (6) und (1) erhaltene Potential in der Einelektron-Schrödinger-Gleichung als universale Potentialfunktion benutzt wird.

Die Aufstellung und Lösung der Schrödinger-Gleichung

Ähnlich wie bei der Hartreeschen Formulierung der Methode des »self-consistent field« soll vorausgesetzt werden, dass die Eigenfunktion des ganzen Atoms aus den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen als ein einfaches Produkt bestimmt werden kann und dass sich die Elektronen in einem kugelsymmetrischen Potentialfeld bewegen. Da nach der obigen Annahme das die Bewegung der Elektronen bestimmende Potential immer kugelsymmetrisch ist, kann der vom Winkel abhängige Teil der Eigenfunktion als Kugelflächenfunktion dargestellt werden. Die vollständige Eigenfunktion eines Elektrons ist also von der Form

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (8)$$

Hier bezeichnen l und m die Neben- bzw. magnetische Quantenzahl des untersuchten Elektrons und Y_{lm} die Kugelflächenfunktion mit den Kennzahlen l und m . Die den radialen Teil $R(r)$ bestimmende Schrödinger-Gleichung kann in folgender Form geschrieben werden

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left[\frac{8\pi^2 m_0}{h^2} \left(\varepsilon + \frac{Z_p e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f = 0, \quad (9)$$

wo $f(r) = rR(r)$ ist. Wird Z_p aus dem Ansatz (6) in die Gleichung (9) eingesetzt, so erhält man die Schrödinger-Gleichung, die zur Bestimmung der Eigenfunktion und Energie der Elektronen mit der Nebenquantenzahl l verwendet werden kann [10]. Auf Grund des Obengesagten ist der Ausdruck (8) für sämtliche vorkommende Elemente gültig, so dass seine Lösung als besonders interessant gelten darf.

Die Lösung der Differentialgleichung (9) mittels des Potentials $Ze^{-\lambda_0 x}/r(1 + A_0 x)$ wäre kompliziert und ist in analytischer Form auch nicht möglich. Es gibt jedoch einen anderen Weg, der hier zum Ziel führt. Er wurde von *Rasetti* [5] besprochen, der zeigte, wie die Differentialgleichung (9) in guter Näherung gelöst werden kann. Die Lösung bereitet keine Schwierigkeiten, wenn das Potential in der Form

$$\frac{Z_p^0 e}{r} = \frac{Z^* e}{r} + \frac{1}{2} \frac{\lambda e a_0}{r^2} + \frac{\chi_0}{e} \quad (10)$$

geschrieben werden kann. In diesem Falle hat die Lösung der Schrödinger-Gleichung die Gestalt

$$f = Ar^{n^*} e^{-\gamma r}, \quad (11)$$

wo n^* und γ die Gestalt der Eigenfunktion bestimmende Konstanten sind und A eine normierende Konstante darstellt. Die in den Gleichungen (9), (10) und (11) vorkommenden Grössen stehen miteinander in folgendem Zusammenhang

$$n^* = \frac{1}{2} \{ [1 - 4\lambda + 4l(l+1)]^{1/2} + 1 \}, \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{Z^*}{n^* a_0}. \quad (13)$$

Der Wert der Energie wird durch die Gleichung

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \gamma^2 e^2 a_0 - \chi_0 \quad (14)$$

gegeben. Die in der Gleichung (10) befindlichen drei Parameter Z^* , λ und χ_0 werden so gewählt, dass Z_p/r und Z_p^0/r , sowie deren erste und zweite Differentialquotienten an der Stelle des Maximums der Funktion (11), also an der Stelle

$$r_m = \frac{n^*}{\gamma} \quad (15)$$

übereinstimmen. Diese Wahl gewährleistet, dass das Näherungspotential an jener Stelle, wo die radiale Dichte

$$4\pi f^2 = 4\pi r^2 R^2(r) = 4\pi A^2 r^{2n^*} e^{-2\gamma r} \quad (16)$$

des hier behandelten Elektrons ihren grössten Wert annimmt, sowie in der nächsten Nähe davon, grösstenteils mit dem wirklichen übereinstimmt. Da dieses Verfahren die Eigenschaft besitzt, immer die beste Näherung des Potentials an der für die untersuchte Eigenfunktion wichtigsten Stelle und in deren Umgebung zu erreichen, so ist es gewiss, dass unter den Eigenfunktionen von der Form (11) die mit der obigen Methode gegebene Lösung die beste Näherung der wirklichen Eigenfunktion liefern wird. Besonders gut wird diese Näherung ausfallen, wenn das Maximum der Eigenfunktion genügend steil ist, wie dies bei den Eigenfunktionen der inneren Elektronen der Atome tatsächlich der Fall ist. Die Näherung wird jedoch weniger gut sein, wenn das Maximum der Eigenfunktion weniger steil ist, weil dann auch die vom Maximum weiter entfernt liegenden Werte des Potentials in Rechnung zu stellen sind. In diesem Falle muss die Veränderung der Energie und der Eigenfunktion durch Anwendung der Störungsrechnung entsprechend berücksichtigt werden.

Die Bestimmung der einzelnen Parameter geht danach folgendermassen vor sich. Der Wert des Parameters χ_0 kommt im ersten und zweiten Differential-

quotienten nicht vor, infolgedessen können die Parameter Z^* und λ unabhängig von ihm berechnet werden. Aus der Übereinstimmung der Funktionen Z_p/r und Z_p^0/r an der Stelle r_m lässt sich andererseits der Parameter χ_0 bestimmen, wenn Z^* und λ bereits vorher festgestellt wurden. Nach einigen Differenzierungen und nach entsprechender Gruppierung der Glieder erhält man bei Verwendung der Gleichungen (6) und (10)

$$\lambda = Z\mu f_\lambda(x_m)/a_0 = \quad (17)$$

$$= \frac{Z\mu}{a_0} \frac{x_m^3 e^{-\lambda_0 x_m}}{(1 + A_0 x_m)^3} [2\lambda_0 A_0 + 2A_0^2 + \lambda_0^2 + 2(\lambda_0 A_0^2 + \lambda_0^2 A_0)x_m + \lambda_0^2 A_0^2 x_m^2],$$

$$Z^* r_m = Z\mu f_{Z^*}(x_m) = \quad (18)$$

$$= Z\mu \frac{x_m e^{-\lambda_0 x_m}}{(1 + A_0 x_m)^3} [1 + (\lambda_0 + 3A_0)x_m - \lambda_0^2 x_m^2 - (\lambda_0 A_0^2 + 2\lambda_0^2 A_0)x_m^3 - \lambda_0^2 A_0^2 x_m^4].$$

Das in den Gleichungen (17) und (18) vorkommende $x_m = r_m/\mu$ bestimmt den Ort des Maximums der radialen Dichte. Bemerkenswert ist, dass λ und $Z^* r_m$ von der Ordnungszahl — wenn man von der Abhängigkeit von x_m von der Ordnungszahl absieht — lediglich durch den Faktor $Z\mu$ abhängen, während f_λ und f_{Z^*} durch die Einführung der Variablen x zu universalen, von der Ordnungszahl unabhängigen Funktionen werden. Wenn man von den Gleichungen (17) und (18) ausgeht, so erhält man aus den Zusammenhängen (12), (13) und (15) zur Bestimmung der Grösse

$$Z\mu/a_0 = \xi \quad (19)$$

die Gleichung zweiten Grades,

$$\xi^2 (f_{Z^*} + f_\lambda)^2 - \xi [f_{Z^*} + 2l(l+1)(f_{Z^*} + f_\lambda)] + l^2(l+1)^2 = 0,$$

deren physikalisch interpretierbare Lösung

$$\xi = \frac{f_{Z^*} + 2(f_{Z^*} + f_\lambda)l(l+1) + \sqrt{f_{Z^*}^2 + 4f_{Z^*}(f_{Z^*} + f_\lambda)l(l+1)}}{2(f_{Z^*} + f_\lambda)^2} \quad (20)$$

lautet. Die Gleichung (20) stellt den Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl (durch ξ) und der Stelle x_m des Maximums der Eigenfunktionen (11) (durch f_{Z^*} und f_λ) her. Durch Heranziehung der Gleichung (2) kann der Zusammenhang $Z = Z(x_m)$ bzw. durch Anwendung der Formel (4) der Zusammenhang $Z = Z(r_m)$ leicht tabellarisch dargestellt werden. Aus Abb. 2a und 2b sind die Zusammenhänge $Z = Z(r_m)$ für die tiefsten s -, p -, d -, f -Zustände, also für die $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Zustände ersichtlich. Um die Zusammenhänge besser überblicken zu können, wurde als Abszisse $1/r_m$, der Reziprokwert der Stelle des Maximums gewählt. In diesem Koordinatensystem ist der Zusammenhang $Z = Z(1/r_m)$ durch eine einfache Gerade dargestellt. Eine ausführliche Besprechung dieser Tatsache soll später folgen.

Wenn die Stelle des Maximums bekannt ist, kann aus den Gleichungen (17) und (18) der Wert der Konstanten λ und Z^* bestimmt werden. Es sind nunmehr sämtliche Parameter, die das angenäherte Potential bestimmen, bekannt, da auch die Berechnung des Wertes der Konstanten χ_0 , die den an der Stelle des Maximums der Funktion angenommenen Wert bestimmt, auf keinerlei Schwierigkeiten stößt.

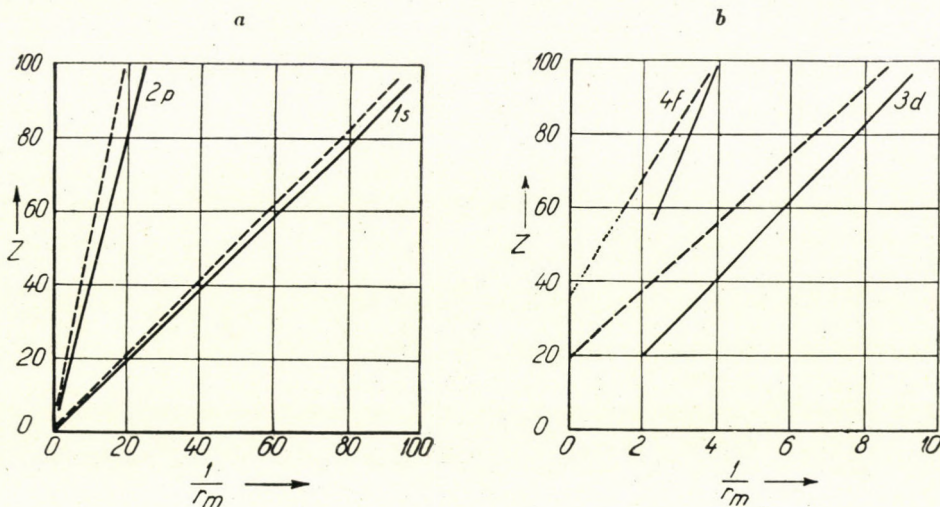


Abb. 2a. Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl und dem Maximum der radialen Dichte der 1s- und 2p-Elektronen.

----- $Z = Z(1/r_m)$ nach Slater
 ————— $Z = Z(1/r_m)$ nach der hier beschriebenen Methode

Abb. 2b. Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl und dem Maximum der radialen Dichte der 3d- und 4f-Elektronen.

----- $Z = Z(1/r_m)$ nach Slater
 ————— $Z = Z(1/r_m)$ nach der hier beschriebenen Methode

Bestimmung der Eigenfunktionen

Die die von Slater angegebene Gestalt aufweisenden Eigenfunktionen, welche die Form der Gleichung (11) besitzen, werden durch die Parameter n^* und γ bestimmt. Wenn die das Potential bestimmenden Konstanten bekannt sind, so können mittels der Gleichungen (12), (13) und (15) diese Parameter ohne weiteres bestimmt werden. Nach Durchführung von kleineren Rechnungen gelangt man zu

$$n^* = (Z\mu f_{Z^*}/a_0)^{1/2} \tag{21}$$

und

$$\gamma = \frac{(Z\mu f_{Z^*})^{1/2}}{r_m} \tag{22}$$

In Abb. 3 und 4 ist die Abhängigkeit dieser Parameter von der Ordnungszahl dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass, während im Falle des 1s-Zustandes die effektive Hauptquantenzahl n^* sehr nahe an die tatsächliche Hauptquantenzahl zu liegen kommt, bei Zuständen mit höheren Hauptquantenzahlen eine derartige Korrelation nicht festgestellt werden kann. Der Parameter γ , durch den die Form der Eigenfunktion hauptsächlich in den äusseren, vom Kern entfernten Gebieten determiniert wird, ändert sich, wie aus Abb. 4 ersichtlich, in guter Näherung proportional zur Ordnungszahl.

Die Bestimmung der Parameter n^* und γ konnte bisher, wenn man die Berechnungen nicht für die einzelnen Atome, sondern für sämtliche Atome des

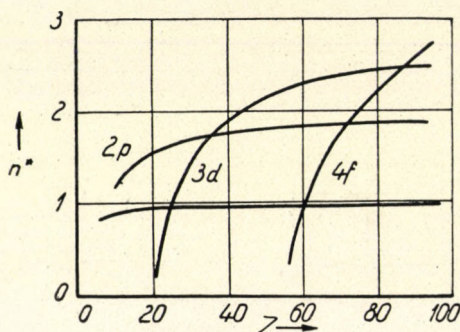


Abb. 3. Abhängigkeit der effektiven Hauptquantenzahl von der Ordnungszahl. Nach Slater beträgt die effektive Hauptquantenzahl unabhängig von der Ordnungszahl für die einzelnen Elektronenzustände :

Zustand	1s	2p	3d	4f
n^*	1	2	3	3,7

periodischen Systems vornehmen wollte, nur auf Grund der von Slater eingeführten halbempirischen Methode durchgeführt werden [6]. Die Definition des in der Methode von Slater vorkommenden Parameters stimmt mit der hier gegebenen überein mit dem Unterschied, dass Slater an Stelle des Parameters die besser zu veranschaulichende Abschirmungskonstante s verwendet. Der Zusammenhang zwischen den zwei Parametern ist folgender :

$$\gamma = \frac{Z - s}{n^* a_0}, \quad (23)$$

wo Z die Ordnungszahl des Atoms, s die Abschirmungskonstante, n^* die Slater'sche effektive Hauptquantenzahl und a_0 den kleinsten Bohrschen Wasserstoffradius darstellt. Slater nimmt die Bestimmung der Werte von n^* und s so vor, dass die Eigenfunktionen für die leichteren Atome vom Helium bis zum Neon

so gut wie möglich mit den durch das Variationsverfahren bestimmten Eigenfunktionen übereinstimmen, und dass sich mit diesen Eigenfunktionen die wichtigsten Atomkonstanten, wie z. B. die Röntgenterme, die Ionisierungsenergien, die diamagnetischen Suszeptibilitäten, für die schwereren Atome im Einklang mit den empirisch gewonnenen Werten ergeben. Die Berechnung der effektiven Hauptquantenzahl n^* und der Abschirmungskonstante s geht nach Slater folgenderweise vor sich.

Für n^* sind folgende Werte zu verwenden :

$$\begin{aligned} \text{wahre Hauptquantenzahl } n &= 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6, \\ \text{effektive Hauptquantenzahl } n^* &= 1 \ 2 \ 3 \ 3,7 \ 4,0 \ 4,2. \end{aligned}$$

Die Bestimmung der Abschirmungskonstante s geschieht folgendermassen. Zuerst werden die Elektronen in die folgenden Gruppen eingeteilt

$$(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d, 4f), (5s, 5p) \dots$$

Es werden also jeweils die zu derselben Hauptquantenzahl gehörenden s - und p -Elektronen zu einer Gruppe zusammengefasst, während die d -, f -, ... Elektronen eine andere Gruppe bilden. Es wird angenommen, dass die energetische Reihenfolge der einzelnen Zustände im Inneren des Atoms mit der oben angegebenen Reihenfolge übereinstimmt, und dass die Elektronen die Zustände auch in dieser Reihenfolge besetzen. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass sich die stabilere Elektronengruppe im Atom im allgemeinen weiter innen, näher zum Kern befindet als die weniger stabile. Auf Grund dieser Annahmen bestehen für die Bestimmung der Abschirmungskonstante s folgende Regeln.

1. Alle Elektronengruppen, die weiter aussen liegen als die untersuchte Gruppe, tragen nichts zu s bei.

2. Jedes Elektron, das zu der Gruppe des untersuchten Elektrons gehört, trägt zur Abschirmungszahl s 0,35 bei. Eine Ausnahme bilden die Elektronen der $1s$ -Gruppe, wo der Beitrag 0,30 ausmacht.

3. Falls das untersuchte Elektron einer (s, p) -Gruppe angehört, so trägt jedes Elektron einer Gruppe, deren Hauptquantenzahl um 1 kleiner ist, 0,85 zur Abschirmungskonstante bei, während der Beitrag der noch weiter innen befindlichen Gruppen 1,00 ist. Wenn das untersuchte Elektron einer (d, f) -Gruppe angehört, so leistet jedes Elektron der weiter innen befindlichen Gruppen, auch jenes von einer Hauptquantenzahl, die um 1 kleiner ist, zur Abschirmungskonstante s einen Beitrag von 1,00.

Nach Slater ist also der Wert der effektiven Hauptquantenzahl n^* innerhalb einer Gruppe von gleicher Hauptquantenzahl eine von der Ordnungszahl unabhängige Konstante, während sich γ gemäss der Formel (23) linear zur Ordnungszahl verändert und die Achse Z an der Stelle $Z = s$ schneidet. In Abb. 4 sind zu Vergleichszwecken auch die von Slater bestimmten Geraden durch gestrichelte Linien eingetragen. Die Übereinstimmung der hier berechneten Kurven

mit den Slaterschen Geraden ist als gut anzusprechen. Grössere prozentuale Abweichungen sind im Fall der $2p$ - und $4f$ -Zustände festzustellen, doch stimmt auch hier der allgemeine Verlauf der Kurven miteinander überein. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, in welcher Weise die effektiven Hauptquantenzahlen der in den $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, und $4f$ -Zuständen befindlichen Elektronen von der Ordnungszahl

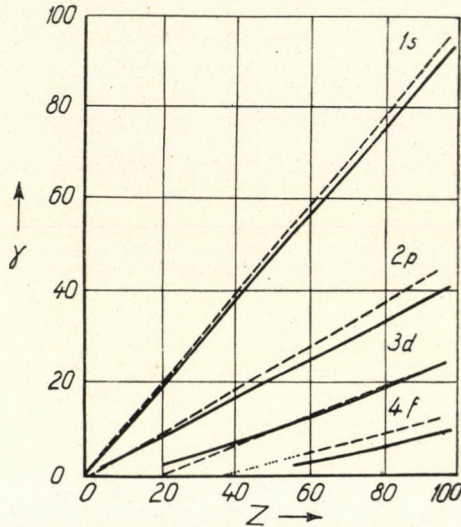


Abb. 4. Abhängigkeit des mit der Abschirmungskonstante zusammenhängenden Parameters γ von der Ordnungszahl.

— — — — — nach Slater
 ————— nach der hier beschriebenen Methode

abhängen. Es ist gut sichtbar, dass im Falle von Zuständen mit einer Hauptquantenzahl 1 und 2 sich die hier berechnete effektive Hauptquantenzahl bei Atomen von höherer Ordnungszahl der nach der Slaterschen Methode bestimmten effektiven Hauptquantenzahl asymptotisch nähert. Bei den Hauptquantenzahlen 3 und 4 zeigt sich eine ähnliche Tendenz, doch kann das asymptotische Verhalten nur bei Elementen von höherer Ordnungszahl, die im periodischen System vorkommen, wahrgenommen werden.

Die Parameter n^* und γ spielen auch noch eine andere wichtige Rolle, indem sie nämlich die Stelle des Maximums der radialen Dichte bestimmen. Nach Gleichung (15) geben die Quotienten der zwei Parameter den Ort an, wo die radiale Dichte ihren Maximalwert erreicht. Die effektive Hauptquantenzahl n^* weist nach den hier durchgeführten Berechnungen im allgemeinen einen kleineren Wert auf als den durch das Slatersche Verfahren bestimmten. Der Parameter γ ist mit Ausnahme des $3d$ -Zustandes gleichfalls kleiner als der von Slater berechnete, es ist deshalb zu erwarten, dass die hier bestimmten Eigenfunktionsmaxima abgesehen vom $3d$ -Zustand nur eine geringere Abweichung

von den durch Slater berechneten aufweisen werden. Im Falle des 3d-Zustandes, wo der hier berechnete Parameter fast genau mit dem von Slater berechneten übereinstimmt, kann auch die Stelle der Maxima infolge der Abweichung in der effektiven Hauptquantenzahl n^* wesentlich voneinander verschieden sein. In Abb. 2a und 2b ist die Ordnungszahl als Funktion von $1/r_m$ angegeben, u. zw. sowohl für die hier als auch für die mit der Slaterschen Methode bestimmten Eigenfunktionen. Wird der Slatersche Wert des Parameters γ aus der Formel (23) in den Ansatz (15) eingesetzt, so ergibt sich

$$\frac{1}{r_m} = \frac{Z - s}{n^{*2} a_0} \quad (24)$$

$1/r_m$ ist also eine lineare Funktion der Ordnungszahl. Aus den Abbildungen 2a und 2b kann man gut ersehen, dass diese lineare Abhängigkeit auch durch die hier berechnete Funktion $1/r_m = 1/r_m(Z)$ in sehr guter Näherung erfüllt wird.

Bestimmung der Energie

Eine der wichtigsten Probleme des wellenmechanischen Atomproblems ist die Bestimmung der Elektronenterme. Diese bestimmen nämlich die Wellenlänge der vom Atom emittierten elektromagnetischen Strahlung und infolgedessen das ganze optische und Röntgenspektrum. Wie wir später zeigen werden, ist die hier angewandte Methode in der geschilderten Form zur Bestimmung von optischen Termen ungeeignet, doch lassen sich mit ihr die Röntgensterme leicht und mit einer genügenden Genauigkeit berechnen.

Bei Berücksichtigung der in den vorhergehenden Abschnitten gemachten Ausführungen ist die Bestimmung der Energierme eine einfache Aufgabe. Aus dem Ausdruck (6) ergibt sich, wenn die Formeln (1) und (10) in Betracht gezogen werden, dass

$$\chi_0 = \frac{Ze^2}{r_m} \frac{e^{-\lambda_0 x_m}}{1 + A_0 x_m} - \frac{Z^* e^2}{r_m} - \frac{1}{2} \frac{\lambda e^2 a_0}{r_m^2} \quad (25)$$

ist, oder, falls die Gleichungen (17) und (18) eingesetzt und die Glieder geordnet werden :

$$\chi_0 = \frac{Ze^2}{\mu} \frac{1}{x_m^2} \left\{ \frac{x_m e^{-\lambda_0 x_m}}{1 + A_0 x_m} - \left(f_{Z^*} + \frac{1}{2} f_\lambda \right) \right\} \quad (26)$$

Die Bestimmung der Energie kann danach mittels der Gleichungen (22) und (26) aus dem Ansatz (14) vorgenommen werden. Demgemäss ist

$$\varepsilon = \frac{Ze^2}{\mu} E(x_m) = - \frac{Ze^2}{\mu} \frac{1}{x_m^2} \left[\frac{x_m e^{-\lambda_0 x_m}}{1 + A_0 x_m} - \frac{f_{Z^*} + f_\lambda}{2} \right] \quad (27)$$

Die Gleichung (27) ist — abgesehen vom Faktor Z/μ — eine universale Funktion der Variablen x_m , was die Berechnungen in hohem Grade erleichtert, da die Funktion $E(x_m)$ unabhängig von der Ordnungszahl in tabellarische Form gebracht und in den weiteren Berechnungen verwendet werden kann. Durch Heranziehung der Formel (19) wurde die Energie der $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Zustände als Funktion der Ordnungszahl bestimmt. Diese Energierterme sind

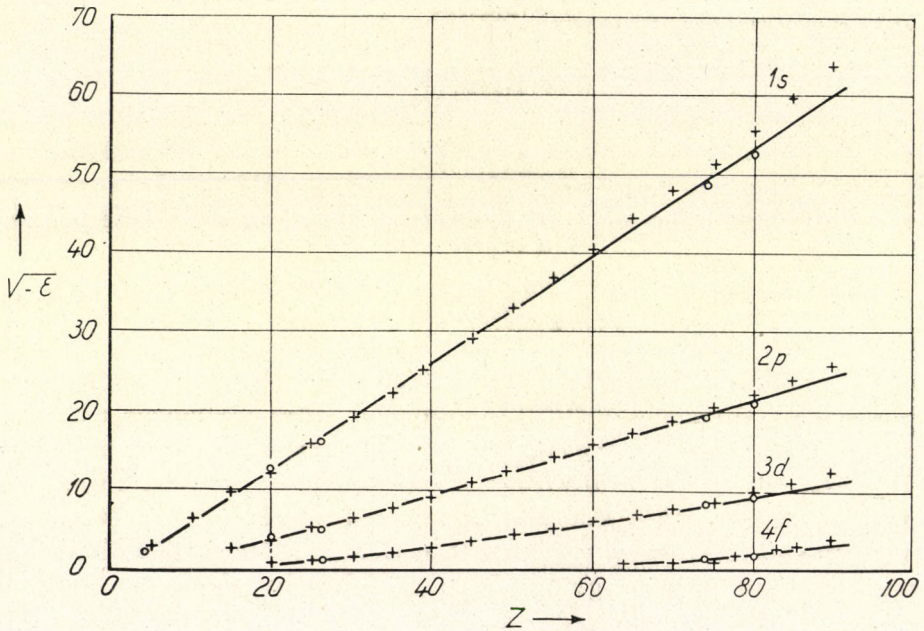


Abb. 5. Abhängigkeit der Energierterme der $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Elektronen von der Ordnungszahl.
 + + + + + + + + + + experimentelle Röntgentermwerte
 ————— nach der hier beschriebenen Methode berechnet (auf Grund der Perturbationsrechnung korrigierte Werte)
 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ nach der Methode des »self-consistent field« berechnet (ohne Berücksichtigung der Austauschenergie)

aus der Röntgenspektroskopie wohlbekannt und können auf Grund der charakteristischen Strahlung der Elemente bestimmt werden. Die Energie der in den $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Zuständen befindlichen Elektronen kann mit den Termen K_I , L_{II} und L_{III} , M_{IV} und M_V , N_{VI} und N_{VII} bzw. mit deren Mittelwerten gleichgesetzt werden. Die Aufspaltung der L -, M - und N -Terme ist das Ergebnis der vom Spin herrührenden Dublettaufspaltung. Beim Vergleich mit den empirischen Werten wurde deren arithmetischer Mittelwert als Wert ohne Spinaufspaltung angenommen. Die für die Röntgenterme gültigen charakteristischen Gesetzmäßigkeiten treten am klarsten zutage, wenn $\sqrt{-\epsilon}$ als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen wird. Die in Abb. 5 mit Kreuzen bezeichneten Punkte ent-

sprechen den auf Grund von röntgenspektroskopischen Messungen festgestellten Termwerten [7], während die Kreise die mit der Methode des »self-consistent field« ohne Berücksichtigung der Austauschglieder berechneten $\sqrt{-\varepsilon}$ Werte darstellen [8]. Die voll ausgezogene Linie zeigt das Ergebnis der mit der hier beschriebenen Methode durchgeführten Berechnungen. Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte ist als gut zu bezeichnen.

Zu einem interessanten Vergleich bietet sich Gelegenheit, wenn die Termwerte der 1s-, 2p-, 3d- und 4f-Elektronen der Ca-, Fe-, W- und Hg-Atome einer Prüfung unterzogen werden. Aus den »self-consistent field«-Berechnungen von *D. R. Hartree* und *W. Hartree*, sowie von *Manning* und *Goldberg* sind diese Energierme gleichfalls bekannt. Sie sind in Tabelle II angegeben, zusammen mit den auf Grund der hier beschriebenen Methode berechneten und gemessenen Röntgentermwerten. Die nach den zwei Verfahren erhaltenen Termwerte weichen weder voneinander noch von den experimentellen Werten wesentlich ab.

Kritische Prüfung der Methode ; das Selbstpotential

Im Laufe der hier entwickelten Methode wurden mehrere Näherungen durchgeführt. Es erscheint daher geboten, nunmehr die Güte dieser Näherungen zu überprüfen und sich von ihrer Berechtigung zu überzeugen.

1. Der erste Näherungsschritt im Laufe der hier entwickelten Methode bestand darin, dass die reduzierte effektive Kernladung sämtlicher Atome als universale Funktion angenommen wurde, was — wie auch aus Abb. 1 ersichtlich — nur approximativ der Wirklichkeit entspricht. Abweichungen zeigen sich jedoch lediglich in den äusseren, vom Atomkern weit entfernten Gebieten. Diese Abweichungen bilden die Ursache für den Umstand, dass diejenigen Eigenfunktionen und Energiewerte, bei deren Bestimmung diese Gebiete eine entscheidende Rolle spielen, weniger gut mit der Erfahrung übereinstimmen als die inneren Teile. Immerhin sind die Verhältnisse besser, als wenn das Thomas-Fermische $\varphi_0(x)$ als reduzierte effektive Kernladung gewählt worden wäre, weil die hier gewählte reduzierte effektive Kernladung ein den wellenmechanischen Erfordernissen entsprechendes exponentiales Verschwinden zeigt, während $\varphi_0(x)$ wie $1/x^3$ im Unendlichen verschwindet. Eine Korrektur des hier begangenen Fehlers soll nicht vorgenommen werden, da es ja diese Vernachlässigung war, die eine analytische Durchführung der Berechnungen und ihre Ausdehnung auf das periodische System ermöglicht hatte.

2. Der zweite Näherungsschritt bestand in der Nichtberücksichtigung des Umstandes, dass das mit dem vorher berechneten Z_p/Z bestimmbare Potential auch das Potential des untersuchten Elektrons enthält, und dass daher das Elektron gleichsam auf sich selbst eine Wirkung ausübt. Dieses Selbstpotential fällt am deutlichsten am Rande des Atoms ins Gewicht, wo infolge dieses Fehlers

das Potential exponential verschwindet und nicht in e/r übergeht, wie es sein sollte. Dieses Selbstpotential beeinflusst die Elektronen in verschiedener Weise. Da das Elektron einer grösseren Abstossungskraft unterworfen ist, verschiebt sich das Maximum der Eigenfunktion in eine grössere Entfernung vom Kern und weist natürlich auch eine lockerere Bindung auf, seine Energie wird also einen kleineren absoluten Wert haben als in der Wirklichkeit.

Die aus dieser Selbstwechselwirkung des Elektrons stammende Energie des Elektrons kann durch eine Perturbationsrechnung berücksichtigt und folgendermassen korrigiert werden.

Die Coulombsche Energie des in einer Entfernung $r_1(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)$ vom Kern befindlichen, mit 1 bezeichneten Elektrons und des in einer Entfernung $r_2(r_2, \vartheta_2, \varphi_2)$ vom Kern befindlichen, mit 2 bezeichneten Elektrons lautet

$$\varepsilon'_1 = \iint \frac{|\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dv_1 dv_2, \quad (28)$$

wo ψ_1 die Eigenfunktion des Elektrons 1 und ψ_2 die des Elektrons 2 bedeutet, und wo die Integrale auf dem ganzen Raum auszudehnen sind. Die Berechnung der Integrale kann ohne Schwierigkeit erfolgen. Wenn man den Ausdruck (8) sowie die Gleichung

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} \frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \frac{r(a)^k}{r(b)^{k+1}} P_k^{|m|}(\cos \vartheta_1) P_k^{|m|}(\cos \vartheta_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (29)$$

angewendet, weiterhin in Betracht zieht, dass die Eigenfunktionen der zwei Elektronen im gegebenen Fall miteinander übereinstimmen, ergibt sich

$$\varepsilon'_1 = \sum_{k=0}^{\infty} a_k F^k, \quad (30)$$

wo die Konstanten a_k im wesentlichen aus den Integralen der dreifachen Legendreschen Polynome zusammengesetzt werden können und wo

$$F^k = (4\pi)^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f^2(r_1) f^2(r_2) \frac{r(a)^k}{r(b)^{k+1}} dr_1 dr_2 \quad (31)$$

ist. In den Gleichungen (29) und (31) bezeichnet $r(a)$ bzw. $r(b)$ den kleineren bzw. den grösseren der beiden Werte r_1 und r_2 , während $f(r) = rR(r)$ den unter (11) definierten radialen Teil der Eigenfunktion darstellt. Die Konstanten a_k wurden unter anderem auch von Slater bestimmt, und für sie von Gaunt eine analytische Formel eingeführt [9]. Die hier benutzten Koeffizienten a_k sind aus der Tabelle III zu ersehen. F^k kann nach partieller Integration in der Form

$$F^k = 32\pi^2 \int_0^{\infty} f^2(r) r^k dr \int_r^{\infty} f^2(r') r'^{-k-1} dr' \quad (32)$$

geschrieben werden. Wird der Ausdruck (11) in die Gleichung (32) eingesetzt und die neue Integrationsvariable $y = 2\gamma r$ eingeführt, so gelangt man zu

$$F^k = \frac{4\gamma}{[(2n^*)!]^2} \int_0^\infty y^{2n^*+k} e^{-y} dy \int_0^\infty y'^{2n^*-k-1} e^{-y'} dy' = \gamma \Phi^k(n^*). \quad (33)$$

Der Ausdruck (33) kann sofort integriert und in geschlossener Form angegeben werden, wenn die effektive Hauptquantenzahl n^* eine ganze Zahl ist. Die hier ausgerechneten effektiven Hauptquantenzahlen sind aber von einigen Ausnahmefällen abgesehen nicht ganze Zahlen, und deshalb muss die in (33) angegebene Form verwendet werden.

3. Der in der hier beschriebenen Methode vorkommende dritte Näherungsschritt besteht darin, dass die Schrödinger-Gleichung (9) anstatt mit dem aus dem Ausdruck (6) berechenbaren Potential $Z_p e/r$ mittels der durch den Zusammenhang (10) definierten Potentials $Z_p^0 e/r$ gelöst wurde. Dieses approximiert an der Stelle r_m des Maximums der radialen Dichte sehr gut das Potential $Z_p e/r$ — der Funktionswert sowie die ersten und zweiten Differentialquotienten sind identisch — doch kann die Abweichung in den von r_m entfernt liegenden Gebieten bedeutend sein. Besonders auffallend ist diese Abweichung an den nahe zum Kern gelegenen Gebieten, wo $Z_p^0 e/r$ wie $1/r^2$, $Z_p e/r$ dagegen nur wie $1/r$ unendlich wird. Aus der Gleichung (17) folgt, dass λ immer positiv ist, und dass deshalb das sich im Näherungspotentialfeld $Z_p^0 e/r$ bewegende Elektron sich im allgemeinen näher zum Kern befinden wird, als es ohne diese Näherung zu erwarten gewesen wäre. Die im Punkt 2. und 3. angeführten Näherungen heben sich zum Teil auf; wodurch die Korrektur unbedeutend wird.

Die letztere Näherung soll hier mittels des Perturbationsverfahrens korrigiert werden. Der Perturbationsoperator ev kann wie folgt angesetzt werden :

$$-ev = \frac{Z_p e}{r} - \frac{Z_p^0 e}{r} = \frac{Ze}{r} \frac{e^{-\lambda_0 x}}{1 + A_0 x} - \frac{Z^* e}{r} - \frac{1}{2} \frac{\lambda e}{r^2} - \frac{Z_0}{e}. \quad (34)$$

Dies soll nun in eine Reihe an der Stelle r_m , des Maximums der radialen Dichte des Elektrons, entwickelt werden. Da der Wert beider Potentials sowie der ihrer ersten und zweiten Differentialquotienten an dieser Stelle miteinander übereinstimmt, erhält man

$$ev = \frac{1}{3!} \left[\frac{\partial^3(ev)}{\partial r^3} \right]_{r=r_m} (r - r_m)^3 + \frac{1}{4!} \left[\frac{\partial^4(ev)}{\partial r^4} \right]_{r=r_m} (r - r_m)^4 + \dots \quad (35)$$

Die Perturbationsenergie erster Ordnung lautet :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1'' &= \int \psi^* e^2 v \psi dv = \\ &= \frac{e^2}{3!} \left[\frac{\partial^3 v}{\partial r^3} \right]_{r=r_m} \int (r - r_m)^3 \psi^* \psi dv + \frac{e^2}{4!} \left[\frac{\partial^4 v}{\partial r^4} \right]_{r=r_m} \int (r - r_m)^4 \psi^* \psi dv + \dots \end{aligned} \quad (36)$$

Die hier vorkommenden Integrale und Differentialquotienten können leicht ausgerechnet werden, führen jedoch zu langen Formeln, von deren Veröffentlichung hier abgesehen wird.

Bei Berücksichtigung dieser Perturbation ergibt sich, dass bei denjenigen Atomen, bei denen die 1s- und 2p-Elektronen eng an den Kern gebunden sind, die im Punkt 2. und 3. erwähnten Näherungen einander fast vollständig kompensieren, während bei den lockerer gebundenen Elektronen die Störungsenergie der dritten Näherung ihrem Betrage nach die der zweiten übertrifft.

LITERATUR

1. P. Gombás, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Birkhäuser, Basel, 1950.
2. P. Gombás und R. Gáspár, Acta Physica Hungarica, I. No. 3., 1952.
3. E. Fermi, Rend. Accad. Lincei **6**, 602, 1927; Zs. f. Phys. **48**, 73, 1928; P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949.
4. Man vgl. z. B. P. Gombás l. c.
5. E. Rasetti, Rend. Lincei **6**, **7**, 915, 1928; Zs. f. Phys. **49**, 546, 1928.
6. J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.
7. Landolt—Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen, Springer, Berlin, 1950.
8. D. R. Hartree und W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **149**, 210, 1935; M. F. Manning und J. Millmann, Phys. Rev. **49**, 848, 1936; M. F. Manning und L. Goldberg, Phys. Rev. **63**, 662, 1938.
9. J. C. Slater: Phys. Rev. **34**, 1293, 1929; F. A. Gaunt, Trans. Camb. Phil. Soc. 1929; E. U. Condon und G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, University Press, 1935, S. 176 ff.
10. In (9) sollte für Z_p die effektive Kernladung eines einfach ionisierten Atoms eingesetzt werden, während die von uns eingesetzte Kernladung (6) bezieht sich auf neutrale Atome. Bezüglich des Fehlers siehe S. 165—168.

TABELLE I

Einige für das Hg-Atom berechnete Werte der reduzierten effektiven Kernladung

| x | Z_p/Z
nach Hartree | $Z_p/Z =$
$= e^{-\lambda_0 x} / (1 + A_0 x)$ |
|-------|-------------------------|---|
| 0,19 | 0,794 | 0,801 |
| 0,517 | 0,595 | 0,592 |
| 1,295 | 0,345 | 0,339 |
| 2,32 | 0,1879 | 0,1905 |
| 3,52 | 0,1134 | 0,1140 |
| 4,9 | 0,0678 | 0,0680 |
| 7,45 | 0,0289 | 0,0297 |
| 9,6 | 0,0161 | 0,0162 |
| 15,0 | 0,005 | 0,0026 |

TABELLE II

Energierterme des Röntgenspektrums der Ca-, Fe-, W- und Hg-Atome

| | | Ca | Fe | W | Hg |
|----------------------|----------------------------|--------|--------|---------|---------|
| K | experimentelle Werte | 148,7 | 261,95 | 2560,15 | 3057,95 |
| | hier berechnet | 143,2 | 254,6 | 2357,0 | 2780,2 |
| | nach Hartree | 149,2 | 261,6 | 2382,0 | 2776,5 |
| L _{II, III} | experimentelle Werte | 12,825 | 26,35 | 400,25 | 487,98 |
| | hier berechnet | 13,3 | 27,3 | 381,0 | 452,8 |
| | nach Hartree | 12,795 | 26,51 | 370,25 | 446,0 |
| M _{IV, V} | experimentelle Werte | | 0,155? | 67,53 | 86,32 |
| | hier berechnet | | 0,658 | 66,2 | 84,5 |
| | nach Hartree | | 0,7578 | 67,75 | 85,25 |
| N _{VI, VII} | experimentelle Werte | | | 1,99 | 3,675 |
| | hier berechnet | | | 1,863 | 4,295 |
| | nach Hartree | | | 1,689 | 4,194 |

TABELLE III

| l | m _l | | k=0 2 4 6 | | | |
|---|------------------|---|-----------|--------|--------|----------|
| | m _l ' | | | | | |
| s | 0 | 0 | 1 | | | |
| | 1 | 1 | 1 | 1/25 | | |
| | 1 | 0 | 1 | -2 | | |
| | 0 | 0 | 1 | 4 | | |
| d | 2 | 2 | 1 | 4/49 | 1/441 | |
| | 2 | 1 | 1 | -2 | -4 | |
| | 2 | 0 | 1 | -4 | 6 | |
| | 1 | 1 | 1 | 1 | 16 | |
| | 1 | 0 | 1 | 2 | -24 | |
| | 0 | 0 | 1 | 4 | 36 | |
| f | 3 | 3 | 1 | 25/225 | 9/1089 | 1/736164 |
| | 3 | 2 | 1 | 0 | -21 | -6 |
| | 3 | 1 | 1 | -15 | 3 | 15 |
| | 3 | 0 | 1 | -20 | 18 | -20 |
| | 2 | 2 | 1 | 0 | 49 | 36 |
| | 2 | 1 | 1 | 0 | -7 | -90 |
| | 2 | 0 | 1 | 0 | -42 | 120 |
| | 1 | 1 | 1 | 9 | 1 | 225 |
| | 1 | 0 | 1 | 12 | 6 | -300 |
| | 0 | 0 | 1 | 16 | 36 | 400 |

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ И ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОНОВ АТОМОВ

Р. Гашпар

РЕЗЮМЕ

Первая часть статьи занимается исследованием потенциалов, определенных при помощи метода самосогласованного поля, и обобщением их на все элементы периодической системы. В статье показывается, что приведенный эффективный заряд ядер нейтральных атомов — используя принятые обозначения — Z_p/Z является с хорошим приближением универсальной (независимой от порядкового номера) функцией места, если расстояние от атомного ядра $\mu = 0,8853a_0 Z^{1/3}$ измеряется у разных атомов разныи единицей. Универсальная функция может быть хорошо аппроксимирована также с аналитическим выражением простого вида. Одно из возможных применений вышеуказанного результата состоит в том, что открывается возможность определить хорошие исходные потенциалы для расчетов при помощи метода самосогласованного поля. Универсальный приведенный ядерный заряд особенно в аналитической форме, делает возможным также определение посредством расчетов волновой механики важных постоянных атомной физики для всех элементов периодической системы. Во второй части статьи один метод Разетти используется для решения одноэлектронного уравнения Шредингера и развивается дальше таким образом, что открылась возможность аналитического определения собственных функций и энергий электронов всех элементов в состоянии s , p , d и f с наиболее глубокой энергией. Автор сравнил эти собственные функции с собственными функциями, определенными при помощи полумпирического метода Слетера. Определенные при помощи этого метода Рентгеновы термы хорошо совпадают с измеренными и термами рассчитанными по методу самосогласованного поля.

THE PASSAGE OF A WAVE PACKET THROUGH A POTENTIAL BARRIER

By
L. JÁNOSSY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, BUDAPEST
DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS

(Received: 23. V. 1952)

It is shown that an one-dimensional wave packet colliding with an infinitely thin potential barrier splits as the result of the collision into two parts; analytic expressions for the fragments are given.

§ 1. Many treatments are given of the reflexion and transmission of a plane wave through a potential barrier. From the behaviour of the plane wave one can anticipate what happens to a finite wave packet if it collides with a potential barrier: it is expected that such a packet breaks into two, a reflected packet and a transmitted packet. To our knowledge this process has never been investigated in detail. Because of the importance of the problem we find it worth while — in spite of the very elementary procedure — to show in detail how such a splitting up of a wave packet proceeds.

For simplicity we consider an infinitely high but infinitely thin barrier. This type of barrier depends on one parameter only and thus it leads to a most straightforward treatment.

We consider thus a potential energy

$$V(x) = \gamma\delta(x),$$

integrating the Schrödinger equation

$$-\frac{1}{2} \psi'' = -\gamma\psi\delta(x) + i\dot{\psi} \quad (1)$$

into a small interval to both sides of $x = 0$ we find as the boundary condition

$$\begin{aligned} \psi(-0) &= \psi(+0) = \psi(0) \\ \psi'(+0) - \psi'(-0) &= 2\gamma\psi(0). \end{aligned} \quad (2)$$

Thus the problem reduces to that of finding to a given initial condition a solution of the free particle problem with a break of the derivative at the point $x = 0$ as given by (2).

Such a solution must necessarily be written as

$$\psi(x,t) = \psi_1(x,t) + \Delta(x)\psi_2(x,t), \quad (3)$$

where

$$\Delta(x) = \begin{cases} 1 & x < 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases}$$

and both $\psi_1(x,t)$ and $\psi_2(x,t)$ are solutions of the free particle problem, i. e.

$$-\frac{1}{2} \psi_k''(x,t) = i\dot{\psi}_k(x,t) \quad k = 1,2. \quad (4)$$

According to (3) $\psi(x,t)$ is also a solution of (3) for $x \neq 0$. So as to make $\psi(x,t)$ at $x = 0$ satisfy the conditions (2) we require the following conditions on $\psi_1(x,t)$ and $\psi_2(x,t)$

$$\begin{aligned} \psi_2(0,t) &\equiv 0 \\ \psi_2'(0,t) &\equiv 2\gamma\psi_1(0,t). \end{aligned} \quad (5)$$

From (5) it follows that

$$\begin{aligned} \psi_2(x,t) &= \gamma(\Psi(x,t) - \Psi(-x,t)) \\ \psi_1(x,t) &= \Psi'(x,t), \end{aligned} \quad (6)$$

where $\Psi(x,t)$ is an arbitrary solution of (4). Thus our solution is

$$\psi(x,t) = \Psi(x,t) + \Delta(x)\gamma(\Psi(x,t) - \Psi(-x,t)). \quad (7)$$

We have thus to determine $\Psi(x,t)$ for a given initial condition. To do this we assume that initially, i. e. at $t = 0$ $\Psi(x,t)$ is concentrated into the vicinity of an initial value $x_0 \ll 0$. Thus at $t = 0$ $\Psi(x,t) = 0$ for $x > 0$, thus supposing :

$$\Psi(x,0) = 0 \quad \text{for } x > 0 \quad (8)$$

we can write

$$\psi(x,0) = \Psi'(x,0) + \gamma\Psi(x,0). \quad (9)$$

The solution of (9) is

$$\Psi(x,0) = e^{\gamma x} \int_{\infty}^x e^{-\gamma x'} \psi(x',0) dx'. \quad (10)$$

Extending (10) to values $x > 0$ we find that (8) is indeed satisfied.

At an arbitrary time $t > 0$ we have

$$\Psi(x,t) = e^{\gamma x} \int_{\infty}^x e^{-\gamma x'} \psi(x',t) dx'. \quad (11)$$

Indeed (11) satisfies the boundary condition (10) and is also a solution of (4). The latter we show by differentiating (11) twice into x , we find as the result of a simple calculation

$$\Psi''(x,t) = e^{\gamma x} \int_{\infty}^x e^{-\gamma x'} \psi''(x',t) dx'. \quad (12)$$

Thus

$$-\frac{1}{2} \Psi''(x,t) - i \dot{\Psi}(x,t) = e^{\gamma x} \int_{-\infty}^x e^{-\gamma x'} \left(-\frac{1}{2} \psi''(x',t) - i \dot{\psi}(x',t) \right) dx' \equiv 0.$$

Thus Ψ is a solution of (4) provided ψ is one.

§ 2. The physical meaning of (7) is straightforward. $\Psi'(x,t)$ represents a packet crossing the barrier, i. e. it may be a packet moving from the left to the right across the barrier. At the beginning this packet is followed by the packet represented by $\Psi(x,t)$ moving in the same fashion. However, when $\Psi'(x,t)$ crosses the barrier the $\Psi(x,t)$ term disappears on account of the factor $\Delta(x)$, thus only part of the superposed packet $\psi(x,t)$ crosses the barrier.

After the crossing of the barrier, $\Psi(-x,t)$ becomes important to the left of the barrier, as it represents the mirror-image of $\Psi(x,t)$. As $\Psi(x,t)$ proceeds in the positive x -direction $\Psi(-x,t)$ proceeds in the negative x -direction and it represents the reflected part of the particle. Thus in equation (7) :

$\Psi'(x,t)$ represents the transmitted parts of the particle,

$\gamma \Delta(x) (\Psi(x,t) - \Psi(-x,t))$ represents the reflected part of the particle.

§ 3. We remember that a well known solution of (4) is as follows :

$$\bar{\psi}(x,t) = \frac{\pi^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{1+it}} \exp \left\{ -\frac{(x-x_0-vt)^2}{2(1+it)} + i(x-x_0)v \right\} \quad (13)$$

or

$$|\bar{\psi}(x,t)|^2 = \frac{\pi^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{1+t^2}} \exp \left\{ -\frac{(x-x_0-vt)^2}{1+t^2} \right\}.$$

If $v \gg 1$, then this packet is much broader than its own de Broglie wave-length and it moves with a velocity v along the x axis, diffusing only slowly.

Inserting (13) into (11) we get a function $\Psi(x,t)$ and inserting this into (7) we get a solution $\psi(x,t)$ corresponding to the motion of the particle in the presence of the barrier. $\psi(x,t)$ thus obtained is an exact solution of the Schrödinger equation including the potential barrier. For $t = 0$ and for a considerable time afterwards

$$\psi(x,t) \approx \bar{\psi}(x,t) \quad \text{for } x \sim x_0$$

and

$$\psi(x,t) \approx \bar{\psi}(x,t) \approx 0 \quad \text{for } |x-x_0| \gg \sqrt{1+t^2}. \quad (14)$$

Thus $\psi(x,t)$ represents to begin with a packet very similar to that given by (13). After the collision it breaks up into two parts proceeding into opposite directions.

From the integral representation of $\Psi(x,t)$ it is, however, clear that the two parts of the packet diffuse much at the same rate as the packet as a whole did diffuse before breaking up.

The shape of the Ψ packet can be obtained in good approximation as follows.

From (11) and (13) we find for $t = 0$ with $x - x_0 = \xi$

$$\Psi(x_0 + \xi, 0) = e^{\gamma\xi} \int_{-\infty}^{\xi} \exp\left(-(\gamma + iv)\xi' - \frac{1}{2}\xi'^2\right) d\xi'.$$

(For $t > 0$ the expression is similar.)

The right hand expression can be written in form of a complex error integral.

Using the rapidly converging expansion

$$\int_x^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{e^{-x^2}}{2x} \left(1 - \frac{a_1}{x^2 + 1} + \frac{a_2}{(x^2 + 1)(x^2 + 2)} - + \dots \right)$$

$$a_1 = \frac{1}{2}, \quad a_2 = \frac{1}{4}, \dots$$

we have

$$|\Psi(x_0 + \xi, 0)|^2 = \frac{e^{-\xi^2}}{\xi + \gamma^2 + v^2} \left| 1 - \frac{a_1}{(\xi + \gamma - iv)^2 + 1} + \dots \right|^2.$$

For large values of v the first term is the most important in the expansion and the factor before the absolute sign gives the shape of the packet in good approximation for not too large values of v , the sum represents a smoothly varying function, thus we see that the reflected packet is not unlike the original one; in particular if $v \gg 1$, then the sum reduces very nearly to 1. Similarly the transmitted packet does not essentially deviate from a Gaussian shaped packet.

ПРОХОЖДЕНИЕ ВОЛНОВОГО ПУЧКА ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНУЮ ГОРКУ

Л. Яноши

Резюме

В статье доказывется, что при столкновении одномерного волнового пучка с бесконечно тонкой потенциальной горкой пучок разщепляется на две части. Для этих частей в статье даются аналитические выражения.

Les *Acta Physica* paraissent en russe, français, anglais et allemand et publient les travaux du domaine de physique.

Les *Acta Physica* sont publiées sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction et écrits à la machine à l'adresse suivante :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est de \$ 6.50.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur des Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Comptecourant No. 45-790-057-50-032) ou l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

The *Acta Physica* publish papers on physics, in Russian, French, English and German.

The *Acta Physica* appear in parts of various size, making up one volume.

Manuscripts should be typed and addressed to :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate of subscription to the *Acta Physica*, is \$ 6.50 a volume. Orders may be placed with «Kultúra» Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Sztálin-ut 2. Account No. 45-790-057-50-032) or with representatives abroad.

Die *Acta Physica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der Physik in russischer, französischer, englischer und deutscher Sprache.

Die *Acta Physica* erscheinen in Heften wechselnden Umfangs. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band \$ 6.50. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen «Kultúra» (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Bankkonto : Nr. 45-790-057-50-032) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

I N D E X

| | |
|--|-----|
| <i>T. A. Hoffmann</i> : Some Investigations in the Field of the Theory of Solids III. Plane and Space Lattice of Similar Atoms. — Т. А. Гоффманн: Исследования в области теории твердых тел. III. Плоскостная и пространственная решетка построенная из однородных атомов | 97 |
| <i>T. A. Hoffmann</i> : Some Investigations in the Field of the Theory of Solids IV. A—B-Type Ordered Binary Systems in the Plane and the Space. — Т. А. Гоффманн: Исследования в области теории твердых тел. IV. Упорядочные бинарные системы типа А—В в плоскости и пространстве | 107 |
| <i>P. Selényi</i> : Erzeugung photographischer Bilder auf Selen durch Kristallisation unter der Einwirkung des Lichtes. — П. Шелени: Фотографирование на селен при помощи своей кристаллизации под влиянием света | 129 |
| <i>I. Kovács</i> : Über die Berechnung der Rotationskonstanten von zweiatomigen Molekül-terminen auf Grund von Störungsdaten. — Расчет ротационных постоянных двухатомных молекулярных терм на основе пертурбационных данных ... | 141 |
| <i>R. Gáspár</i> : Über ein analytisches Näherungsverfahren zur Bestimmung von Eigenfunktionen und Energieeigenwerten von Atomelektronen I. — Р. Гашпар: Аналитический метод для приближенного определения собственных функций и энергий электронов атомов | 151 |
| <i>L. Jánossy</i> : The Passage of a Wave Packet through a Potential Barrier. — Л. Яноши: Прохождение волнового лучка через потенциальную горку | 171 |

Acta Phys. Hung. Tom. II. Fasc. 2. Budapest, 22., X. 1952.

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

Z. GYULAI, L. JÁNOSSY, I. KOVÁCS, K. NOVOBÁTZKY

REDIGIT

P. GOMBÁS

TOMUS II.

FASCICULUS 3.



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1952

ACTA PHYS. HUNG.

ACTA PHYSICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY-U. 21.

Az *Acta Physica* orosz, francia, angol és német nyelven közöl értekezéseket a fizika tárgyköréből.

Az *Acta Physica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a következő címre küldendők:

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Physica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány-u. 21. Bankszámla 04-878-111-48), a külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI, Sztálin-út 2. Bankszámla: 45-790-057-50-032 sz.) vagy külföldi képviselőinél és bizományosainál.

»*Acta Physica*« публикует трактаты из области физических наук на русском, французском, английском и немецком языках.

»*Acta Physica*« выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу:

Acta Physica, Budapest. 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена »*Acta Physica*« — 110 форинтов за том. Заказы принимает Akadémiai Kiadó (Budapest V, Alkotmány-utca 21. Счет Банка № 04-878-111-48), а для заграницы, предприятие по внешней торговле книг и газет »*Kultúra*« (*Budapest, VI., Sztálin-út 2.* Счет Банка № 45-790-057-50-032), или его заграничные представительства и уполномоченные.

LUMINESCENCE OF WILLEMITES CONTAINING MANGENESE AND IRON

By

E. NAGY and Z. BODÓ

RESEARCH LABORATORY FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST.

(Presented by Z. Gyulai — Received 28. III. 1952.)

The poisoning effect of iron is caused by several agencies.

It is shown that the iron has a concurrent absorption for 2537 Å excitation and in addition has some absorption for the emitted manganese luminescence.

Both effects are, however, inadequate to explain entirely the poisoning effect. The iron is also capable of prohibiting the radiative transition of the excitation energy absorbed previously on the manganese itself.

A formula was derived to account for the brightness of manganese and iron containing willemites at low temperatures. The agreement between measured and calculated values is quite satisfactory.

Introduction

It was established long ago that impurities of the iron group (chromium, iron, nickel, cobalt) act as poisons of luminescence in most materials. From an investigation of substances containing various amounts of activator and killer one can hope to gain some insight into the mechanism of luminescence in these materials.

The killer effect, i. e. the incorporation of foreign ions, with the resulting light output decrease, can be caused in several possible ways and therefore the relative contribution of each must be separately taken into account. We discuss here in this respect the zinc silicates activated by manganese and containing iron.

It is evident that the observed light decrease of fluorescent materials containing foreign atoms too may be caused by any of the following mechanisms :

- a) concurrent absorption of the exciting radiation,
- b) absorption of the emitted luminescence and
- c) lowering of the temperature, above which temperature quenching sets in.
- d) This means, that all contributions resulting from a), b) and c) must be

separately measured and taken into account, and only the remaining efficiency loss which cannot be explained by mechanisms a)–c) will be termed by us real killer effect.

a) In order to ascertain, whether the absorption of the excitation (2537 Å) is increasing due to the added killer, it was found necessary to devise a method for the determination of the absorption coefficient of substances, available only in grains of linear dimensions below 20 microns. This problem was solved by one of us [1]. The main feature of our method lies in the derivation of the diffuse reflexion, dependent on the grain size and absorption coefficient. The calculations show that the light reflected is dependent only on the product of grain size and absorption coefficient. Applying therefore a thick layer composed of grains of as homogeneous a size distribution as possible, the determination of the absorption coefficient is made possible by the measurement of the diffuse reflexion.

Having applied this method to willemites containing various amounts of manganese and iron [2] we got :

$$\mu/\text{cm} (2537 \text{ \AA}) = 20 + 600 C_{Mn} + 1200 C_{Fe},$$

C_{Mn} standing for the manganese, C_{Fe} for the iron content, both expressed in weight percents.

It was found that these values show no change with temperature (between 170° and 570° K) [2].

These experiments have thus shown that the iron gives rise to a concurrent absorption, which is one of the causes of the observed light decrease. The determination of the efficiency loss caused by this concurrent absorption will be given later in this paper.

b) It was observed that the iron-containing silicates were almost colourless and the measurements showed that the absorption coefficient in the green (at the emission maximum) was so low, that no substantial light decrease could be caused by the absorption of the emitted fluorescence. This effect was in the magnitude of 20% for the powders with appr. 5% manganese or a similar amount of iron.

It was found therefore that efficiency loss could be encountered in that way too, its size, however, being quite negligible for materials containing a moderate amount of manganese or iron.

c) It must be borne in mind that the activator and killer assume random positions in the lattice, independent of each other. The experimental proof of the above assertions is furnished by the measurement of the absorption coefficient, which was found to be the simple sum of the contributions from the base lattice, activator (manganese) and killer (iron).

Moreover, the width of the emission band, and its temperature dependence, the position of band maxima are all unaffected by the presence of the killer thus showing that the levels of the activator are not modified in this case by the presence of the killer [3]. Besides the decrease in the maximum quantum effi-

ciency caused by the killer, the temperature dependence of the efficiency is greatly modified too. It is invariably found that with increasing amount of killer present, the constants C and E in the formula :

$$\eta = \frac{A}{1 + C e^{-\frac{E}{kT}}} \quad (1)$$

both decrease monotonously [3]. The first mentioned experimental data seem to indicate that the absorption of the excitation and the last phase of the emission act are insensitive to killers. The killer effect may therefore take place only after the absorption and before the emission. This effect consists of at least two separate phases. The one phase — not observable at low temperatures — is characterized by the easier conversion of energy by a radiationless process. (Decrease of E .) The exact physical significance of the exponential expression in (1) is up to now still uncertain [4].

The efficiency loss may be caused by yet another mechanism, namely by a concurrent luminescent emission of the killer itself, which was detected neither in ultra-violet, visible nor near infra-red. An eventual fluorescence in the far infra-red is also excluded by the measurement of the quantum efficiency [5], which was found to be 0, for a material containing appr. 10^{-5} Mn and $5 \cdot 10^{-3}$ Fe.

d) After taking into consideration processes *a)*—*c)* only the remainder of the efficiency loss may be termed killer effect, caused by interaction of activators and killers. This remainder is far from negligible and in fact comprises the greatest part of the observed efficiency loss.

It must be emphasized therefore that the iron is capable of prohibiting the luminescent transition within that manganese centre too, which has already absorbed the ultra-violet excitation.

We have succeeded in deriving an expression which entirely describes the efficiency dependence on manganese and iron contents at low temperatures. This derivation of the constant A in eq. (1) takes into consideration the effects *a)* and *d)*, while the effect *b)* is negligible, and *c)* is eliminated by the use of low temperatures.

Calculation of the contribution from a) and d)

From the fact, that the quantum efficiency assumes a maximum for a specific activator concentration, one may infer that the activator complexes, which lie too close to one another are unable to luminesce. This supposition, which is very similar to the explanation of the concentration quenching of fluorescent organic solutions, leads to the following derivation :

We divide the substance into cells, each having a volume v , and we suppose that only such cells are capable of luminescence which contain one, and only one manganese ion. As was shown, the absorption coefficient in the ultra-violet is linearly increasing with the manganese concentration. We denote by μ_0 the absorption coefficient of the host crystal and all the other impurities except manganese; by μ the absorption coefficient caused by a single manganese ion in a cubic centimetre, and by C the number of manganese ions present in a cubic centimetre. Then

$$\bar{\mu} = \mu_0 + \mu C. \quad (2)$$

We calculate the radiation absorbed on manganese for an infinitely thick specimen of the luminescent material by investigating a layer situated at a depth x from the surface. Denoting by I_0 the incident radiation, the following amount of radiation is absorbed in a layer of thickness dx :

$$dI = -I_0 \bar{\mu} e^{-\bar{\mu}x} dx = -I_0 (\mu_0 + \mu C) e^{-\bar{\mu}x} dx. \quad (3)$$

Part of this absorption takes place on the manganese, namely:

$$dI_{Mn} = -I_0 C e^{-\bar{\mu}x} dx. \quad (4)$$

Integrating between ∞ and 0, we get:

$$\int_0^{\infty} dI_{Mn} = I_{Mn} = -I_0 \mu C \int_0^{\infty} e^{-\bar{\mu}x} dx = I_0 \frac{\mu C}{\mu C + \mu_0} = \frac{1}{1 + \frac{\mu_0}{\mu C}} I_0. \quad (5)$$

This result was already anticipated in the introduction.

We now calculate the probability of a single manganese atom occupying a cell. The unit volume contains $\frac{1}{v} = n$ cells, and C manganese ions will be distributed at random among them.

The probability that just one manganese ion gets into a specified cell is:

$$p_1 = \binom{C}{1} \frac{1}{n} \left(\frac{n-1}{n}\right)^{C-1}. \quad (6)$$

The probability that no manganese ion gets into the cell is similarly:

$$p_0 = \left(\frac{n-1}{n}\right)^C. \quad (7)$$

Thus the entire number of cells in the unit volume, each containing one manganese ion is:

$$n_1 = n p_1 = n \binom{C}{1} \frac{1}{n} \left(\frac{n-1}{n}\right)^{C-1} \approx C e^{-\frac{C}{n}} \quad (8)$$

(C being large enough), whereas the entire number of cells, not containing manganese is :

$$n_0 = np_0 = n \left(\frac{n-1}{n} \right)^C = n \left(1 - \frac{1}{n} \right)^C \approx ne^{-\frac{C}{n}} \quad (9)$$

Now the proportion of the incident radiation absorbed on the luminescent manganese and on all the manganese is :

$$\frac{n_1}{C} = e^{-\frac{C}{n}} \quad (10)$$

Supposing that the energy absorbed in the cells containing only one manganese ion leads invariably to luminescence, while the energy absorbed anywhere else does not lead to luminescence, then the quantum efficiency of luminescence is given by :

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\mu_0}{\mu C}} e^{-Cv} \quad (11)$$

Denoting Cv by y and $\frac{\mu_0 v}{\mu}$ by α , we get

$$\eta = \frac{y}{y + \alpha} e^{-y} \quad (12)$$

which assumes its maximum, when

$$y = \frac{\sqrt{\alpha^2 + 4\alpha} - \alpha}{2} \quad (13)$$

and thus

$$\eta_{\max} = \frac{\sqrt{\alpha^2 + 4\alpha} - \alpha}{\sqrt{\alpha^2 + 4\alpha} + \alpha} e^{-\frac{1}{2}(\sqrt{\alpha^2 + 4\alpha} - \alpha)} \quad (14)$$

This formula was applied to *Fonda's* measurements [6] on zinc silicates containing various amounts of manganese. As *Bodó's* investigation has shown, 1% of manganese, which is equivalent to $4 \cdot 10^{20}$ Mn atoms/cm³ gives an absorption coefficient of 600 cm⁻¹, the value of μ to be used here is $\mu = 1,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Mn/cm}^3}$. The values of μ_0 and v were chosen to give the best fit. So we have here :

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{60}{1,5 \cdot 10^{-18} \cdot C}} e^{-5 \cdot 10^{-22} \cdot C} \quad (15)$$

i. e. $\mu_0 = 60 \text{ cm}^{-1}$, $v = 5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \approx (8 \text{ \AA})^3$, $\alpha = 0,02$, for $\eta_{\max} = 0,761$ at a Mn concentration of 0,66%.

It must be emphasized that η_{\max} depends strongly on μ_0 , the contaminations influencing the position and magnitude of this maximum very markedly. It must be borne in mind too, that this formula cannot be used for any excitations approaching saturation. The measured and calculated values are compiled in Table I. It can be seen that some discrepancy exists for high manganese content, which may be caused very probably by the self-absorption of the emitted luminescence within the material itself (effect *b*).

| K (Mn %) | Measured | Calculated
$I = 133 \eta$ |
|----------|----------|------------------------------|
| 0,01 | 12 | 12 |
| 0,10 | 80 | 65 |
| 0,40 | 96 | 97 |
| 0,60 | 98 | 100 |
| 0,90 | 100 | 99 |
| 1,40 | 96 | 93 |
| 2,00 | 90 | 88 |
| 4,50 | 44 | 49 |
| 5,00 | 34 | 44 |
| 9,00 | | 20 |

Let us now examine the role of iron in this material. With the same notation as that used before, the proportion of the incident radiation absorbed on manganese to the entire absorbed radiation is :

$$\frac{\mu_{Mn} C_{Mn}}{\mu_0 + \mu_{Mn} C_{Mn} + \mu_{Fe} C_{Fe}}$$

Here again μ_0 is the absorption of the host crystal and of all other contaminations (except Fe or Mn).

The number of cells each containing one manganese ion is here :

$$n_{1Mn} = C_{Mn} e^{-\frac{C_{Mn}}{n_{Mn}}} = C_{Mn} e^{-C_{Mn} v_{Mn}}. \quad (16)$$

We again subdivide the unit volume of the material, containing n_{Fe} cells, ($n_{Fe} \cdot v_{Fe} = 1 \text{ cm}^3$), and suppose that cells containing even one iron ion will be non-luminescent. Then the number of cells containing no iron is :

$$n_{0Fe} = n_{Fe} e^{-C_{Fe} v_{Fe}}. \quad (17)$$

Of all the n_{1Mn} cells containing one manganese ion each there will be $\frac{n_{0Fe}}{n_{Fe}}$ which are not killed by iron (contain no iron). The number of such cells is obviously :

$$C_{Mn} e^{-C_{Mn} v_{Mn}} e^{-C_{Fe} v_{Fe}}.$$

Now the proportion of incident radiation absorbed on the luminescent manganese and on all the manganese is :

$$\frac{C_{Mn} e^{-C_{Mn} v_{Mn}} e^{-C_{Fe} v_{Fe}}}{C_{Mn}}$$

The quantum efficiency of the material contaminated by iron is thus given by :

$$\eta = \frac{\mu_{Mn} C_{Mn}}{\mu_0 + \mu_{Mn} C_{Mn} + \mu_{Fe} C_{Fe}} e^{-C_{Mn} v_{Mn}} e^{-C_{Fe} v_{Fe}} \quad (18)$$

This formula was checked against *Kröger's* measurements [7]. *Kröger* measured the brightness of a series of luminescent willemite at -180°C each containing 0,55% Mn and varying amounts of iron. Substituting therefore our

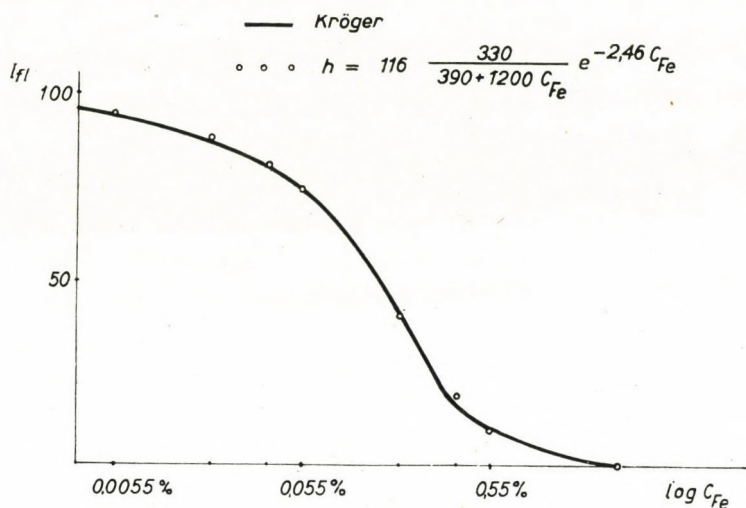


Fig. 1.

previously determined absorption coefficients into eq. (18): $\mu_0 = 60 \text{ cm}^{-1}$, $v_{Mn} = 5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$, $\mu_{Mn} \cdot C_{Mn} = 0,55 \cdot 600 = 330 \text{ cm}^{-1}$ and our experimental value for 1% Fe of 1200 cm^{-1} , it is to be seen that the entire range is accurately covered and we get for $v_{Fe} = 60 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \approx (18 \text{ \AA})^3$. The measured and calculated values are plotted in Fig. 1.

It can be seen that the effect of iron is fully reproduced by an appropriate selection of v_{Fe} , all the other constants being derived from our independent absorption measurements and from the already known effect of manganese concentration upon quantum efficiency. This means that our supposition seems to be correct and the derived v_{Fe} value has a physical significance.

This formula can easily be generalized for the case of more than one contamination, and the absorption of the emitted luminescence can be accounted for by further $e^{-\mu C}$ functions.

The earlier derivations and applications of this formula are discussed by *Ewles* [8]. Recently *Johnson* and *Williams* [9] used a similar picture for the concentration dependence of KCl · Tl luminescence. In their calculation the absorption coefficients for host lattice and activator were selected to give the best fit to the data. Our derivation goes a step further by substituting the measured absorption coefficients and thereby reducing the number of constants freely selected.

The killer effect of iron in manganese activated zinc silicate is found to consist of two items: 1. There is a concurrent absorption and 2. the iron is capable of dissipating the energy already absorbed in the manganese. This energy dissipation takes place from a distance approx. twice as great as that between two neighbouring manganese ions. It must be emphasized that this picture is valid only for low temperatures. Our efforts to describe the temperature dependence of quantum efficiency by adequate $v_{Fe}(T)$ and $v_{Mn}(T)$ functions equally good for any willemite containing iron and manganese proved to be totally futile, and we are of the opinion that the difference in the temperature dependence is caused by a separate mechanism, which again favours the quenching by lowering the value of E in eq.(1) (effect c).

REFERENCES

1. Z. Bodó, Acta Phys. Hung. 1, 135, 1951.
2. Z. Bodó, Acta Phys. Hung. 2, 5, 1952.
3. E. Nagy, Acta Phys. Hung. 2, 89, 1952.
4. E. Nagy, Acta Phys. Hung. 1, 115, 1951.
5. Z. Bodó, Acta Phys. Hung. 1952, submitted for publication.
6. G. R. Fonda, J. Phys. Chem. 43, 561, 1939.
7. F. A. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids, p. 192. Elsevier, Amsterdam, 1948.
8. J. Ewles, The Luminescence of Inorganic Solids. Luminescence of a General Discussion held by the Faraday Society. p. 120. Gurney Jackson, London, 1938—1939.
9. P. D. Johnson and F. E. Williams, Journ. Chem. Phys. 18, 1477, 1950.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВИЛЛЕМИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ И ЖЕЛЕЗО

Е. Надь и З. Бодо

Резюме

Понижающее влияние железа на светимость при возбуждении 2537 Å может быть сведено к многим причинам.

Во-первых в отношении излучения в 2537 Å железо проявляется конкурентным абсорбентом. Во-вторых железо способно абсорбировать даже и зеленый люминесцирующий свет.

Однако эти два действия недостаточны для объяснения всего понижения светимости. Присутствие железа может препятствовать также преобразование ультрафиолетового света абсорбированного на марганце.

Авторы вывели формулу, которая хорошо совпадает с зависимостью светимости от содержания марганца и железа при низкой температуре. Приводится один из возможных способов вывода формулы.

THE DIAMAGNETIC ANISOTROPY OF FOUR-RING CONDENSED AROMATIC HYDROCARBONS

By

R. PAUNCZ and F. BERENCZ

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, UNIVERSITY OF SZEGED

(Presented by P. Gombás. — Received 28. III. 1952.)

The diamagnetic anisotropy of four-ring aromatic hydrocarbons was investigated on the basis of *F. London's* quantum mechanical method. It has been attempted to establish in the case of an identical number of rings, how the diamagnetic anisotropy depends upon the shape of the molecule. In general the results of the theoretical calculations are in good agreement with the experimental values. The deviation does not exceed 7 per cent.

Introduction

The diamagnetic susceptibility of the aromatic hydrocarbons exhibits a great degree of anisotropy, perpendicularly to the plane of the molecule its absolute value is far higher than in the direction parallel to the plane. *Ehrenfest, Raman, Krishnan* and *Lonsdale* [1] attempted to interpret this phenomenon by assuming that the electrons move in orbitals extending over the whole molecule. Based on the latter conception *Pauling* [2] set up a semi-classical theory, his results were in good agreement with the experiment if the number of the rings were not too high. On the basis of the molecular orbital method *F. London* [3] treated the problem quite generally, showing that the phenomenon can only occur in the case of aromatic hydrocarbons, and calculating the diamagnetic anisotropy of benzene, naphthalene, phenanthrene, anthracene, pyrene and diphenyl. *Brooks* [4] elaborated London's procedure still further (taking the overlap integral into consideration), and comparing his data with those obtained by means of the Slater-Pauling method. *O. Schmidt* [5] used the box model for his computations. *Squire* [6] treated the question of coronene using London's method. Recently *McWeeny* [7] investigated the diamagnetic anisotropy of the poly-phenyls and aromatic compounds possessing hexagonal symmetry. *G. Berthier* [8], *M. Mayot* and *B. Pullman* extended the investigation to various hydrocarbons.

In this paper the diamagnetic anisotropy of four-ring condensed aromatic hydrocarbons (naphthalene, 3,4-benzphenanthrene, 1,2-benzanthracene, chrysene, triphenylene) will be calculated according to *F. London's* method. It is intended to establish on the one hand, to what extent London's method can be used for the calculation of large aromatic hydrocarbons and on the other, the dependence

in the case of an identical number of rings, of the diamagnetic anisotropy upon the shape of the molecule. According to Pauling's semi-classical method, namely in four of the five compounds, this value is quite identical and the fifth also shows only a very slight deviation. Considering that results obtained with London's method have so far been in far better agreement with the experiment than those of Pauling, it can be anticipated that the application of this method will enable a satisfactory investigation of the question.

Still various other aspects render the determination of the diamagnetic anisotropy of the condensed aromatic hydrocarbons of interest. In the first place it provides information concerning the structure of the molecule, and it can also be very useful at the X-ray examination of crystals. Knowing the value of the susceptibility of the molecule and the crystal it is possible under certain conditions [7] to calculate the relative orientation of the molecules in the crystal. The latter can be determined in quite exceptional cases by means of X-ray analysis only, thus this new way opens up a new line of approach for the investigation of the structure of the crystal.

The method of calculation

The basic assumptions used are as follows: a) The interaction between the π electrons and the σ electrons can be neglected. b) This total electron function is constructed as a product of the one-electron function, in each orbital two electrons can be placed (Pauli's principle). The single molecular orbitals are constructed as a linear combination of the atomic orbitals.

In the presence of a magnetic field the Schrödinger equation has the following form:

$$\left[\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} (i\vec{\nabla} - \vec{\alpha})^2 + V \right] \psi = E\psi, \quad (1)$$

$$\vec{\alpha} = \frac{2\pi e}{hc} \vec{A}.$$

\vec{A} means the vector potential. Denoting the electron function belonging to the atom k by u_k , the solution is assumed as follows [7]:

$$\psi = \sum_k c_k e^{i(\alpha_k r)} u_k + \psi'. \quad (2)$$

ψ' is a first order perturbation term. On the basis of F. London's method, applying the perturbation calculation, the following determinantal equation is obtained for the determination of the unknown energy values:

$$|\gamma_{kl} e^{i\vec{v} \cdot \vec{a}_{lk}} - x_{kl}| = 0, \quad (3)$$

$$\eta_{kl} \begin{cases} = 1 & \text{if } l \text{ and } k \text{ are the indices of adjacent atoms.} \\ = 0 & \text{if } l \text{ and } k \text{ do not belong to adjacent atoms.} \end{cases}$$

$$\tilde{v} = \frac{\pi e}{hc} HS, \quad a_{lk} = \frac{x_k y_l - x_l y_k}{S} \quad (4)$$

x_k, y_k represent the coordinates of the atom k , H the magnetic field strength and S one sixth of the area of the benzene ring ($S = \frac{\sqrt{3}}{4} 1.39^2 [2]$),

$$x = \frac{E - \alpha}{\beta}; \quad \alpha = \int u_k^2 (v - v_k) d\tau; \quad \beta = \int u_k (v - v_k) u_{k+1} d\tau, \quad (5)$$

δ_{kl} Kronecker's symbol (0, if $l \neq k$, 1 if $l = k$).

In the presence of a magnetic field the only possible symmetry operation is the rotation [7] around the axis perpendicular to the plane of the molecule. Taking this into consideration and applying the group theory, the factorisation of the determinant of the 18th order can be carried out for the product of smaller determinants in the case of naphthalene, chrysene and triphenylene.

By expanding the determinantal equations an implicit relation is obtained between the energy values and the magnetic field strength

$$F(x, \tilde{v}) = 0. \quad (6)$$

It can be assumed that the value of the diamagnetic anisotropy is provided by the diamagnetic susceptibility of the π electron orbitals. As regards the p-state this value is as follows:

$$\chi_p = - \left(\frac{\partial^2 E_p}{\partial H^2} \right)_{H=0} = - \beta \left(\frac{\pi e}{hc} S \right)^2 \left(\frac{\partial^2 x_p}{\partial \tilde{v}^2} \right)_{\tilde{v}=0}. \quad (7)$$

The diamagnetic anisotropy of the molecule is obtained by summing the χ_p 's calculated for the occupied states (taking into consideration that in each state two electrons could be arranged). It is suitable to refer the result to benzene as the value of the quotient does not contain an empirical parameter. The roots of equation (6) are known in the absence of a magnetic field ($\tilde{v}=0$), let us denote these with x_p . We expand $x_p(\tilde{v})$ in a power series in the neighbourhood of $\tilde{v}=0$

$$x_p(\tilde{v}) = x_{p0} + x_{p1} \tilde{v} + x_{p2} \tilde{v}^2 + \dots \quad (8)$$

On the basis of equation (7) the value of the diamagnetic anisotropy is equal to the following sum:

$$\Delta\chi = 2 \sum_p \chi_p = -4\beta \left(\frac{\pi e}{hc} S \right)^2 \sum_p x_{p2}. \quad (9)$$

The diamagnetic anisotropy of benzene is as follows [3]:

$$\Delta\chi_B = 32\beta \left(\frac{\pi e}{hc} S \right)^2. \quad (10)$$

The value of the quotient relating to benzene becomes :

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_B} = -0,125 \sum_p x_{p2}. \quad (11)$$

The value of x_1 and x_2 can be calculated on the basis of the implicit relation $F(x, \vartheta) = 0$ by means of the following equations :

$$F_{\vartheta} + F_x \frac{\partial x}{\partial \vartheta} = 0, \quad (12)$$

$$F_{\vartheta\vartheta} + 2 \frac{\partial x}{\partial \vartheta} F_{x\vartheta} + \left(\frac{\partial x}{\partial \vartheta}\right)^2 F_{xx} + F_x \frac{\partial^2 x}{\partial \vartheta^2} = 0. \quad (13)$$

From these equations we get :

$$x_1 = \left(\frac{\partial x}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = -\frac{F_{\vartheta}(0)}{F_x(0)}, \quad (14)$$

$$x_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial \vartheta^2}\right)_{\vartheta=0} = -\frac{F_{\vartheta\vartheta}(0) + 2x_1 F_{x\vartheta}(0) + x_1^2 F_{xx}(0)}{F_x(0)}. \quad (15)$$

When carrying out the calculations the change involved by retaining the overlap integral was also taken into consideration. In this case the following notations are applied :

$$E = \alpha - \gamma\beta, \quad (16)$$

$$y(\vartheta) = y_0 + y_1\vartheta + y_2\vartheta^2 + \dots \quad (17)$$

In this case the value of the diamagnetic anisotropy of benzene is :

$$\Delta'\chi_B = 29,6391 \beta \left(\frac{\pi e}{hc} S\right)^2, \quad (18)$$

and the quotient of the diamagnetic anisotropy :

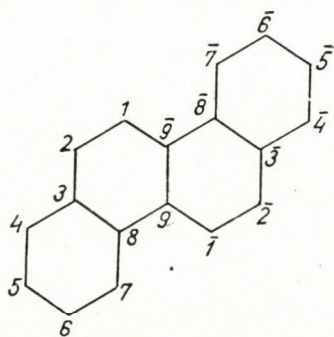
$$\frac{\Delta'\chi}{\Delta'\chi_B} = -0,13496 \sum y_2. \quad (19)$$

y_2 can be expressed by x_0 , x_1 and x_2 :

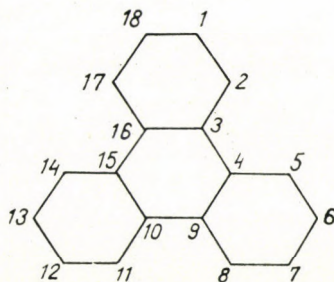
$$y_2 = \frac{x_2}{(1 + \epsilon x_0)^2} - \frac{x_1^2 \delta}{(1 + \delta x_0)^3}. \quad (20)$$

The overlap integral is $\delta=0,25$. Both the equations (18) and (20) are expressed in units $(1-\alpha\delta)$.

To illustrate the method we give the calculations with respect to chrysene and triphenylene.



Chrysene



Triphenylene

Chrysene

The determinantal equation can be factorized, introducing the following functions :

$$\begin{aligned} \varphi_{+i} &= u_i e^{i(\alpha_i r)} + u_{i'} e^{i(\alpha_{i'} r)}, \\ \varphi_{-i} &= u_i e^{i(\alpha_i r)} - u_{i'} e^{i(\alpha_{i'} r)}. \end{aligned} \quad (21)$$

The determinantal equations are as follows :

$$\begin{vmatrix} -x & a^3 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \pm a \\ a^{-3} & -x & a^4 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & a^{-4} & -x & a & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a^3 & \cdot \\ \cdot & \cdot & a^{-1} & -x & a^6 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & a^{-6} & -x & a^7 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a^{-7} & -x & a^3 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a^{-3} & -x & a^{-2} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & a^{-3} & \cdot & \cdot & \cdot & a^2 & -x & a & \cdot \\ \pm a^{-1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a^{-1} & -x & \pm 1 \end{vmatrix} = 0, \quad (22)$$

$$a = e^{i\vartheta}.$$

By expanding the determinants the following equations are obtained :

$$\begin{aligned} D_1 + 2D_2 \cos 12\vartheta \pm (D_3 + 2D_4 \cos 12\vartheta + 2 \cos 24\vartheta) &= 0; \\ D_1 = -x^9 + 10x^7 - 32x^5 + 37x^3 - 11x, & \quad D_2 = x^3 - 2x, \\ D_3 = x^8 - 8x^6 + 19x^4 - 14x^2 + 2, & \quad D_4 = x^4 - 4x^2 + 2. \end{aligned} \quad (23)$$

On the basis of equations (14) and (15) :

$$x_1 = 0,$$

$$x_2 = 144 \frac{D_2(x_0) \pm \{D_4(x_0) + 4\}}{D_1'(x_0) + 2D_2'(x_0) \pm \{D_3'(x_0) + 2D_4'(x_0)\}}. \quad (24)$$

' denotes differentiation with respect to x .

The following Table shows the values x_0 , x_2 and y_2 relating to the occupied states (the occupied states correspond to positive x 's as β is negative).

| x_0 | x_2 | y_2 |
|---------|-----------|-----------|
| 2,49905 | — 5,70763 | —2,16210 |
| 1,70081 | 18,56886 | 9,14197 |
| 1,28566 | —24,03022 | —13,76132 |
| 0,79205 | 83,53046 | 58,18730 |
| 0,52014 | —90,22466 | —70,65480 |

| x_0 | x_2 | y_2 |
|-----------------------------------|---|---|
| 2,16652 | 1,2 373 | 0,54435 |
| 1,53977 | —9,42994 | —4,91637 |
| 1,21644 | 42,17418 | 24,79807 |
| 0,87530 | —51,7 921 | —34,86874 |
| $\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_B}$ | $\left\{ \begin{array}{l} = 4,45305, \\ = 4,54702. \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} (L.) \\ (B.) \end{array} \right\}$ |

Triphenylene

In the presence of a magnetic field the allowed symmetry operations belong to group C_3 . The group has 3 irreducible representations with the following characters :

| | E | C_3 | C_3^2 |
|------------|---|--------------------|--------------------|
| Γ_1 | 1 | 1 | 1 |
| Γ_2 | 1 | $e \frac{2\pi}{3}$ | $e \frac{4\pi}{3}$ |
| Γ_3 | 1 | $e \frac{4\pi}{3}$ | $e \frac{2\pi}{3}$ |

(25)

The function combinations corresponding to the irreducible representations are as follows:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \quad \varphi_{1i} &= v_i + v_{i+6} + v_{i+12}, & i &= 1, 2, \dots, 6 \\ \Gamma_2 \quad \varphi_{2i} &= v_i + v_{i+6} e^{-i \frac{2\pi}{3}} + v_{i+12} e^{i \frac{2\pi}{3}}, & (26) \\ \Gamma_3 \quad \varphi_{3i} &= v_i + v_{i+6} e^{i \frac{2\pi}{3}} + v_{i+12} e^{-i \frac{2\pi}{3}}, & v_i &= u_i e^{i(\alpha_i r)}. \end{aligned}$$

The determinant is factored into the product of 3 determinants of the 6th order. The equations of the separate determinants, and those obtained by their expansion, are the following:

$$\begin{aligned} & \Gamma_1 \\ & \begin{vmatrix} -x & b & . & . & . & 1 \\ b^* & -x & 1 & . & . & . \\ . & 1 & -x & a^{-4} & . & . \\ . & . & a^4 & -x & a^{-1} & . \\ . & . & . & a & -x & a^{-4} \\ 1 & . & . & . & a^4 & -x \end{vmatrix} = 0: \\ & D_1 - D_2 \cos 4\vartheta - 2 \cos 12\vartheta - 2 \cos 16\vartheta = 0, \\ & D_1(x) = x^6 - 7x^4 + 12x^2 - 3, \\ & D_2(x) = 2x^4 - 6x^2 + 2. \\ & x_1^I = 0, \\ & x_2^I = \frac{8}{3} \frac{x_0^4 - 3x_0^2 + 26}{x_0^5 - 6x_0^3 + 6x_0}. \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} & \Gamma_2 \\ & \begin{vmatrix} -x & c & . & . & . & e^f \\ c^* & -x & 1 & . & . & . \\ . & 1 & -x & a^{-4} & . & . \\ . & . & a^4 & -x & a^{-6} & . \\ . & . & . & a^6 & -x & a^{-4} \\ e^{-f} & . & . & . & a^4 & -x \end{vmatrix} = 0. \\ & D_1 - D_2 \cos \left(4\vartheta - \frac{2\pi}{3} \right) - 2 \cos 12\vartheta - 2 \cos \left(16\vartheta - \frac{2\pi}{3} \right) = 0. \\ & x_1^{II} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{x_0^4 - 3x_0^2 + 5}{x_0^5 - 4x_0^3 + 3x_0}, \\ & x_2^{II} = -\frac{2}{3} \frac{A(x_0)}{x_0^5 - 4x_0^3 + 3x_0}. \end{aligned} \quad (28)$$

$$A(x_0) = (15x_0^4 - 36x_0^2 + 9)x_1^2 - \sqrt{3}(8x_0^4 - 12x_0)x_1 - (2x_0^4 - 6x_0^2 - 2).$$

$$\Gamma_3 \begin{vmatrix} -x & d & \cdot & \cdot & \cdot & e^{-f} \\ d^* & -x & 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & -x & a^{-4} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & a^4 & -x & a^{-6} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & a^6 & -x & a^{-4} \\ ef & \cdot & \cdot & \cdot & a^4 & -x \end{vmatrix} = 0.$$

$$D_1 - D_2 \cos\left(4\vartheta + \frac{2\pi}{3}\right) - 2 \cos 12\vartheta - 2 \cos\left(16\vartheta + \frac{4\pi}{3}\right) = 0.$$

$$x_1^{\text{III}} = -x_1^{\text{II}}, \quad (29)$$

$$x_2^{\text{III}} = x_2^{\text{II}}.$$

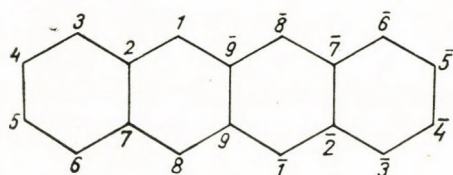
$$b = 2 \cos 2\vartheta, \quad c = e^{-i\vartheta} + e^{i\left(\vartheta + \frac{2\pi}{3}\right)}, \quad (30)$$

$$d = e^{-i\vartheta} + e^{i\left(\vartheta - \frac{2\pi}{3}\right)}, \quad f = i\frac{2\pi}{3}.$$

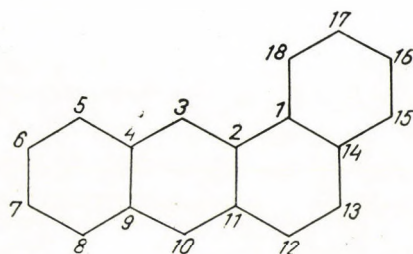
The numerical values are listed in the following table :

| | x_0 | x_1 | x_2 | y_2 |
|------------|---------|----------|-----------|-----------|
| Γ_1 | 0,87938 | 0 | -37,59759 | -25,26683 |
| | 1,34729 | 0 | 29,57178 | 16,54737 |
| | 2,53209 | 0 | -5,83654 | -2,18862 |
| Γ_2 | 0,68404 | -4,78016 | -1,22804 | -4,45304 |
| | 1,28557 | 2,83265 | -5,19093 | -3,84232 |
| | 1,96961 | -1,94751 | -2,95487 | -1,61194 |
| Γ_3 | 0,68404 | 4,78016 | -1,22804 | -4,45304 |
| | 1,28557 | -2,83265 | -5,19093 | -3,84232 |
| | 1,96961 | 1,94751 | -2,95487 | -16,1194 |

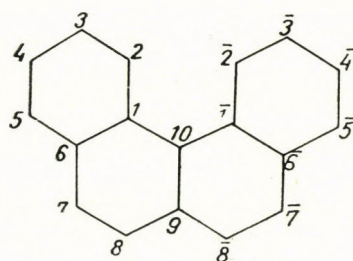
$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_B} = \begin{cases} 4,0762, & (L.) \\ 4,1463. & (B.) \end{cases}$$



Naphthalene



1, 2 — Benzanthracene



Benzphenanthrene

Comparison with the Experiment

Our calculations have resulted in the determination of the value of the diamagnetic anisotropy in relation to benzene. The diamagnetic anisotropy of benzene is: $-54 \cdot 10^{-6}$, thus it follows that for each compound we obtain (in units of 10^{-6}):

| Chrysene | Naphthalene | Triphenylene | 1,2-Benzanthracene | Benzphenanthrene |
|------------|-------------|--------------|--------------------|------------------|
| L. — 240,5 | — 256,3 | — 220,1 | — 237,8 | — 239,9 |
| B. — 245,5 | — 263,6 | — 223,9 | — 243,2 | — 245,2 |

Taking into consideration Brooks's improvement the result does not change appreciably (it increases on the average by 5 per cent).

Chrysene. The experimental value is -226 . The theoretically calculated one is higher, the divergence being approximately 7 per cent. The results are similar to those of Brooks's and London's calculations respectively, in the case of smaller number of rings, when the theoretical value is also somewhat higher than the experimental one. However, it must also be taken into account that the determination of the experimental values is carried out partly indirectly

too, which fact may involve an error amounting to 2—3 per cent in the experimental value itself.

Naphtacene. The exact value of the diamagnetic anisotropy is unknown. According to Banerjee's estimation it does not diverge significantly from that of chrysene. On the other hand, on the basis of the magnetic measurements the sum of the three main susceptibilities is known :

$$K_1 + K_2 + K_3 = -481,$$

K_1 and K_2 represent the values of the main susceptibilities along mutual perpendicular axes in the plane of the molecule. In the case of the molecules considered it may be assumed to be approximately equal : $K_1 = K_2$. On the other hand this value is approximately the same in all four-ring systems. Consequently on the basis of the data for chrysene it must range between -80 and -90. Thus it follows that the values of the diamagnetic anisotropy : $\Delta K = K_3 - K_1$ and the value of K_3 can be estimated :

$$-211 > \Delta K > -241.$$

Taking the theoretically calculated diamagnetic anisotropy into account on the basis of the subsequent equations the following values are obtained for K_1 and K_3 :

$$\begin{aligned} K_3 - K_1 &= \begin{cases} -256.3 (L.), \\ -263.6 (B.); \end{cases} & K_1 + K_2 + K_3 &= 2K_1 + K_3 = -481; \\ K_1 = K_2 &= \begin{cases} -74.9 (L.), \\ -72.4 (B.); \end{cases} & K_3 &= \begin{cases} -331.2 (L.), \\ -336 (B.). \end{cases} \end{aligned}$$

Triphenylene. Just as in the case of naphtacene only the value of the total susceptibility is known :

$$K_1 + K_2 + K_3 = -473.8.$$

On the basis of assumptions similar to those described above the estimation of the anisotropy is as follows :

$$-203 > \Delta K > -233.8.$$

With the value calculated by us K_1 and K_3 are :

$$K_1 = \begin{cases} -84.6 (L.), \\ -83.3 (B.); \end{cases} \quad K_3 = \begin{cases} -304.7 (L.), \\ -307.2 (B.). \end{cases}$$

Knowing the value of the theoretically calculated diamagnetic anisotropy the orientation of the molecule in the crystal can be determined.

The measurements relating to 1,2-benzanthracene and 3,4-benzphenantrene are as yet not known. It is desirable to determine the magnetic anisotropy of these compounds experimentally.

A review of our results points to the fact that the theoretically calculated values are in general somewhat higher than the experimental data. Usually the divergence is about 7 per cent. Considering the crude basic assumptions of the method of approximation, this can be regarded as an adequate agreement. A survey of the results of the theoretical calculations shows that although all the data are in the range of -220 - -265 the diamagnetic anisotropy of the different compounds is generally divergent. It is highest in the case of the linearly condensed naphthalene, and lowest in that of triphenylene whose form diverges most from the linear shape. This result is analogous to the phenomenon exhibited by the three-ring systems, in which the diamagnetic anisotropy of the linearly condensed anthracene is higher than that of phenanthrene. It should be borne in mind that with respect to the ultra-violet spectrum, the linearly condensed aromatic hydrocarbons are to a certain extent exceptions, as in their case the first absorption maximum is shifted forward the most rapidly with the increasing of the number of the rings.

Summarizing our results, it can be stated that the calculations of the diamagnetic anisotropy by F. London's and Brooks's methods respectively form appropriate means for a theoretical investigation of this question, in the case of four-ring systems too.

The authors wish to express their gratitude to *Mrs. Pauncz* and *V. Kocsis* for their help in carrying out the numerical calculations.

REFERENCES

1. *D. Ehrenfest*, *Physica*, **5**, 338, 1929; *Zs. f. Phys.* **58**, 719, 1929; *G. V. Raman*, *Nature*, **123**, 945, 1929; *G. V. Raman*, *K. S. Krishan*, *Proc. Roy. Soc.* **113**, 519, 1927; *K. Lonsdale*, *Proc. Roy. Soc.* **148**, 159, 1937.
2. *L. Pauling*, *J. Chem. Phys.* **4**, 673, 1936.
3. *F. London*, *Journ. Phys. Rad.* **8**, 397, 1937.
4. *H. Brooks*, *J. Chem. Phys.* **9**, 463, 1941.
5. *O. Schmidt*, *Z. Physik. Chemie. B.* **47**, 1, 1940.
6. *C. F. Squire*, *G. R. Ac. Sci. Paris*, **206**, 665, 1938.
7. *R. Mc Weeny*, *Proc. Phys. Soc.* **64**, 261, 1951.
8. *S. Banerjee*, *Z. Krist.* **100**, 350, 1939.
9. *S. Banerjee*, *A. Guha*, *Z. Krist.* **96**, 1937.
10. *G. Berthier*, *M. Mayot*, *B. Pullman*, *Journ. Phys. Rad.* **12**, 717, 1951.

ДИАМАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ЧЕТЫРЕХЦИКЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Р. Паунц и Ф. Беренц

Резюме

Исследование диамагнитной анизотропии конденсированных ароматических четырехциклических соединений производится на основе метода квантовой механики Ф. Лондона. Авторы ставили перед собой цель определить зависимость между диамагнитной анизотропией (при аналогичной цикличности) и формой молекулы. Результаты теоретических расчетов вообще хорошо совпадают с определенными экспериментальными значениями, отклонение составляет менее 7%.

SOME INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF THE THEORY OF SOLIDS V. ADSORPTION. SURFACE STATES

By

T. A. HOFFMANN

RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 1. IV. 1952.)

The surface properties of a solid, such as adsorption, surface states, behaviour of the contact between two solids etc., can be treated with the quantumchemical method used in the previous papers of this series. These properties can be dealt with as linear (one dimensional) problems in a good approximation, considering the crystal block as built up of parallel chains, each showing the required properties at its end. The interaction between the various chains does not affect the surface (i. e. end-) properties greatly and thus the method can act as a valuable guide in the surface-phenomena of three-dimensional crystals. In the present paper the effects of a single-atom layer are treated.

1. *Introduction*

In previous papers of this series a quantummechanical treatment of linear, planar and spatial lattices was given, based on the linear combination of atomic orbitals approximation of the molecular orbital method [1], [2], [3], [4]. Two of these papers, [2] and [4], also treated cases in which two kinds of atoms were present in the crystal. In the planar and spatial cases [4] the treatment was restricted to the AB-type ordered lattice of single cubic structure, but in the linear case it was possible to treat several other binary types with definite periods.

In the present paper we deal with the effect of a surface layer of strange atoms on the surface of a crystal-block consisting of one type atoms. We consider the block to be built up of parallel chains of similar atoms, one end of each chain, however, containing one or more strange atoms. The properties of this chain with end-effect can be treated without any difficulty. The interaction between parallel chains is not negligible as long as we consider the energies, density of states etc. of the bulk. However, it is negligible if we are interested in the end-effects only, i. e. now the surface-effects. The same reasoning was used in [1] where some surface-effects of a crystal were considered, these being caused by its own atoms.

These treatments can be easily extended to the case where the bulk consists of different atoms, further to the case where the number of strange atoms on the surface is large, i. e. where the strange atoms constitute another crystal block. This is the case of contact of two solids, contact meaning

here a quasi-chemical contact, not a rough mechanical one occurring when two crystals are pressed against each other under however high a pressure. This problem and the related problems of impurities are not considered now.

2. Adsorption of a single layer of atoms

Suppose a crystal built up of chains in a manner represented in Fig. 1, one chain being taken as independent of the others. The dimension of the pure crystal in the direction of the chains be n atoms. A different atom is stuck to the one end of the chain of similar atoms. The same approximation is used as in

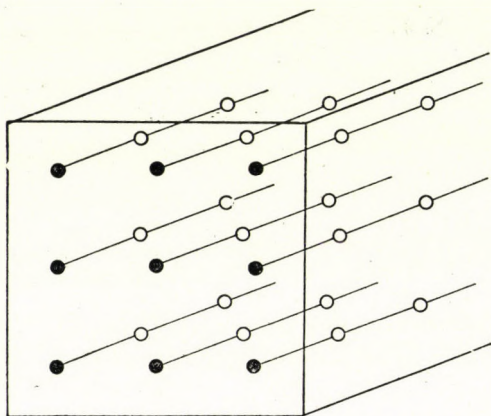


Fig. 1. Single-atom surface layer. The white circles are the atoms of the bulk, the black ones the strange atoms of the surface layer. The mutual position of the chains is immaterial at present.

the previous papers, i. e. the interaction of non-neighbouring atoms is neglected completely.

The ionization energy of the bulk atoms defined in [1] (2,11) is Q , and the exchange integral between two neighbouring bulk atoms defined in [1] (2,15) is S . We also introduce the notation [1] (3,2) in the case of neglected S and [1] (4,2) in the case of non-vanishing S . The corresponding quantities at the outermost layer will be Q' (ionization energy of the adsorbed atom), β' (exchange integral between the last bulk atom and the adsorbed atom) and S' (overlap between the last bulk atom and the adsorbed atom). We introduce further the notation

$$x = \frac{Q' - E}{\beta} \quad (2.1)$$

and

$$\gamma = \frac{\beta'}{\beta} \quad (2.2)$$

in the case of neglected overlap integrals, and

$$x = \frac{Q' - E}{\beta - SE} \tag{2.3}$$

and

$$\gamma = \frac{\beta' - S'E}{\beta - SE} \tag{2.4}$$

in the case of non-vanishing overlaps.

With this notation we can readily write down the secular equation of our problem for the chain

$$\begin{vmatrix} x & \gamma & & & & \\ \gamma & y & 1 & & & \\ & 1 & y & 1 & & \\ & & 1 & y & \ddots & \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & \ddots & y & 1 \\ & & & & & 1 & y \end{vmatrix} = 0, \tag{2.5}$$

where the determinant has $n+1$ rows and columns. This determinant can be expanded according to its first row as follows

$$x \Delta_n(y) - \gamma^2 \Delta_{n-1}(y) = 0, \tag{2.6}$$

where $\Delta_n(y)$ is defined in [1] (3.3). $\Delta_n(y)$ can be written explicitly in trigonometric form as follows

$$\Delta_n(y) = \frac{\sin(n+1)\Theta}{\sin\Theta}, \tag{2.7}$$

where Θ is defined by

$$y = 2 \cos \Theta, \quad (0 \leq \Theta \leq \pi). \tag{2.8}$$

(See for instance [5]). (2.7) and (2.8) are valid in this form for $|y| \leq 2$ only. Noting however, that the right-hand side of (2.7) is the n -th Tchebycheff-polynomial of the second kind of variable $\frac{y}{2}$, i. e. a polynomial of degree n in $\frac{y}{2}$, the equations remain valid in the case $|y| > 2$ also, Θ being complex in this case. In the case $y > 2$ introducing the new variable ψ by

$$\Theta = i\psi, \quad (\psi > 0), \tag{2.9}$$

our formulae can be expressed in terms of hyperbolic functions. Thus

$$\Delta_n(y) = \frac{\text{sh}(n+1)\psi}{\text{sh}\psi}, \quad (2.10)$$

with

$$y = 2 \text{ch}\psi. \quad (2.11)$$

In the case $y < -2$ we must introduce

$$\Theta = \pi + i\psi, \quad (\psi > 0) \quad (2.12)$$

and our equations will then be

$$\Delta_n(y) = (-1)^n \frac{\text{sh}(n+1)\psi}{\text{sh}\psi}, \quad (2.13)$$

with

$$y = -2 \text{ch}\psi. \quad (2.14)$$

The connexion between x and y is the following

$$x = y + \frac{\Delta Q}{\beta} \quad (2.15)$$

in the case of neglected overlap, and

$$x = \frac{\beta - SQ'}{\beta - SQ} y + \frac{\Delta Q}{\beta - SQ} \quad (2.16)$$

in the case of non-vanishing S , where the notation $\Delta Q = Q' - Q$ is used. Similarly we obtain the expression of γ in terms of y in the case of non-vanishing overlaps as

$$\gamma = \frac{\beta' - S'Q}{\beta - SQ} + \frac{\beta S' - \beta' S}{\beta - SQ} y, \quad (2.17)$$

while for vanishing S γ is given by (2.2).

Now three cases must be distinguished according to whether $y > 2$, $2 > y > -2$ and $-2 > y$ respectively.

In the first case, $y > 2$, we use the notation (2.9), (2.10) and (2.11). Thus we rewrite (2.6) in the following form:

$$\left(2 \text{ch}\psi + \frac{\Delta Q}{\beta}\right) \frac{\text{sh}(n+1)\psi}{\text{sh}\psi} - \gamma^2 \frac{\text{sh}n\psi}{\text{sh}\psi} = 0 \quad (2.18)$$

in the case $S=S'=0$, and

$$\left(2 \frac{\beta - SQ'}{\beta - SQ} \operatorname{ch} \psi + \frac{\Delta Q}{\beta - SQ}\right) \frac{\operatorname{sh}(n+1)\psi}{\operatorname{sh} \psi} - \left(\frac{\beta' - S'Q}{\beta - SQ} + 2 \frac{\beta S' - \beta' S}{\beta - SQ} \operatorname{ch} \psi\right)^2 \frac{\operatorname{sh} n\psi}{\operatorname{sh} \psi} = 0 \quad (2.19)$$

for $S \neq 0$, $S' \neq 0$.

We are here interested in the case where n is very large. Therefore we take the limit $n \rightarrow \infty$. Thus after dividing both (2.18) and (2.19) by $\frac{\operatorname{sh} n\psi}{\operatorname{sh} \psi}$ and taking into account that

$$\frac{\operatorname{sh}(n+1)\psi}{\operatorname{sh} n\psi} \rightarrow e^\psi, \quad (2.20)$$

we obtain

$$\left(2 \operatorname{ch} \psi + \frac{\Delta Q}{\beta}\right) e^\psi - \gamma^2 = 0, \quad (2.21)$$

and

$$\left(2 \frac{\beta - SQ'}{\beta - SQ} \operatorname{ch} \psi + \frac{\Delta Q}{\beta - SQ}\right) e^\psi - \left(\frac{\beta' - S'Q}{\beta - SQ} + 2 \frac{\beta S' - \beta' S}{\beta - SQ} \operatorname{ch} \psi\right)^2 = 0 \quad (2.22)$$

respectively.

Thus in the case $S=S'=0$ we have a quadratic equation for e^ψ , in the case $S \neq 0$, $S' \neq 0$ an equation of the fourth grade for e^ψ . If e^ψ is determined from these equations, $e^\psi + \frac{1}{e^\psi}$ gives y and thus the energy E is found. We must, however, be careful in determining the roots of the quadratic resp. quartic equation, as only those roots which are greater than unity can be used. This sometimes produces restrictions in the quantities ΔQ , β , β' , S and S' , which are worth discussing.

In the third case, $y < -2$, we obtain with the notations (2.12), (2.13) and (2.14) similar results. The results will be similar to equations (2.21) and (2.22) resp., only e^ψ must be changed to $e^{-\psi}$ and consequently $\operatorname{ch} \psi$ to $-\operatorname{ch} \psi$ in these equations.

In the second case, $|y| < 2$, the situation is somewhat altered. Here the notations (2.7) and (2.8), with real Θ give a band which is essentially the same as that with no adsorbed layer. This is shown by the fact that here trigonometric functions appear instead of hyperbolic ones and thus the equation (2.6) has an infinite number of roots as $n \rightarrow \infty$.

In any case equation (2.6) has $n+1$ real roots (for y), of which $n+1$, n or $n-1$ are in the band and 0, 1 or 2 are outside the band.

In the case of neglected overlaps a more detailed discussion shows that there is one root for $y > 2$ if

$$\frac{\Delta Q}{\beta} < \gamma^2 - 2, \quad (2.23)$$

and no root if

$$\frac{\Delta Q}{\beta} > \gamma^2 - 2. \quad (2.24)$$

Similarly there is one root for $y < -2$ if

$$\frac{\Delta Q}{\beta} > 2 - \gamma^2 \quad (2.25)$$

and no root if

$$\frac{\Delta Q}{\beta} < 2 - \gamma^2. \quad (2.26)$$

Thus we can easily construct a map showing the conditions under which the adsorbed layer has an energy lying outside the band of the bulk etc. (Fig. 2).

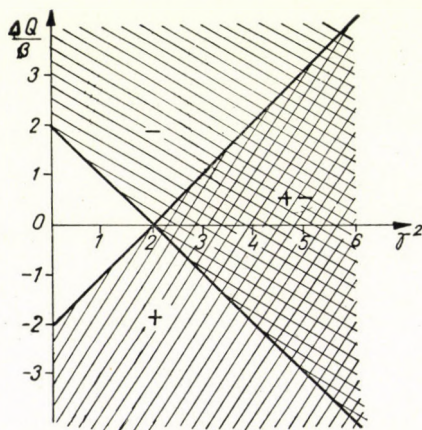


Fig. 2. Map showing the conditions of an energy trap outside the band in the case of vanishing overlaps. Non-shaded area: no energy term outside the band. Half-shaded area: one energy term above (denoted by +), resp. below (denoted by -) the band. Full-shaded area: one energy term above and one below the band.

This map has an interesting feature connected with the surface states of a pure crystal ([6], [7]), which will be discussed in detail in the next section.

If the overlap integrals are taken into account also the general discussion will be very complicated. However, if some of the quantities are given (e. g. Q, β and S or some convenient functions of these), the discussion becomes easier. For special cases this will be done in the next chapter.

Here for a general discussion we introduce the following notations

$$\frac{\beta'}{\beta} = u, \quad \frac{S'}{S} = v, \quad \frac{SQ}{\beta} = w, \quad \frac{\Delta Q}{\beta} = \zeta. \quad (2.27)$$

Thus for example equation (2.23) can be written in the following form

$$\left[2 \left(1 - \frac{S\zeta}{1-w} \right) \operatorname{ch} \psi + \frac{\zeta}{1-w} \right] e^{\psi} - \left(\frac{u-vw}{1-w} + 2S \frac{v-u}{1-w} \operatorname{ch} \psi \right)^2 = 0. \quad (2.28)$$

S and w generally being given, the roots of this equation are functions of u , v and ζ .

The most interesting question is whether the energy terms derived from this equation (and from the similar one for $y < -2$) are outside or inside the band of the bulk. The answer can now be given in terms of u , v and ζ , i. e. the following problem can be investigated. There is a bulk with Q , β and S given. What properties (i. e. β' , S') should a substance have to constitute an adsorbed layer on the bulk with prescribed energy traps above or below its band? This is the problem of the artificial barrier layers in the case of metal rectifiers.

The results of the analysis of this question (which is essentially the discussion of equation (2.28) and the similar equations for the case $y < -2$ and $|y| < 2$) can be expressed in the following form. We introduce the variables

$$\xi = \frac{[u(1-2S) - v(w-2S)]^2}{(1-w)(1-2S)} \quad (2.29)$$

and

$$\eta = \frac{[u(1+2S) - v(w+2S)]^2}{(1-w)(1+2S)}. \quad (2.30)$$

We divide the (ξ, η, ζ) space* by two planes into four parts, two of them containing the points where the energy terms are inside the band, two containing those where one energy term (the trap) is above resp. below the band and one, where there are two traps above and/or below the band. (See Fig. 3.)

The equations of the planes are

$$\zeta = \xi - \frac{2(1-w)}{1-2S} \quad (2.31)$$

and

$$\zeta = -\eta + \frac{2(1-w)}{1+2S}. \quad (2.32)$$

By these planes, however, only the number of the traps is indicated exactly. But we can also draw conclusions as to the position of the traps. In the neighbourhood of the planes this is easily decided, but at larger distances we must investigate other conditions too. If we go farther from a plane, we find that at a certain stage the trap runs to infinity on the same side of the band as where it started

* Naturally only one quadrant of the (ξ, η, ζ) space is used here, since ξ and η by their definitions (2.29) and (2.30) are always positive or always negative.

from, and appears in infinity on the opposite side of the band. Then it comes nearer to the band on this side. It is also possible that in the range, where there is one trap above and one below the band, one of them becomes infinite and then the two traps appear on the *same side* of the band. Naturally, in actual cases these singularities do not occur; these are inherent only in the approximations used here. However, a general trend of the traps not too near to these points is adequately described by this picture.

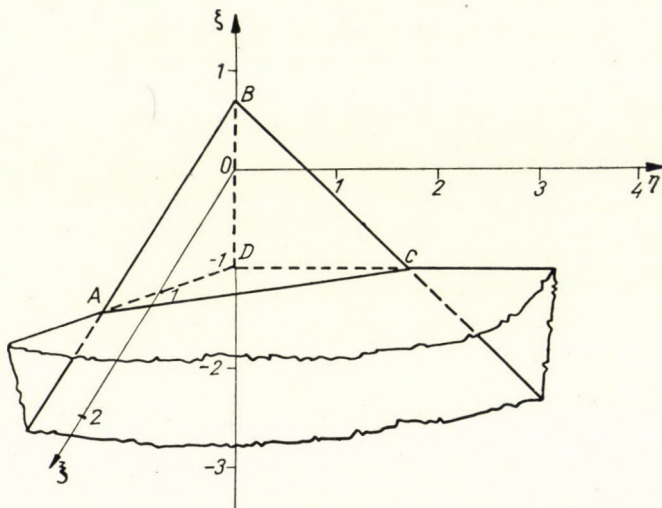


Fig. 3. Parts of the (ξ, η, ζ) space, where energy traps occur. The tetrahedron ABCD has no traps at all. In that part of the space (in the quadrant), which is above the plane ACD and has no common part with the tetrahedron, one energy trap is situated (below the band if we are not too far from the plane). In that part, which is below the plane ABC and has no common part with the tetrahedron, one energy trap is also situated (above the band, if we are not too far from the plane). Finally in the remaining parts of the quadrant there are two traps (equally above and below the band, if we are not too far from the ζ -axis). The figure is constructed for $Q = -6$, $\beta = -1$, $S = 0.1$.

We discuss these changes in the positions of the traps by investigating the (ζ, u, v) space. The equations of the surfaces on which these changes occur are the following

$$\zeta = \frac{1-w}{S} - \frac{S}{1-w} (v-u)^2, \quad (2.33)$$

$$\zeta = \frac{1-w}{S} + \frac{S}{1-w} (v-u)^2. \quad (2.34)$$

(See Fig. 4.).

The surface

$$\zeta = \frac{u}{Sv} - \frac{w}{S} \quad (2.35)$$

must be examined separately.

The larger the distance of the point representing the adsorbed atom from the planes (2.31) and (2.32) resp. the larger the activation energy of the trap. On the other hand, if an activation energy is prescribed for the trap some conclusions concerning the material expected to give the wanted value can be drawn.

Thus for instance, if $Q = -6$, $\beta = -1$ and $S = 0,1$ are given for the bulk with $\Delta E = 0,2$ prescribed above the band, our equations give for $\beta' = -0,9$ and $S' = 0,08$ the value $Q' = -5,097$ for the ionization energy of the adsorbed atom. Here we have chosen probable values for β' and S' . In fact, our

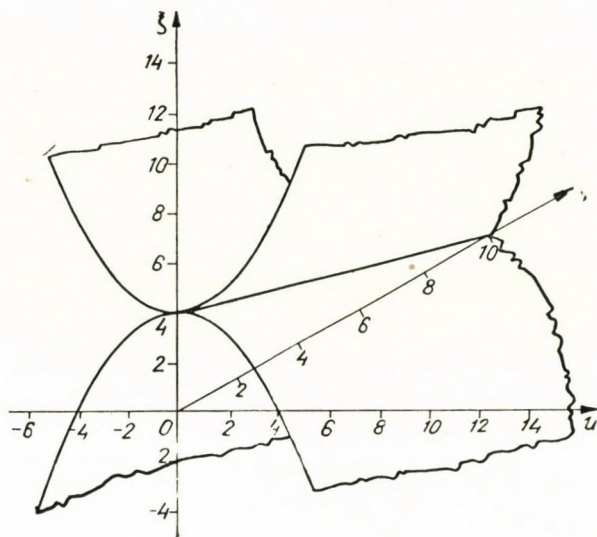


Fig. 4. Surfaces in the (ζ, u, v) space on which the position of the traps changes. The figure is drawn for $Q = -6$, $\beta = -1$, $S = 0,1$.

equations give only a connection between β' , S' and Q' e. g. in the example given

$$Q' = -1,116 \beta'^2 - 10,713 \beta' S' - 25,713 S'^2 - 4,8.$$

There are, however, further relations between β' , S' and Q' . For instance they are all functions of the distance from the first atom of the bulk, thus giving further relations, so that all the quantities can be determined.

3. Surface states

An important special case of the problem in section 2 is the one in which the adsorbed atom is of the same kind as the bulk atoms, but where its special position at the surface changes its behaviour in some respects. There are indi-

cations that the atoms do behave differently from those in the bulk. This supposition has led to the idea of surface states or Tamm-levels (see [6], [7]). These are levels above or below the energy band of the crystal block, due to the finiteness of the crystal, i. e. the existence of the surface.

The results of section 2 can be used to investigate these surface states. We assume that the distance of the end-atom from its neighbour is different from the mutual distance of the atoms in the bulk. This produces a change in β (now β') and S (now S'). However, if the difference between the distances at the end and in the inner part is not too large, we can take Q as fixed. As calculations show for some lighter atoms, this is the case in a relatively wide range of the lattice distance.

Equations (2.23), (2.25) and (2.2) show ($\Delta Q=0$), that if the overlap integrals are neglected, the rough result is obtained that surface states appear if

$$\beta' < \sqrt{2}\beta < 0. \quad (3.1)$$

This result is generally obtained if the distance between the outermost layer and its neighbour is smaller than the distance between the layers in the bulk. This change in the distance is too large. In Li, for instance, this would only occur at a change of 16% in the lattice constant, which is improbable. Although the overlapping has not been taken into account, we may say that Li does not form surface levels outside its band.

In any case (2.23) and (2.25) show that in this approximation the surface levels always appear in pairs, one above the band and the other below it. This was stated by *Fowler* [8] and *Shockley* [7]. We shall see that this is not the case if the overlap is also taken into account.

If $S \neq 0$ and $S' \neq 0$ the $\zeta=0$ section of Fig. 3 and Fig. 4 must be examined, as can be seen in Fig. 5 where the $v > 0$ half of the $\zeta=0$ plane in the (ζ, u, v) space is represented. We see that in this case the situation is somewhat altered. First of all, the point (1,1) in the figure which represents the case of no surface effect at all, is much nearer to one of the lines where the surface states occur, than in the case of neglected overlaps. Moreover, we see that it is nearer to *one* of these lines than to the others. This means that it is probable that the surface states do not appear in pairs, but that a surface state occurs (with the data of Fig. 4) first above the band and only later and occasionally below the band.

It is interesting to observe how the occurring quantities are correlated. As an example the case of Li is taken. In Fig. 6 we give the (u, v) plane for $\zeta=0$ for Li using the following values $w=0,662$, $S=0,365$ and the lattice distance $7a_H$, where a_H is the first hydrogen radius. These values have been calculated on the basis of the eigenfunctions given by *Duncanson* and *Coulson* [9].

Fig. 5 shows that if we assume the last Li atom on the surface to be at a shorter distance from the neighbouring atom than the bulk lattice distance ($7a_H$), there is no Tamm-level at all, until a distance of about $5,9 a_H$. From this point a Tamm-level appears *above* the energy band. Only at much shorter

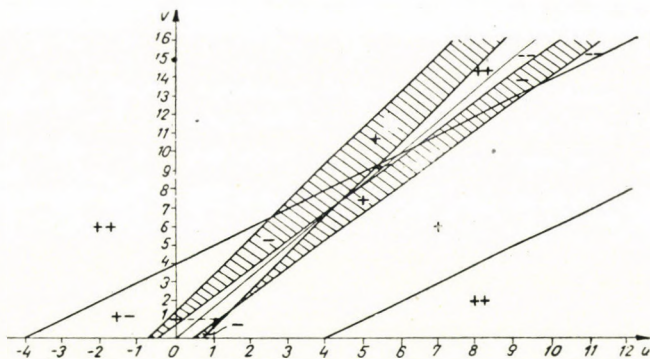


Fig. 5. The $\zeta = 0$ plane in the (ζ, u, v) space. The non-shaded area in the middle of the figure is that without surface levels. The shaded areas are those with one surface level (above the band, if + and below it, if - is written). The remaining non-shaded areas are those with two surface levels, + meaning a level above and - one below the band. The figure is constructed for $Q = -6$, $\beta = -1$, $S = 0,1$. The point (1,1) represents a surface atom which does not differ from the bulk atoms.

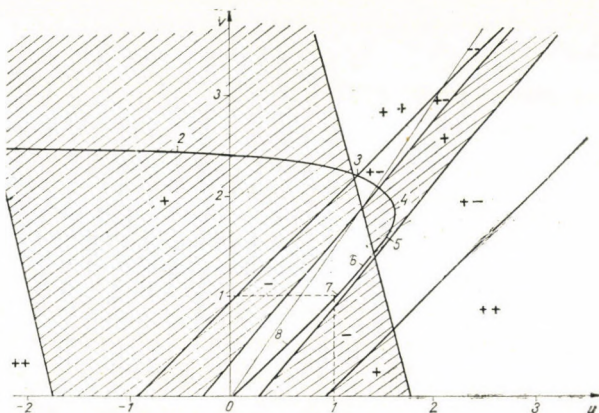


Fig. 6. (u, v) map for Li. The non-shaded area in the middle is one without surface levels. The shaded areas are those with one surface level (above the band, if + and below it, if - is written). The remaining non-shaded areas are those with two surface levels, above the band, if + and below it, if - is written. The curve in the figure connects the values obtained by a Li atom coming from infinity. The numbers at the several points of the curve denote the distance of the Li atom from the outermost layer of the bulk in a_H units.

distances (less than $3,4a_H$) does a Tamm-level appear *below* the band. However, the distance of the outermost layer does not vary so widely and probably not even the first Tamm-level will occur in this case.

There is, however, an effect neglected in the preceding treatment, which favours the occurrence of the Tamm-level. Namely it is supposed here

that the integral Q does not depend on the distance of two neighbouring atoms and thus the ionization energy of the free atom was substituted for it. However, if the outermost atom approaches the crystal, this integral grows (i. e. its absolute values diminishes). As a result ζ will be a small negative number instead of exactly zero. This causes the first Tamm-level to appear at distances not very different from the equilibrium distance. The same effect would also cause the second Tamm-level (below the band) to appear at a distance quite different from the equilibrium distance. This would not happen if this effect was ignored.

In the case of Li our results have no influence on the electrical and other properties of the metal, since the first energy band of Li is only filled by half. We have used this example only because the eigenfunctions of Li are convenient to compute with. However, with more or less numerical work, the same method can be applied to other atoms where these effects are not immaterial. Thus, for instance, the properties of semi-conductors can be treated in the same way. Our qualitative conclusions in this paper are readily applicable also to these cases. Closer relations might be given when treating the Se semi-conductor, since Se shows a chain-like structure in its semi-conductor phase so that our conclusions are particularly applicable to this case.

4. *Stability considerations*

A few words must be said about the energy variation of the whole system treated above. The discussion of these energy relations is important when we consider the stability of the adhesion, i. e. if the question arises whether in the case of a chemical layer the adhesion of a strange atom results in an energy gain or not. The alternative problem in the case of a physical layer is whether the change in the distance of the outermost atom from the neighbouring one produces energy gain or loss. Let us examine this latter case. The problem can be treated quite generally, if overlaps are neglected, as follows.

It is a well known theorem of the perturbation-calculus that the arithmetic mean of all the energy terms does not vary with the strength of the perturbation, if the overlap is neglected (at extremity: the arithmetic mean is the same in the unperturbed case as in the perturbed one). This is the consequence of the spur theorem applied to the perturbation matrix.

With regard to our problem, this means that if an energy level rises to higher values above the band, the energy terms (or at least the lower energy terms) are depressed to lower values in this approximation. Treating a one-valency atom, such as Li, this means that the occurrence of a Tamm-level above the band results in a somewhat lower average energy, since the filled terms have become lower. The higher the Tamm-level rises above the band, the lower will be the average energy. In this case we may state that the surface state is stabilized.

On the other hand, if a Tamm-level has occurred below the band, the upper terms of the band will be lifted, but since the electrons fill only the lower half of the band, their average energy will be lowered here too (taking into account the low value of the surface level also). Thus in the case of one-valency atoms (or in general, of atoms of odd valency), the appearance of any surface level whatever results in energy gain, so that the surface states are stable.

In a two-valency (or in general even-valency) lattice, however, the situation is somewhat altered. The average energy is here, in the approximation where we neglect the interaction of the different orbits, the arithmetic mean of the levels, and — according to the above theorem — it does not alter. Thus in this case stabilization can result only through effects not treated in this approximation.

The situation is quite similar in the case of a strange atom. If one or both of the bulk and adhesive substances are of one (or of an odd) valency, the situation of the stabilization can be seen at once. If, however, both kinds of atoms are of valency two (or more generally even), the stabilization might be the consequence of orbit-interaction only.

In the odd-valency case, if the free adhesive atom has an ionization energy above or below the band of the bulk, *stabilization does not occur*, because in the first case the level of the adhesive atom gets nearer to the band and so, by the arithmetic mean theorem, the lower — filled — terms of the band are elevated. In the second case the level of the adhesive atom gets nearer to the band again, i. e. it is elevated and only the higher — unfilled — levels of the band are depressed.

If, on the other hand, the ionization energy of the free adhesive atom falls into the band of the bulk, *stabilization occurs* similar to that in the case of a physical layer.

In the case of non-vanishing overlap the stabilization must be investigated separately. In the example of Li the present qualitative considerations would predict a stable distance in the outermost layer of about 4,8—5,2 a_H . (See Fig. 6.)

The present discussion can be extended to the case of more than one adhesive atom layer and from this point a limiting process leads us to the case of the contact of two different solids. These problems will be treated in a following paper.

REFERENCES

1. T. A. Hoffmann and A. Kónya, Acta Phys. Hung., **1**, 5, 1951; Journ. of Chem. Phys. **16**, 1172, 1948.
2. T. A. Hoffmann, Acta Phys. Hung., **1**, 175, 1951.
3. T. A. Hoffmann, Acta Phys. Hung., **2**, 97, 1952; Journ. of Chem. Phys. **18**, 989, 1950
4. T. A. Hoffmann, Acta Phys. Hung., **2**, 107, 1952.
5. D. E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **62A**, 229, 1947.
6. I. Tamm, ZS. f. Phys. **76**, 849, 1932; Phys. Zs. d. Sowjetunion, **1**, 733, 1932.
7. W. Shockley, Phys. Rev., **56**, 317, 1939.
8. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., **141**, 56, 1933.
9. W. E. Duncanson and C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **62A**, 37, 1944.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. V. АДсорбция. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Т. А. Гоффман

Резюме

Поверхностные явления твердых тел, как напр. адсорбция, поверхностные состояния, контакт между твердыми телами и др., могут рассматриваться методом квантовой механики, использованным в первой статье этой серии статей. Изложенные в этой статье свойства могут рассматриваться с хорошим приближением в качестве линейной (одномерной) проблемы, поскольку кристалл можно считать построенным из параллельных цепей, из которых каждая обладает на краю соответствующими свойствами. Взаимодействие между различными цепями влияет только в небольшой степени на поверхностные свойства (или же концевые свойства), и таким образом этот метод может дать полезную ориентировку при исследовании вопросов поверхностных явлений трехмерных кристаллов. В данной статье рассматриваются эффекты, возникающие под действием слоя, толщиной всего лишь в один атом.

BEITRÄGE ÜBER DIE ELEKTRISCHE LEITUNG VON VERFÄRBTEN UND UNVERFÄRBTEN ALKALIHALOGENIDKRISTALLEN*

Von

P. TOMKA

Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität, Budapest

(Vorgelegt von Z. Gyulai — Eingegangen: 16. IV. 1952.)

1. Es wurde festgestellt, dass bei kleineren Feldstärken (50—6000 Volt/cm) auch bei unverfärbten Alkalihalogenidkristallen die Abweichung vom Ohmschen Gesetz und die räumliche elektrische Wirkung (Abhängigkeit von der Kristalldicke) auftreten, wenn im Kristallgitter Verunreinigungen vorhanden sind.

2. Einzelne natürliche NaCl-Kristalle nehmen von diesem Gesichtspunkt eine besondere Lage ein, während synthetische KBr- und insbesondere die KCl-Kristalle die grössten Abweichungen aufweisen.

3. In den Abweichungen aufweisenden Kristallen verändern sich die Leitungsconstanten auch innerhalb eines Kristallexemplars in sehr grossem Ausmass, genau so wie bei den elektronischen Halbleitern. Zwischen den Leitungsconstanten bestehen dieselben Zusammenhänge wie bei den wohlbekannten elektronischen Halbleitern. Auf Grund der Analogie kann angenommen werden, dass in der Dunkelleitung auch Elektronen eine Rolle spielen.

4. Es wurden Beweise für die Annahme des Verfassers gesammelt, dass der Vorgang der Abweichung vom Ohmschen Gesetz in der Dunkelleitung genau so beschaffen ist wie der lichtelektrische Sekundärstrom.

In einer früheren Arbeit [1] wurde über Untersuchungen berichtet, die in bezug auf die elektrische Leitung von additiv verfärbten und entfärbten KCl- und KBr-Kristallen vorgenommen wurden. Die damals gemachten Feststellungen können wie folgt zusammengefasst werden: *a)* bei der Entfärbungstemperatur (400—500° C) bleibt das Ohmsche Gesetz in Gültigkeit, doch sind bei niedrigeren Temperaturen Abweichungen zu beobachten, die darin bestehen, dass die spezifische Leitfähigkeit mit der Zunahme der Feldstärke gleichfalls wächst. Bei Sinken der Temperatur nehmen die Abweichungen zu. *b)* Die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz scheinen mit den Ionenablösungsarbeiten im Zusammenhang zu stehen. (In der van t'Hoffschen Formel $K = Ae^{-B/T}$ bedeuten K die spezifische Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur, während A und B Konstanten sind.) Die Abweichungen sind desto grösser, je grösser die Ionenabtrennungsarbeiten sind. *c)* Die Leitungsconstanten, d. h. die Ionenabtrennungsarbeit B und die Konstante A verändern sich nach einer entsprechenden Temperaturbehandlung oder längerem Ruhenlassen, was auf einen labilen Zustand hinweist. *d)* Das Ausmass der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Abweichungen vom Ohmschen Gesetz hängt von der gegenseitigen Entfernung der Kristallelektroden ab, und zwar weist bei derselben

* Vorgelegt der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 7. April 1952.

Feldstärke ein dickerer Kristall eine grössere spezifische Leitfähigkeit und eine grössere Abweichung vom Ohmschen Gesetz auf. *e*) Der Unterschied der Leitfähigkeit und das Ausmass der Abweichung vom Ohmschen Gesetz sind zwischen einem dickeren und dünneren Kristall um so grösser, je stärker der Kristall verfärbt war. *f*) Auf Grund der im Punkte *d*) beschriebenen Erscheinung wurde die Folgerung gezogen, dass in diesen Kristallen infolge eines gewissen ionisationsartigen Vorganges neben der normalen Ionenleitung auch neue Leitungskorpuskeln auftreten.

Bei diesen Untersuchungen wurde vorausgesetzt, dass die obenerwähnten Erscheinungen in den unverfärbten Kristallen nicht auftreten, und dass in den verfärbten Kristallen auch U-Zentren, d. h. KH-Moleküle vorhanden sind, die auf Grund ihrer im Ultraviolett befindlichen Absorptionsbande nach der Entfärbung nachgewiesen werden können. Die Annahme, dass die U-Zentren beim Zustandekommen dieser Erscheinungen eine Rolle spielen, lag also auf der Hand. Die Zahl dieser U-Zentren war nicht bekannt. Immerhin wurde auf die Notwendigkeit hingewiesen, die in den Kristallen durchgeführten elektrischen Untersuchungen auch durch optische Messungen zu ergänzen. Neuerdings wurde auch in der Literatur über parallel vorgenommene optische und elektrische Leitungsuntersuchungen an Alkalihalogeniden berichtet [2].

Es ist bekannt [3], dass die elektrische Leitfähigkeit von verfärbten und dann entfärbten KCl- und KBr-Kristallen wesentlich geringer ist als die eines unverfärbten Kristalls, der derselben Temperaturbehandlung unterzogen wurde und von demselben Kristallstück stammt. Des weiteren, dass ihre Konstante *B* grösser ist und dass ihre Konstante *A* bedeutende Veränderungen erleidet. Bei diesen Messungen kam aber auch ein als sehr rein bezeichneter, aus Schmelze gewachsener KBr-Kristall vor, der diese Veränderung der Leitfähigkeit — trotzdem er stark verfärbt war — nicht zeigte. Es erschien also die Annahme zulässig, dass bei diesen zwei Erscheinungen auch fremde Verunreinigungen eine Rolle spielen.

Andererseits ist aus der Literatur ersichtlich [4], dass bei einer Feldstärke von 10—100 KV/cm zwischen unverfärbten natürlichen und synthetischen NaCl- und KCl-Einkristallen eine ziemlich beträchtliche Spannungsabweichung beobachtet wurde. Aus diesen Messungen geht auch hervor, dass die Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei höheren Temperaturen geringer ist. Bei weiterem Temperieren erhöht sich die Leitfähigkeit, während die Abweichung vom Ohmschen Gesetz geringer wird. Diese Erscheinung stimmt genau mit dem einen in der erwähnten Arbeit [5] beschriebenen Ergebnis überein, dass nämlich mit der Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit von additiv verfärbten und entfärbten KBr-Kristallen eine Verringerung der Abweichung vom Ohmschen Gesetz Hand in Hand geht. Den Grund für den bei den erwähnten grossen Feldstärken beobachteten Spannungsunterschied schreiben die Forscher im allgemeinen den in den Kristallen befindlichen Verunreinigungen zu. Durch eine

entsprechende Temperaturbehandlung verteilen sich die Verunreinigungen gleichmässig im Kristall und infolgedessen nimmt die Abweichung vom Ohmschen Gesetz ab.

Bei den zuletzt veröffentlichten Versuchen wurde die Abweichung vom Ohmschen Gesetz bis zu einer Feldstärke von 6000 Volt/cm untersucht. Bei

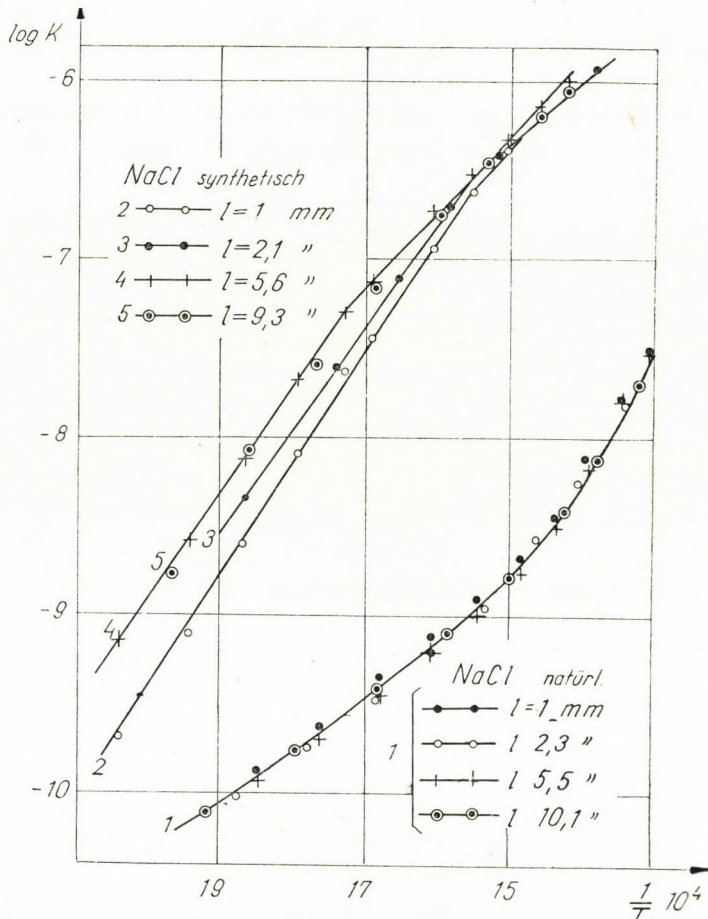


Abb. 1. Die Temperaturkurven der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von natürlichen und aus Schmelze gewachsenen NaCl-Kristalle bei verschiedenen Elektrodenentfernungen. Die Kurven 2, 3, 4 und 5 beziehen sich auf Präparate Merck pro Anlysi.

einer so grossen Feldstärke war eine Spannungsabweichung auch bei den unverfärbten Kristallen zu erwarten.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde nunmehr die elektrische Leitung von unverfärbten NaCl-, KBr- und KCl-Kristallen einer Prüfung unterzogen. Aus NaCl und KCl standen sowohl natürliche als auch aus Schmelzen gewachsene künstliche Kristalle zur Verfügung. Die Messeinrichtung und die Messmethode sind bereits aus den früheren Abhandlungen bekannt. Die Kristalle befanden

sich zwischen Platin- oder Nickelelektroden in einem elektrischen Ofen, wobei die Kristallflächen mit Graphit bestrichen wurden. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Thermoelement aus Konstantan-Chromnickel bzw. aus Platin-Platingold gemessen. Zwecks Verringerung des Einflusses der Kristallindividualität wurde bei jedem Kristallexemplar vermerkt, von welchem Stücke es stammte. Ausserdem wurde auch bei den vorliegenden Untersuchungen als wichtiger

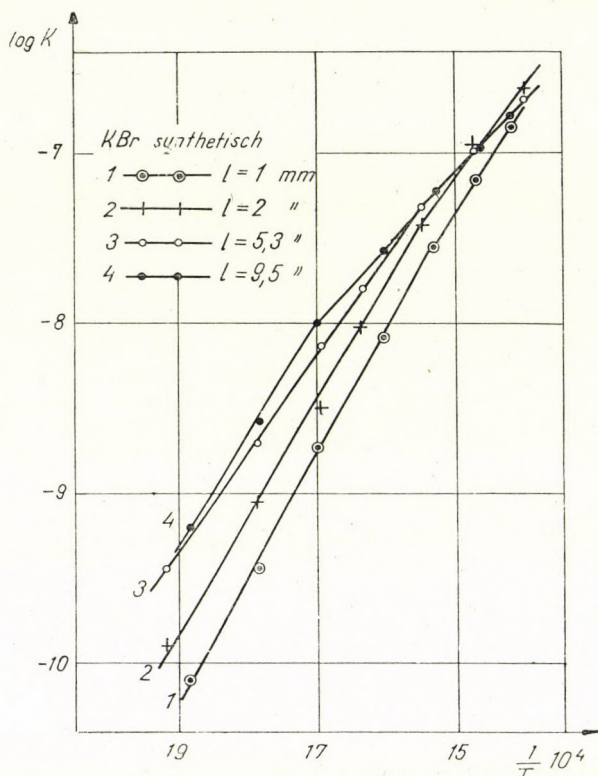


Abb. 2. Die Temperaturkurven der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von synthetischen (aus Schmelze gewachsenen) KBr-Kristalle bei verschiedenen Elektrodenentfernungen.

Parameter die Entfernung der Elektroden voneinander (die Kristalldicke) in Betracht gezogen. Es wurden die Leitfähigkeitstemperaturkurven von Kristallen von verschiedener Elektrodenentfernung bei sinkender Temperatur gemessen, und die Leitfähigkeit auf Grund des Zusammenhanges $\log K = f(1/T)$ dargestellt. Bei jeder Temperatur wurde der elektrische Strom bei mehreren Spannungen gemessen und die spezifische Leitfähigkeit mit derjenigen Spannung berechnet, für welche des Ohmsche Gesetz noch Gültigkeit besass.

Die Messergebnisse sind aus den Abbildungen 1, 2 und 3 ersichtlich. Abb. 1 enthält die an natürlichem und aus Schmelze gewachsenem Steinsalz vorgenommenen Messungen, Abb. 2 die an KBr-Kristallen, die aus Schmelze

gewachsen waren, durchgeführten Messungen und Abb. 3 die Resultate der Messungen an künstlichen KCl-Kristallen. In Abb. 3 sind ausserdem auch noch die Temperaturkurven von zwei natürlichen KCl-Kristallen (Sylvin) aufgetragen.

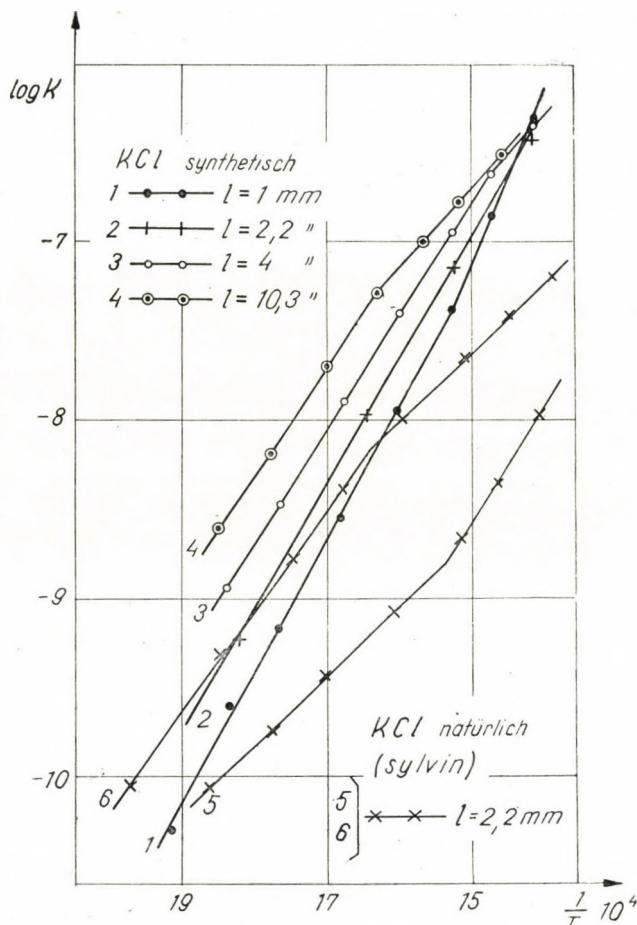


Abb. 3. Die Temperaturkurven der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von synthetischen KCl-Kristalle (Präparate Merck pro Analysi) bei verschiedenen Elektrodenentfernungen. Die Kurven 5 (Kristallnummer 138) und 6 (Kristallnummer 167) sind natürliche KCl-Kristalle (Sylvin).

Vor allem fällt es auf, dass sich im Falle von natürlichem NaCl bei verschiedenen Elektrodenentfernungen innerhalb der Messfehlergrenzen dieselben Temperaturkurven ergeben. Bei den übrigen Alkalihalogenidkristallen erhält man hingegen bei verschiedenen Elektrodenentfernungen immer andere Temperaturkurven, es tritt also eine räumliche Wirkung auf. Am grössten ist der Leitfähigkeitsunterschied zwischen der grössten und der kleinsten Elektroden-

entfernung bei aus Schmelze gewachsenen KCl-Kristallen. Beim natürlichen KCl wurde die Leitung bei verschiedenen Elektrodenentfernungen nicht gemessen, die in der Abbildung dargestellten zwei Sylvinkristalle stammen von demselben Stück und sind gleich dick (2,2 mm).

TABELLE 1.
Die Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei verschiedenen Alkalihalogenid-Kristallen.

| Kristallnummer | Kristallart | Verhältniszahl der Abweichung vom Ohmschen Gesetz K_{635}/K_{98} | | | | | |
|----------------|--------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 441° C | 394° C | 352° C | 316° C | 282° C | 253° C |
| 145 | NaCl natürl. | 0,96 | 0,96 | 0,99 | 1,03 | 1,03 | 1,02 |
| 141 | NaCl synth. | 1,14 | 1,14 | 1,24 | 1,36 | 1,43 | 1,48 |
| 151 | KBr synth. | 1,— | 1,20 | 1,50 | 2,40 | 3,18 | — |
| 138 | KCl natürl. | 0,94 | 1,01 | 1,05 | 1,04 | 0,99 | — |
| 167 | KCl natürl. | 1,— | 1,— | 1,05 | 1,17 | 1,39 | 1,72 |
| 115 | KCl synth. | 1,— | 1,25 | 1,75 | 2,50 | 3,30 | 3,95 |

Die Temperaturkurven zeigen Brüche und dann wieder gerade Strecken. Dies weist darauf hin, dass im Kristall vielerlei Zustände bestehen. Ein zweites wichtiges Resultat ergibt sich aus der Beobachtung, dass in diesen Kristallen bei einer Feldstärke von 6000 Volt/cm die Abweichung vom Ohmschen Gesetz ebenso auftritt wie bei den entfärbten, also zuvor verfärbten Kristallen. Auch hier zeigte sich, dass das Ausmass der Abweichung bei sinkender Temperatur grösser war. Doch auch hier verhalten sich die einzelnen Alkalihalogenide verschieden: im natürlichen NaCl ist im Rahmen der hier angewandten Feldstärke (bis zu 6000 Volt/cm) das Ohmsche Gesetz streng gültig, während in den übrigen Kristallen in der Reihenfolge Sylvin-synthetisches NaCl-synthetisches KBr die Abweichung vom Ohmschen Gesetz immer grösser wird. Dies wird in Tabelle I veranschaulicht, in der die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in verschiedenen Alkalihalogenidkristallen von gleicher Dicke (2—2,3 mm) angegeben sind. Diese Kristalle sind die 2—2,2 und 2,3 mm dicken Kristalle der Abbildungen 1, 2 und 3. Als Massstab für die Abweichung vom Ohmschen Gesetz wurde auch diesmal der Quotient der bei 635 und 98 Volt gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten gewählt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass wenn keine räumliche Wirkung vorhanden ist, d. h. wenn die spezifische Leitfähigkeit nicht von der Dicke des Kristalls abhängt, auch keine Abweichung vom Ohmschen Gesetz auftritt. Also auch in dieser Beziehung erweist sich das natürliche NaCl als bester Kristall, während das synthetische KCl auch hier den letzten Platz in der Reihe einnimmt. Das hier untersuchte KBr zeigt grosse Spannungs-

abweichungen, doch sind im allgemeinen die Abweichungen kleiner. Da beabsichtigt ist, die Abhängigkeit der Leitung von der Reinheit der Kristalle noch in weiteren Messungen zu prüfen, soll hier von der Veröffentlichung weiterer diesbezüglicher Angaben abgesehen werden. Ebenso sollen auch die bereits erwähnten Messungen während der Temperierung in vorliegender Arbeit nicht behandelt werden.

Bemerkenswert ist, dass die Temperaturgeraden der zwei Sylvinkristalle in Abb. 3 stark voneinander abweichen und parallel damit auch ihre Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in Tabelle I auffallend verschieden sind, obwohl doch beide Kristalle von ein und demselben grösseren Stück stammen. Hilsch hatte festgestellt [6], dass im einen von zwei eng nebeneinander gewachsenen Sylvinstücken die die Verunreinigungen bedeutenden 193 $\mu\mu$ - und 274 $\mu\mu$ -Absorptionsbanden vollkommen fehlen können, während sie im anderen vorhanden sind. Auch diese Tatsache weist darauf hin, dass den im Kristalle

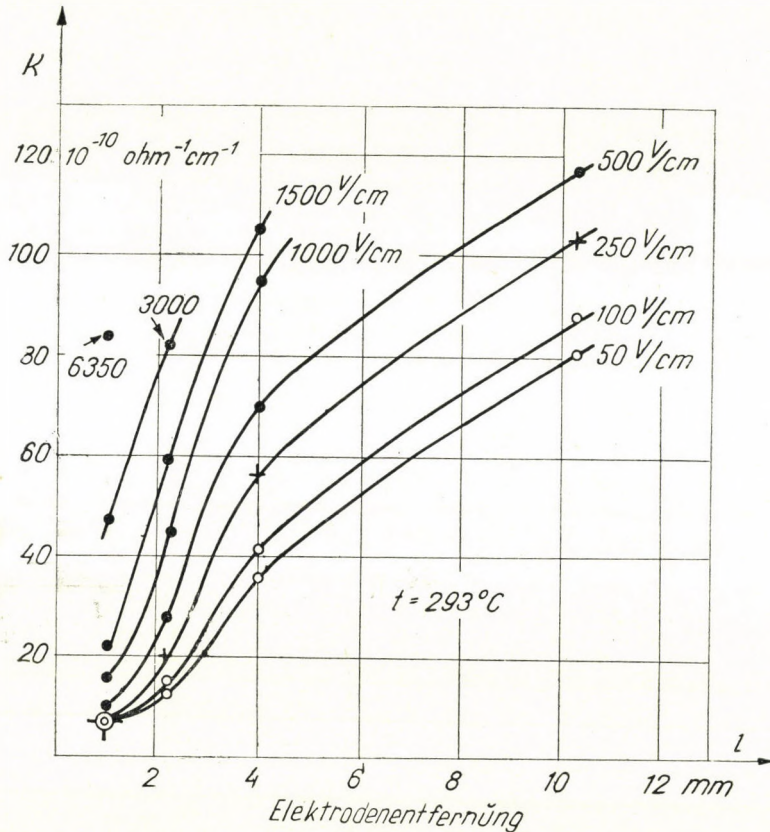


Abb. 4. Die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der synthetischen KCl-Kristalle von der Elektrodenentfernung bei verschiedenen elektrischen Feldstärken. Die Temperatur ist 293°C .

vorhandenen Verunreinigungen bei den hier beschriebenen Erscheinungen eine überaus grosse Rolle zukommt.

Bei zahlreichen optischen und lichtelektrischen Erscheinungen kann das voneinander verschiedene Verhalten des synthetischen NaCl und des natürlichen Steinsalzkristalls nachgewiesen werden. Z. B. kann das synthetische NaCl infolge der zahlreicheren Gitterfehler stärker verfärbt und leichter entfärbt werden, des weiteren ist beim synthetischen NaCl die sogenannte »photochemische Elastizitätsgrenze«, d. h. der kleinste auf die Kristallfläche wirkende Druck, bei dem in der optischen Absorption bereits eine Abnahme in der farbigen Bande eintritt, kleiner usw.

Abb. 4 veranschaulicht die oben erwähnte räumliche Wirkung bei synthetischem KCl. Der sich hier ergebende Zusammenhang gleicht vollkommen demjenigen, der vorher bei entfärbten KCl-Kristallen gefunden wurde [7]. Die in verschieden dicken Kristallen bei derselben Feldstärke erhaltenen Werte der spezifischen Leitfähigkeit wurden mit einer Linie verbunden. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass man bei dünnen Kristallen bei kleiner Feldstärke eine gut definierte Leitfähigkeit bekommen kann. Nunmehr ist eine Ausdehnung der Messungen auf eine Elektrodenentfernung von weniger als 1 mm geplant.

Diskussion

Die in der früheren Arbeit des Verfassers [1] gemachte Feststellung, dass das Ohmsche Gesetz in unverfärbten Kristallen Gültigkeit hat, ist dahin abzuändern, dass das Ohmsche Gesetz in chemisch sehr reinen Kristallen oder in Kristallen, in denen keine Verunreinigungen in der Gitterstruktur vorhanden sind (natürliches NaCl, Sylvin), bis zu einer Feldstärke von 6000 Volt/cm in Kraft ist, während in anderen Fällen Abweichungen auftreten. Auf Grund von Messungen sowohl an unverfärbten als auch entfärbten Exemplaren der oben erwähnten sehr reinen KBr-Kristalle wurde festgestellt, dass sich ihre Leitfähigkeit während vieler Jahre sozusagen überhaupt nicht verändert hatte, dass in ihnen keine Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auftreten, und dass ihre Temperaturkurven auch nach Jahren reproduzierbar sind: ihre Leitkonstanten ändern sich nicht. Das heisst, sie zeigen ein Verhalten wie das jetzt gemessene natürliche NaCl. Dagegen kann sich die Leitung von Kristallen, die fremde Substanzen einschliessen, durch die Wirkung von Temperaturbehandlung oder längerem Ruhenlassen innerhalb weiter Grenzen verändern. Falls sich die Leitung derart verändert, dass die spezifische Leitfähigkeit zunimmt, d. h. dass die Konstante B abnimmt, so vermindern sich auch die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz und können selbst ganz ausbleiben, wie dies in der oben zitierten Arbeit des Verfassers für den Fall von entfärbten Kristallen festgestellt wurde.

In jener früheren Arbeit wurde auch die Feststellung gemacht, dass die hier behandelten Erscheinungen (Abweichungen vom Ohmschen Gesetz, räum-

liche Wirkung der Leitung) um so stärker auftreten, je höher der Grad der Färbung des entfärbten Kristalls war. Natürlich ruft auch die Färbung Veränderungen im Kristall hervor, doch scheint es, dass der entscheidende Faktor dennoch die chemische Reinheit bzw. der Grad der Verunreinigung des Kristalls ist. Bei den früheren Untersuchungen war gerade das KCl der Kristall von dunkelster Farbe, also war es auch dieser Kristall, der in unverfärbtem Zustand die betreffenden Erscheinungen am stärksten zeigte. Diese grosse Veränderung der Leitfähigkeit ist für das elektrische Verhalten der elektronischen Halbleiter äusserst charakteristisch. Auf die Wirkung der Abweichung von der stöchio-

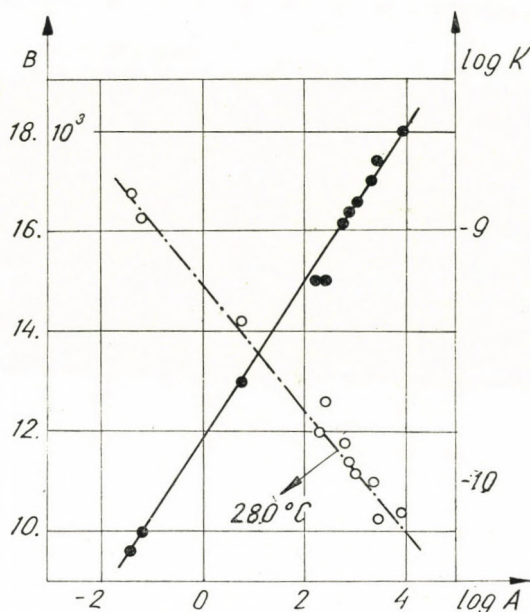


Abb. 5. Der Zusammenhang zwischen $\log A$, B und $\log K$ für verfärbten und dann entfärbten, aber von demselben verfärbten Stück stammenden KBr-Kristalle.

metrischen Zusammensetzung, doch auch auf die von anderen Umständen hin, verändern sich hier die Leitfähigkeit und die Leitungsconstanten innerhalb weiter Grenzen. Diese Erscheinungen können auch in den Alkalihalogenidkristallen beobachtet werden. Auf diese Weise kann auf Grund der Analogie angenommen werden, dass an der elektrischen Leitung von verunreinigten Alkalihalogenidkristallen auch Elektronen teilnehmen. Es kann daher in diesen Kristallen die Existenz von Elektronen liefernden Zentren angenommen werden. Es ist bekannt [8], dass der infolge der höheren Temperatur verlängerte Weg der lichtelektrisch abgetrennten Elektronen in verfärbtem KCl und KBr viel grösser ist als in NaCl. Weiters ist die auf die Einheit der Feldstärke bezogene Wanderungsgeschwindigkeit der Farbzentren in KCl und KBr viel grösser als in NaCl [9].

Zur restlosen Klärung der Frage wurde auch untersucht, ob zwischen B , A und K (spezifische Leitfähigkeit) ebenfalls jene Zusammenhänge bestehen, die für elektronische Halbleiter charakteristisch sind. Bekannterweise hat bei der elektrischen Leitung von Halbleitern die Meyersche Regel bzw. die Meyer-Neldelsche Regel Gültigkeit [10]. Dies ist auf Abb. 5 für den Fall von verfärbten und entfärbten, aber von demselben verfärbten Stück stammenden KBr-Kristallen dargestellt. Auf der Abszisse der Abb. 5 sind die A -Werte von verschiedenen KBr-Kristallen nach der Entfärbung aufgetragen. Die B -Werte beziehen sich auf dieselben Kristalle (linksseitige Ordinate). Wie die voll ausgezogene Gerade zeigt, gilt für sie die Meyer-Neldelsche Regel. Die rechtsseitige Ordinate zeigt

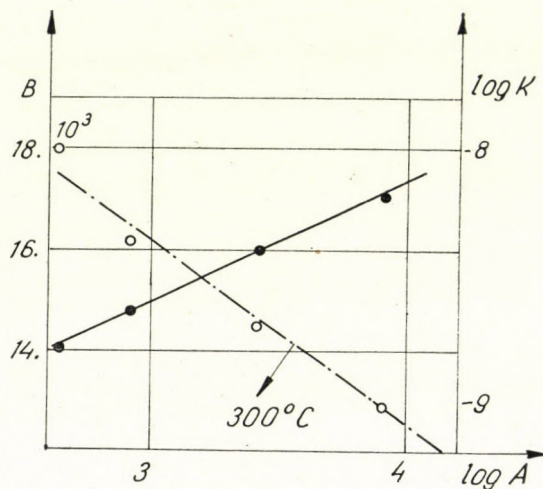


Abb. 6. Der Zusammenhang zwischen $\log A$, B und $\log K$ für synthetischen, doch unverfärbten und ungleich dicken KCl-Kristalle.

die Werte von $\log K$. Der Zusammenhang zwischen den Werten von $\log A$ und $\log K$ bei einer Temperatur von 280°C wird gleichfalls durch die gestrichelte Gerade angegeben. Wie ersichtlich, geht alles genau nach der Meyer-Neldelschen Regel.

Abb. 6 zeigt genau dasselbe für unverfärbte KCl-Kristalle. Wesentlich ist, dass auch im Falle von künstlich gewachsenen, doch unverfärbten und ungleich dicken Kristallen diese Zusammenhänge auftreten. Abb. 7 veranschaulicht den Fall des Zusammenhanges zwischen $\log A$ und B , indem sie den Zusammenhang zwischen den in niedrigeren bzw. höheren Temperaturbereichen gemessenen A - und B -Werten für verschieden behandelte und verschieden dicke KCl-Kristalle von verschiedenem Ursprung in einer gesonderten Geraden zeigt. Aus der Tatsache, dass sich die in Abb. 7 aufgezeichneten Punkte auf Kristalle beziehen, die verschiedenen Ursprungs (natürliche und künstliche) und ver-

schiedener Dicke, jedoch nicht verfärbt waren, geht hervor, dass in der Kristallstruktur ein von der Behandlung unabhängiger Faktor eine Rolle spielt.

Hier soll betont werden, dass alle diese Zusammenhänge bei den in der 1. Kurve der Abb. 1 vorkommenden natürlichen NaCl-Kristallen fehlen, weil bei diesen die spezifische Leitfähigkeit nicht von der Dicke des Kristalls abhängt und weil die an den einzelnen Kristallen gemessenen Leitfähigkeiten und B -Werte miteinander übereinstimmen. (In einem Fall gelang sogar der Nachweis, dass sich bei einem aus einem anderen Stück stammenden Probekörper-

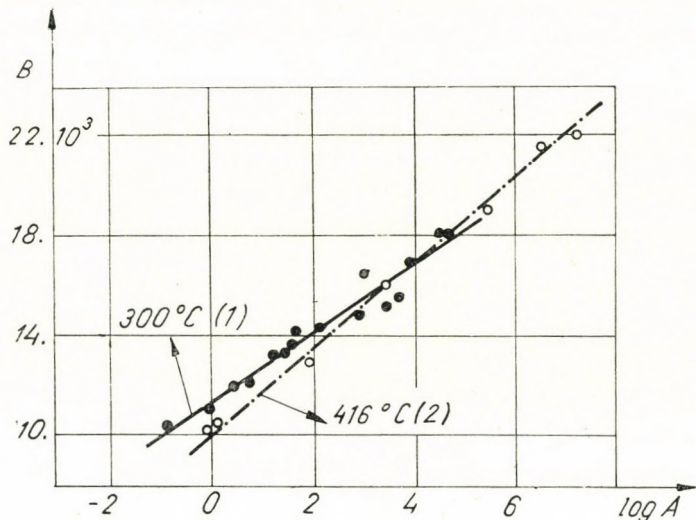


Abb. 7. Der Zusammenhang zwischen $\log A$ und B für verschieden behandelte und verschieden dicke unverfärbte KCl-Kristalle von verschiedenem Ursprung (natürliche und künstliche).

auch nach 10 Jahren dieselben K - und B -Werte ergaben, die dann mit den auf der 1. Kurve der Abb. 1 dargestellten Werten im Einklang standen.)

Aus diesem Vergleich ist die Folgerung zu ziehen, dass es Alkalihalogenidkristalle in einem besonderen Zustand geben kann, in dem sie nicht die durch die Meyer-Neldelsche Regel ausgedrückte Erscheinung aufweisen. Dieser Kristallzustand könnte ein vollkommenerer Kristallzustand genannt werden. Wenn man den in neuerer Zeit gebräuchlichen Ausdruck des Termschemas verwendet, so kann man sagen, dass in derartigen Kristallen gewisse Termwerte fehlen. In den anderen Kristallen (KBr, KCl, entfärbt, usw.) treten neue Terme und im Zusammenhang damit neue B -Werte und neue Eigenschaften auf (z. B. die Abhängigkeit von K von der Kristalldicke).

Nach den hier geschilderten Messungen verhalten sich die Alkalihalogenidkristalle vom Gesichtspunkt der elektrischen Leitung wie die Metalloxyde ZnO [11] und TiO₂ [12]. Aus dem oben beschriebenen Verhalten des natür-

lichen NaCl kann hingegen geschlossen werden, dass auch bei Metalloxyden dementsprechend vollkommene Kristalle nachgewiesen werden können, obzwar ihre Herstellung schwierig ist. Dies scheint nämlich darauf hinzuweisen, dass dieses extreme Verhalten bei der Aufstellung des Termschemas eine wichtige Rolle spielt.

Auf Abb. 3 beträgt der auf den oberen Abschnitt der Temperatur-Kurve des 1 mm dicken KCl-Kristalls bezogene B -Wert 22 000. Dieser Wert kommt bereits in die Nähe des bei hohen Temperaturen ($500-750^{\circ}\text{C}$) auftretenden »Eigenleitungs« — B -wertes des KCl zu liegen. Die Leitung bei hoher Temperatur ist bereits strukturunempfindlich, d. h. die im Kristall befindlichen fremden Substanzen üben hier auf die Leitung keinen Einfluss mehr aus. Das erhaltene Ergebnis besteht also darin, dass man bei dünnen Kristallen die Konstante B der Leitung bei hoher Temperatur schon bei einer viel niedrigeren Temperatur erhalten kann.

Hilsch und *Pohl* [13] nehmen an, dass die U -Zentren enthaltenden Kristalle (KBr) als Halbleiter-Modellkristalle betrachtet werden können. Nach ihrer Meinung entsteht der lichtelektrische Sekundärstrom dann, wenn in der Dunkelleitung des Kristalls auch Elektronen teilnehmen. Diese Elektronen gelangen von der Kathode her in den Kristall hinein. Das neutrale K-Atom zerfällt hierbei thermisch in ein Elektron und in ein positives K-Ion. Das Elektron wandert der Anode zu, während das positive K-Ion von dem von der Kathode her kommenden Elektron wieder neutralisiert wird. Das neutralisierte K-Ion gibt auf die Wirkung der Temperaturbewegung das aufgenommene sekundäre Elektron mit derselben Wahrscheinlichkeit ab wie zuvor das primäre Elektron. Dieser Vorgang kann sich öfters wiederholen. Einem primären Elektron folgen also viele sekundäre Elektronen nach, und auch diese durchqueren den Kristall. Auf diese Weise wird die Wirkung des Lichts durch die Elektronen vervielfacht, wobei das Ausmass der Verstärkung von der gegenseitigen Entfernung der Kristallelektroden abhängt, und zwar derart, dass das Ausmass der Verstärkung bei gleicher Feldstärke bei den Kristallen mit grösserer Elektrodenentfernung grösser ist. Die hier beschriebenen Untersuchungen passen also gut in dieses Bild, d. h., wenn man einen ähnlichen Vorgang auch für die Leitung annimmt, dann ist die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit K von der Dicke verständlich. Demgemäss werden also die Elektronen aus gewissen Zentren in den Leitungsstrom gelangen. Diese Zentren würden wieder ihre Elektronen durch einen anderen Vorgang ersetzen. Wenn also der Kristall dicker ist, so befinden sich mehr Zentren in ihm, wodurch die Aufrechterhaltung eines intensiveren Stroms ermöglicht wird. *Pohl* erhielt für die zwei Richtungen nicht denselben Stromwert, es tritt also eine gleichrichtende Wirkung auf.

Lehfeldt [14] wies nach, dass der lichtelektrische Sekundärstrom in AgCl-Kristallen ein Elektronenstrom ist, der bei Verminderung der Temperatur zunimmt, ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen. Wie gezeigt wurde,

wächst auch die Abweichung vom Ohmschen Gesetz, wenn die Temperatur sinkt. Bei denjenigen synthetischen KCl-Kristallen, wo die Abweichung vom Ohmschen Gesetz auftritt, wurde auch bei den hier beschriebenen Versuchen die gleichrichtende Wirkung beobachtet, d. h. die Leitfähigkeit war in der einen Richtung grösser (und die Abweichung vom Ohmschen Gesetz geringer) als in der anderen Richtung. Auf Grund der Analogien kann angenommen werden, dass in den chemisch nicht reinen Alkalihalogenidkristallen die in den Dunkelleitungen auftretenden Zunahmen der Stromstärke die gleiche Beschaffenheit aufweisen wie die lichtelektrischen Sekundärströme. Dieser Vergleich ist hier statthaft, weil ja die thermischen und optischen Elektronenabtrennungsprozesse im Wesen identisch sind. Im vorliegenden Falle würde der Vervielfachung des Quantenäquivalents des lichtelektrischen Stromes bei der Dunkelleitung der Quotient entsprechen, der sich aus den für die grösste und die kleinste Feldstärke berechneten spezifischen Leitfähigkeiten ergibt. Auch andere mit der Leitung verbundene Erscheinungen weisen darauf hin, dass die Dunkelleitung der Alkalihalogenidkristalle eine Mischleitung ist, d. h., dass neben Ionenbewegungen auch eine Elektronenwanderung besteht. In diesem Fall ist in den natürlichen NaCl-Kristallen der Elektronenanteil der Dunkelleitung äusserst geringfügig, und die Elektronen bewegen sich nur innerhalb von Molekül-abmessungen.

Auf Grund der hier geschilderten Untersuchungen erwiesen sich also das synthetische KBr und KCl als sehr gute Halbleitermodelle. Da man ihre optische Absorption gut verfolgen kann und sie selbst leicht herzustellen sind, stellen sie ein sehr gutes Versuchsmaterial für die Halbleiterforschung dar.

Die Messungen für diese Abhandlung wurden noch im Institut für Experimentelle Physik der Universität Kolozsvár (Cluj) in den Jahren 1943 und 1944 durchgeführt. Es sei hier Professor *Z. Gyulai*, dem Direktor des Instituts, für seine freundliche Anteilnahme und wertvollen Ratschläge sowie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für ihre grosszügige Unterstützung der beste Dank ausgesprochen.

LITERATUR

1. *Z. Gyulai* und *P. Tomka*, ZS. f. Phys. **125**, 505, 1949. (Vorgetragen in der Ung. Ak. d. Wiss. am 20. März. 1944.)
2. *G. Heiland* und *H. Kelting*, ZS. f. Phys. **126**, 689, 1949.
3. *Z. Gyulai*, ZS. f. Phys. **113**, 28, 1939.
4. *F. Quittnner*, ZS. f. Phys. **56**, 597, 1929; vgl. **74**, 344, 1932. *O. Beran* und *F. Quittnner*: Zs. f. Phys. **64** 760, 1930, *B. Hochberg*: ZS. f. Phys. **70** 635, 1931; vgl. **77** 547, 1 32.
5. *Z. Gyulai* und *P. Tomka*, ZS. f. Phys. **125**, 505, 1949. Tabelle I. Säule 6, 7, 8, 9, 10.
6. *R. Hilsch*, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927.
7. *Z. Gyulai* und *P. Tomka*, ZS. f. Phys. **125**, 505, 1949. Abb. 3.
8. *G. Glaser* und *W. Lehfeldt*, Göttinger Nachr. **2**, 91, 1936.
9. *R. W. Pohl*, Phys. ZS. **39**, 36, 1938. Abb. 22 und Tabelle II.
10. *W. Meyer*, ZS. f. Phys. **85**, 278, 1933; *W. Meyer* und *H. Neldel*, Phys. ZS. **38**, 1014, 1937.

11. *F. Stöckmann*, ZS. f. Phys. **127**, 563, 1950.
12. Б. И. Болтакс, Ф. И. Васенин и А. Э. Салунина, Ж. Т. Ф. XXI. 532, 1951.
13. *R. Hilsch und R. W. Pohl*, ZS. f. Phys. **103**, 55, 1938; vgl.: *F. Stöckmann*, ZS. f. Phys. **128**, 185, 1950.
14. *W. Lehfeldt*, Göttinger Nachr. 263, 1933; vgl. **1**, 171, 1935.

К ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЦВЕТНЫХ И БЕЗЦВЕТНЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

П. Томка

Резюме

Искусственные кристаллы NaCl значительно отличаются по своей электрической проводимости от естественных кристаллов NaCl, а именно: оказывается отклонение от закона Ома и пространственное действие. Аналогичные явления имеют место также у искусственных кристаллов KBr и KCl. Размышления для объяснения этих явлений (по светозлектрическим аналогиям) приводят к тому, что в проводимости принимают участие также и электроны.

DIE STATISTISCHE THEORIE DES ATOMKERNS

II. Teil

Von

P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen 15. IX. 1952)

INHALTSÜBERSICHT

- § 1. Einleitung und Zusammenfassung
- § 2. Berechnung der Dichteverteilung der Nucleonen und der Kernenergie in zweiter Näherung
- § 3. Resultate für die Kernenergien und Dichteverteilungen im Kern
- § 4. Unterschied zwischen der Neutronen- und Protonenverteilung
- § 5. Diskussion der Resultate

§ 1. *Einleitung und Zusammenfassung*

Unter der Voraussetzung, dass zwischen den Nucleonen Yukawasche Kräfte wirken, wurde vom Verfasser im ersten Teil dieser Arbeit¹ die Dichteverteilung der Nucleonen in den Kernen und die Energie der Kerne auf Grund des statistischen Kernmodells in erster Näherung berechnet. Das Ziel des vorliegenden zweiten Teiles dieser Arbeit ist die höheren Näherungen zu entwickeln und durchzurechnen, sowie zu untersuchen inwiefern diese die Resultate der ersten Näherung beeinflussen. Im Rahmen dieser höheren Näherungen wird auch der Unterschied zwischen der Neutronen- und Protonendichteverteilung bestimmt.

Die Durchführung dieser höheren Näherungen führt zu dem Ergebnis, dass durch diese die Resultate der ersten Näherung nur ganz unbedeutend beeinflusst werden. So ergibt sich z. B. für die Kernenergie bei den schwersten Kernen — wo die höheren Näherungen am stärksten ins Gewicht fallen — nur eine Vertiefung von rund 1%, was zu einer, wenn auch nur geringen Verbesserung des in I berechneten Energieverlaufes führt und durchaus den Erwartungen der vorangehenden Arbeit entspricht. Die Dichteverteilung der Nucleonen wird durch die höheren Näherungen im Inneren der Kerne nur ganz unbedeutend geändert, in den Randgebieten ist aber die relative Dichteänderung beträchtlich. Der relative Unterschied zwischen der Dichteverteilung der Neutronen und Protonen erweist sich im Inneren der Kerne ebenfalls als gering, wird aber in den Randgebieten ebenfalls gross.

Das Resultat, wonach die Dichterverteilung der Nucleonen im Inneren der Kerne durch die höheren Näherungen nur unbedeutend beeinflusst wird, d. h. praktisch dieselbe bleibt wie in der vorangehenden Arbeit durchgeführten ersten Näherung, ist insofern interessant, dass hiernach auch die Dichteverteilung der schwersten Kerne im wesentlichen eine Gaussche Verteilung ist. Die Nucleonendichte ist also auch bei den schwersten Kernen im Kerninneren bei weitem nicht in dem Masse konstant, wie dies in den meisten Arbeiten angenommen wird.

Da die vorliegende Arbeit eine Fortsetzung des vorangehenden ersten Teiles dieser Arbeit² ist, verweisen wir bezüglich des zugrunde liegenden statistischen Kernmodells und der Bezeichnungen³ auf die vorangehende Arbeit, die wir im folgenden kurz als I zitieren.

§ 2. Berechnung der Dichteverteilung der Nucleonen und der Kernenergie in zweiter Näherung

Wie in I gezeigt wurde, ist es zweckmässig, statt der Dichteverteilung der Neutronen ϱ_n und der Protonen ϱ_p die Funktionen

$$\omega_n = (3\pi^2)^{1/3} r_0 \varrho_n^{1/3} \quad \text{und} \quad \omega_p = (3\pi^2)^{1/3} r_0 \varrho_p^{1/3} \quad (1)$$

einzuführen und diese aus der Minimumsforderung der Energie zu bestimmen. Die Lösung dieses Problems wurde auf Grund des Ritzschen Verfahrens in Angriff genommen, wobei wir für ω_n und ω_p die folgenden allgemeinen Ansätze machten

$$\omega_n = \omega_{n0} e^{-x^2} (1 + \gamma_{n1} x^2 + \gamma_{n2} x^4 + \dots), \quad (2)$$

$$\omega_p = \omega_{p0} e^{-x^2} (1 + \gamma_{p1} x^2 + \gamma_{p2} x^4 + \dots). \quad (3)$$

Die unabhängige Veränderliche x hängt mit der Entfernung vom Kernmittelpunkt r durch die Beziehung

$$x = \frac{1}{3^{1/2}} a \frac{r}{r_0} \quad (4)$$

zusammen, wo a einen Variationsparameter bezeichnet und r_0 durch (48) in I definiert ist.

In I wurden als erste Näherung durch Nullsetzen aller Parameter γ_{ni} und γ_{pi} die sehr stark vereinfachten Ansätze

$$\omega_n = \omega_{n0} e^{-x^2} \quad \text{und} \quad \omega_p = \omega_{p0} e^{-x^2} \quad (5)$$

zu Grunde gelegt. Wir wollen nun diese Ansätze erweitern, indem wir in den Polynomen in (2) und (3) neben (1) auch noch die Glieder mit γ_{n1} bzw. γ_{p1}

berücksichtigen. Wir machen aber zunächst noch eine Vereinfachung, indem wir $\gamma_{n1} = \gamma_{p1} = \gamma$ setzen; wir erweitern also unsere Ansätze zunächst folgendermassen

$$\omega_n = \omega_{n0} e^{-x^2}(1 + \gamma x^2) \quad \text{und} \quad \omega_p = \omega_{p0} e^{-x^2}(1 + \gamma x^2). \quad (6)$$

Sowohl in den Ansätzen (5) wie (6) wurde zwischen ω_n und ω_p , d. h. zwischen der Neutronen- und Protonendichte nur insofern ein Unterschied gemacht, dass die beiden Dichten, gemäss der im allgemeinen verschiedenen Anzahl der Neutronen und Protonen, verschieden normiert sind. Hierdurch vereinfachen sich die sehr ausgedehnten numerischen Berechnungen ganz beträchtlich. Den Unterschied in den beiden Dichteverteilungen, der in einer von einander unabhängigen Variation von γ_n und γ_p zum Ausdruck kommt, kann man dann nachträglich durch ein Korrektionsglied berücksichtigen (man vgl. hierzu § 4), das sehr einfach bestimmt werden kann.

Die Normierungsfaktoren ω_{n0} und ω_{p0} in (6) kann man aus den Normierungsbedingungen (116) und (117) in I bestimmen. Aus diesen ergibt sich

$$\omega_{n0} = \frac{1}{2} \frac{c_n}{P_0^{1/3}} \quad \text{und} \quad \omega_{p0} = \frac{1}{2} \frac{c_p}{P_0^{1/3}}, \quad (7)$$

wo c_n und c_p die durch (138) und (139) in I definierten Grössen

$$c_n = 2(9\pi)^{1/6} N^{1/3} a \quad \text{und} \quad c_p = 2(9\pi)^{1/6} Z^{1/3} a \quad (8)$$

bezeichnen, und P_0 der folgende Ausdruck ist

$$P_0 = 1 + \frac{3}{2} \gamma + \frac{5}{4} \gamma^2 + \frac{35}{72} \gamma^3. \quad (9)$$

Die Grössen c_n und c_p kann man auch mit der in I (140) definierten Grösse

$$c = 2(9\pi)^{1/6} \left(\frac{A}{2}\right)^{1/3} a \quad (10)$$

und dem Neutronenüberschuss $n = N - Z$ folgendermassen ausdrücken

$$c_n = \left(\frac{2N}{A}\right)^{1/3} c = \left(\frac{A+n}{A}\right)^{1/3} c = \left[1 + \frac{1}{3} \frac{n}{A} - \frac{1}{9} \left(\frac{n}{A}\right)^2\right] c, \quad (11)$$

$$c_p = \left(\frac{2Z}{A}\right)^{1/3} c = \left(\frac{A-n}{A}\right)^{1/3} c = \left[1 - \frac{1}{3} \frac{n}{A} - \frac{1}{9} \left(\frac{n}{A}\right)^2\right] c, \quad (12)$$

wobei wir die Reihenentwicklungen nach n/A nach dem quadratischen Glied abgebrochen haben. Statt dem Variationsparameter a haben wir also mit Hilfe dieser Formeln wieder c als Variationsparameter eingeführt. Der Unterschied gegenüber I besteht darin, dass wir hier ausser c noch einen weiteren Variationsparameter, nämlich γ , haben.

Wenn wir die Bezeichnung

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{c}{P_0^{1/3}} e^{-x^2}(1 + \gamma x^2) = \omega_{00} e^{-x^2}(1 + \gamma x^2) \quad (13)$$

einführen, so kann man mit Hilfe von (11) und (12) die Funktionen (6) in folgender Form schreiben

$$\omega_n = \left[1 + \frac{1}{3} \frac{n}{A} - \frac{1}{9} \left(\frac{n}{A} \right)^2 \right] \omega, \quad (14)$$

$$\omega_p = \left[1 - \frac{1}{3} \frac{n}{A} - \frac{1}{9} \left(\frac{n}{A} \right)^2 \right] \omega. \quad (15)$$

Unser Ziel ist nun zunächst für einen beliebigen Kern, d. h. für einen vorgegebenen Wert von A und n , die Energie des Kerns als Funktion von c und γ zu bestimmen. Dies kann an Hand der Formeln (107)–(113) in I geschehen.

Die Berechnung der Energien E_K , E_J , E_C und E_R aus diesen Formeln ist sehr einfach und führt zu folgenden Resultaten.

$$\begin{aligned} E_K &= \frac{3}{20} \left(\frac{3}{5} \right)^{1/2} \frac{\mu_K}{(3\pi^2)^{2/3}} \left[1 + \frac{5}{9} \left(\frac{n}{A} \right)^2 \right] kAc^2 \frac{P_K}{P_0^{5/3}} \varepsilon_0 = \\ &= 0,04630 \left[1 + \frac{5}{9} \left(\frac{n}{A} \right)^2 \right] kAc^2 \frac{P_K}{P_0^{5/3}} \varepsilon_0, \end{aligned} \quad (16)$$

$$P_K = 1 + \frac{3}{2} \gamma + \frac{3}{2} \gamma^2 + \frac{21}{20} \gamma^3 + \frac{189}{400} \gamma^4 + \frac{2079}{20000} \gamma^5; \quad (17)$$

$$E_J = \frac{3\mu_J}{(18\pi)^{1/3}} A^{1/3} c^2 \frac{P_J}{P_0} \varepsilon_0 = 0,1297 A^{1/3} c^2 \frac{P_J}{P_0} \varepsilon_0, \quad (18)$$

$$P_J = 1 + \frac{1}{2} \gamma + \frac{7}{12} \gamma^2 + \frac{25}{72} \gamma^3; \quad (19)$$

$$\begin{aligned} E_C &= \frac{1}{(32)^{4/3} (72\pi^4)^{1/6}} \left[1 - 2 \frac{n}{A} + \left(\frac{n}{A} \right)^2 \right] A^{5/3} c \frac{P_C}{P_0^2} \varepsilon_0 = \\ &= 0,002250 \left[1 - 2 \frac{n}{A} + \left(\frac{n}{A} \right)^2 \right] A^{5/3} c \frac{P_C}{P_0^2} \varepsilon_0, \end{aligned} \quad (20)$$

$$P_C = 1 + \frac{30}{12} \gamma + \frac{501}{12^2} \gamma^2 + \frac{5436}{12^3} \gamma^3 + \frac{38871}{12^4} \gamma^4 + \frac{176670}{12^5} \gamma^5 + \frac{390915}{12^6} \gamma^6; \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
 E_R &= -\frac{27}{2048 \cdot 3^{1/2}\pi} \left[1 - \frac{4}{3} \frac{n}{A} + \frac{2}{9} \left(\frac{n}{A} \right)^2 \right] Ac \frac{P_R}{P_0^{4/3}} \varepsilon_0 = \\
 &= -0,002423 \left[1 - \frac{4}{3} \frac{n}{A} + \frac{2}{9} \left(\frac{n}{A} \right)^2 \right] Ac \frac{P_R}{P_0^{4/3}} \varepsilon_0, \quad (22)
 \end{aligned}$$

$$P_R = 1 + \frac{3}{2} \gamma + \frac{45}{32} \gamma^2 + \frac{105}{128} \gamma^3 + \frac{945}{4096} \gamma^4. \quad (23)$$

Die Berechnung der Austauschenergien E_A^{np} , E_A^{nn} und E_A^{pp} , die durch die Formeln (109)–(111) in I definiert sind, führt zu sehr ausgedehnten Rechnungen, da mehrere Integrale, die in diesen Energieanteilen auftreten, nur auf numerischem Wege ausgewertet werden können.

Diese sehr weitläufigen numerischen Rechnungen kann man umgehen, wenn man die Integranden in den genannten Energietermen, d. h. die ziemlich komplizierten Funktionen $f(\omega_n, \omega_p)$, $f(\omega_n, \omega_n)$ und $f(\omega_p, \omega_p)$, die durch (78) in I definiert sind, durch möglichst einfache approximiert. Wie sich zeigt, kann man dies tatsächlich in einer Weise durchführen, die nur eine unbedeutende Einbusse an Genauigkeit bedeutet. Hierzu schreiben wir $f(\omega_n, \omega_p)$ in folgender Form

$$\begin{aligned}
 f(\omega_n, \omega_p) &= \frac{1}{24\pi^3} \left[g\left(\frac{\omega_n + \omega_p}{2}\right) - g\left(\frac{\omega_n - \omega_p}{2}\right) + (\omega_n - \omega_p)^2 h\left(\frac{\omega_n + \omega_p}{2}\right) - \right. \\
 &\quad \left. - (\omega_n + \omega_p)^2 h\left(\frac{\omega_n - \omega_p}{2}\right) \right], \quad (24)
 \end{aligned}$$

wo die Funktionen g und h folgende Bedeutung haben

$$g(\xi) = 6\xi^4 - \xi^2 + \frac{1}{4} (1 + 12\xi^2) \ln(1 + 4\xi^2) - 8\xi^3 \operatorname{arctg} 2\xi, \quad (25)$$

$$h(\xi) = \frac{3}{4} (1 - 4\xi^2) \ln(1 + 4\xi^2) - 6\xi \operatorname{arctg} 2\xi. \quad (26)$$

Um also die Funktion von zwei Veränderlichen $f(\omega_n, \omega_p)$ mit einer möglichst einfachen Funktion zu approximieren, hat man nur die Funktionen $g(\xi)$ und $h(\xi)$ zu approximieren, die Funktionen von nur einer Veränderlichen sind. Das Intervall, in dem man die Approximation durchzuführen hat, ist das folgende $0 \leq \xi \leq 4$.

Wie eine nähere Untersuchung zeigt, kann man $g(\xi)$ und $h(\xi)$ in diesem Intervall durch die folgenden einfachen Funktionen approximieren.

$$g(\xi) = \xi^6(a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3); \quad (27)$$

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= +2,9091, & a_2 &= +0,52065, \\ a_1 &= -1,9755, & a_3 &= -0,048357; \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

$$h(\xi) = \xi^2(b_0 + b_1\xi + b_2\xi^2 + b_3\xi^3); \quad (29)$$

$$\left. \begin{aligned} b_0 &= -8,7961, & b_2 &= -0,22129, \\ b_1 &= -1,2968, & b_3 &= +0,047884. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Im weiter oben angegebenen Intervall beträgt die Abweichung der Näherungsfunktion (27) von der exakten Funktion $g(\xi)$ durchweg weniger als 3% und die der Näherungsfunktion (29) von der exakten Funktion $h(\xi)$ durchweg weniger als 2,5%. Da es sich bei $h(\xi)$ nur um ein Korrektionsglied handelt, reicht die hierdurch erzielte Genauigkeit aus.

Die Funktion $f(\omega_n, \omega_p)$ lässt sich an Hand der Formel (24) nach Einsetzen der Ausdrücke (27), (29), sowie (14) und (15) nach n/A in eine Reihe entwickeln. Wenn man die Reihe nach der zweiten Potenz von n/A abbricht, so ergibt sich

$$\begin{aligned} f(\omega_n, \omega_p) &= \frac{1}{24\pi^3} \left\{ g\left(\frac{\omega_n + \omega_p}{2}\right) + (\omega_n - \omega_p)^2 \left[b_1 \left(\frac{\omega_n + \omega_p}{2}\right)^3 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + b_2 \left(\frac{\omega_n + \omega_p}{2}\right)^4 + b_3 \left(\frac{\omega_n + \omega_p}{2}\right)^5 \right] \right\} = \\ &= \frac{1}{24\pi^3} \left\{ g'(\omega) + \frac{1}{9} [4b_1\omega^5 + 4b_2\omega^6 + 4b_3\omega^7 - \omega g'(\omega)] \left(\frac{n}{A}\right)^2 \right\} = \\ &= \frac{1}{24\pi^3} \left\{ a_0\omega^6 + a_1\omega^7 + a_2\omega^8 + a_3\omega^9 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{9} [4b_1\omega^5 + (4b_2 - 6a_0)\omega^6 + (4b_3 - 7a_1)\omega^7 - 8a_2\omega^8 - 9a_3\omega^9] \left(\frac{n}{A}\right)^2 \right\}, \end{aligned} \quad (31)$$

wo $g'(\omega)$ die Ableitung von $g(\omega)$ nach ω bezeichnet.

Für die Funktionen $f(\omega_n, \omega_n)$ und $f(\omega_p, \omega_p)$ erhält man in gleicher Weise, wenn man die Reihenentwicklung nach dem Glied mit $(n/A)^2$ abbricht

$$f(\omega_n, \omega_n) = \frac{1}{24\pi^3} \left\{ g(\omega) + \left[\frac{1}{3} \frac{n}{A} - \frac{1}{9} \left(\frac{n}{A}\right)^2 \right] \omega g'(\omega) + \frac{1}{18} \left(\frac{n}{A}\right)^2 \omega^2 g''(\omega) \right\}, \quad (32)$$

$$f(\omega_p, \omega_p) = \frac{1}{24\pi^3} \left\{ g(\omega) - \left[\frac{1}{3} \frac{n}{A} + \frac{1}{9} \left(\frac{n}{A}\right)^2 \right] \omega g'(\omega) + \frac{1}{18} \left(\frac{n}{A}\right)^2 \omega^2 g''(\omega) \right\}. \quad (33)$$

Nach Einsetzen dieser Näherungsfunktionen in die Ausdrücke (109—111) in I und Durchführung der sehr einfachen Integrationen ergibt sich für die gesamte Austauschenergie

$$\begin{aligned}
 E_A &= E_A^{np} + E_A^{nn} + E_A^{pp} = \\
 &= -\frac{36}{\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} c^3 \left(a_0 \frac{S_6}{P_0^2} + a_1 c \frac{S_7}{P_0^{7/3}} + a_2 c^2 \frac{S_8}{P_0^{8/3}} + a_3 c^3 \frac{S_9}{P_0^3} \right) \left(1 - \frac{2}{3A} \right) A \lambda \varepsilon_0 - \\
 &- \frac{36}{\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{27} c^2 \left[8b_1 \frac{S_5}{P_0^{5/3}} + (8b_2 - 3a_0) c \frac{S_6}{P_0^2} + 8b_3 c^2 \frac{S_7}{P_0^{7/3}} + 4a_2 c^3 \frac{S_8}{P_0^{8/3}} + \right. \\
 &\quad \left. + 9a_3 c^4 \frac{S_9}{P_0^3} \right] \left(\frac{n}{A} \right)^2 A \lambda \varepsilon_0; \tag{34}
 \end{aligned}$$

hier hat S_5, S_6, \dots, S_9 folgende Bedeutung

$$S_n = \frac{1}{c^n} \int_0^\infty \omega^n x^2 dx = \frac{1}{2^n} \frac{1}{(2n)^{n+1}} \left(\frac{\pi}{4n} \right)^{1/2} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2n)^{n-k} (2k+1)!! \gamma^k, \tag{35}$$

wo $(2k+1)!!$ das Produkt der ungeraden Zahlen von 1 bis $2k+1$ bezeichnet.

Somit haben wir alle Energieanteile als Funktion der Variationsparameter c und γ festgestellt und können den Verlauf der Gesamtenergie

$$E = E_K + E_J + E_A + E_C + E_R \tag{36}$$

als Funktionen der Variationsparameter ermitteln. Unsere Aufgabe besteht darin, dasjenige Wertepaar c_0, γ_0 der Variationsparameter c, γ zu bestimmen, bei welchem die Gesamtenergie das absolut tiefste Minimum aufweist. Wenn man dieses Wertepaar der Variationsparameter in den Ausdruck der Energie einsetzt, so erhält man die Energie des betreffenden Kerns und durch Einsetzen in (13) ergibt sich mit Hilfe von (14), (15) und (1) die Neutronen- bzw. Protonendichte des betreffenden Kerns.

Es sei noch bemerkt, dass der durch I (114) definierte Parameter λ gerade so wie in I, d. h. wieder so zu wählen ist, dass die berechneten Energien der stabilsten Kerne von den ganz leichten Kernen bis zu den schwersten die möglichen kleinsten Abweichung von den entsprechenden empirischen Werten zeigen.

§ 3. Resultate für die Kernenergien und Dichteverteilungen im Kern

Die Rechnungen haben wir für mehrere Kerne und zwar für die Kerne $A=16, Z=8$; $A=40, Z=19$; $A=80, Z=37$; $A=120, Z=54$; $A=200, Z=85$ und $A=240, Z=99$ durchgeführt, dies sind Kerne, für die wir in I bei

vorgegebenem A , bei einer Variation von n , d. h. bei einer Variation von Z , die tiefste Energie gefunden haben. Die Rechnungen kann man am zweckmässigsten in der Weise durchführen, dass man im Energieausdruck (36) für einen beliebigen Kern, z. B. für den Kern $A=200$, $Z=85$, einen bestimmten Wert für γ einsetzt und feststellt, bei welchem Wert von c das Minimum der nunmehr nur von c abhängigen Energiefunktion liegt. Wenn man dies für verschiedene Werte von γ durchführt, so lässt sich leicht feststellen, welches der tiefste Energiewert unter diesen Energieminima ist, d. h. bei welchem Wertepaar c_0 , γ_0 das absolut tiefste Energieminimum der Energiefunktion $E(c, \gamma)$ liegt. Nachdem man das absolut tiefste Energieminimum für einen beliebigen Kern ermittelt hat, kann man das Energieminimum an Hand der Formeln (16)–(23) und (34) sehr einfach auch für einen beliebigen anderen Kern feststellen.

Am ausführlichsten haben wir uns mit dem Kern $A=200$, $Z=85$ befasst, und die für diesen Kern erzielten Resultate wollen wir hier nun zunächst besprechen. Bei der Durchführung der Rechnungen ist zunächst folgendes zu beachten. Die in der vorliegenden Arbeit zu berechnenden Energiewerte und Dichteverteilungen für $\gamma=0$ werden im allgemeinen nicht ganz genau mit denen von I übereinstimmen, da wir in der vorliegenden Arbeit für die Austauschenergie nicht den exakten Ausdruck, sondern den Näherungsausdruck (34) gebraucht haben, der sich aus der Ersetzung der Funktionen $f(\omega_n, \omega_p)$, $f(\omega_n, \omega_n)$ und $f(\omega_p, \omega_p)$ durch entsprechende, einfachere Funktionen ergibt. Um also für einen Kern einen Vergleich zwischen der hier zu berechnenden Energie mit der in I erhaltenen vornehmen zu können, haben wir zunächst versuchsweise den frei verfügbaren Parameter λ so bestimmt, dass für $\gamma=0$ die hier zu bestimmende Energie des Kerns mit der in I erhaltenen übereinstimmt. Aus dieser Forderung erhält man im Falle des Kerns $A=200$, $Z=85$ für λ den Wert

$$\lambda=4,1905. \quad (37)$$

Für $\gamma=0$ liegt das Energieminimum bei

$$c_0=7,60 \quad (38)$$

und das Minimum der Energie pro Nucleon beträgt

$$\frac{E_{00}}{A} = -7,610 \text{ MeV}. \quad (39)$$

Während also das Energieminimum forderungsgemäss dasselbe ist wie in I, ergibt sich für c_0 ein etwas grösserer Wert als in I⁴, was eine Folge dessen ist, dass wir in der vorliegenden Arbeit für die Austauschenergie den Näherungsausdruck (34) gebrauchten.

Mit dem so bestimmten Wert von λ ergibt sich nun, dass für den Kern $A=200$, $Z=85$ das absolute Minimum der Kernenergie bei den Werten

$$c_0=9,40 \quad \text{und} \quad \gamma_0=0,45 \quad (40)$$

liegt und pro Nucleon

$$\frac{E_{00}}{A} = -7,637 \text{ MeV} \quad (41)$$

beträgt. Die Vertiefung der Energie pro Nucleon in der zweiten Näherung im Vergleich zu der ersten Näherung beträgt also nur

$$\frac{\Delta E_{00}}{A} = -0,027 \text{ MeV}. \quad (42)$$

Die relative Vertiefung der Energie ist also kleiner als 0,4%.

Unter Beibehaltung des weiter oben festgelegten Wertes für λ haben wir auch für die weiteren am Anfang dieses Paragraphen angegebenen Kerne die Parameterwerte, bzw. die Energie in der zweiten Näherung festgestellt; die Resultate sind in der Tabelle I angegeben. Die Beibehaltung des λ -Wertes (37) wird dadurch gerechtfertigt, dass dieser λ -Wert — wie sich zeigt — der am Ende des vorangehenden Paragraphen gestellten Bedingung genügt. Es sei jedoch erwähnt, dass unter Beibehaltung dieses λ -Wertes die hier zu berechnenden Energien für $\gamma=0$ im allgemeinen nicht ganz genau mit den in I erhaltenen übereinstimmen, da ja eine Übereinstimmung nur für den Kern $A=200$, $Z=85$ gefordert wurde. Dementsprechend haben wir also die in der vorliegenden Arbeit in zweiter Näherung berechneten Energien mit den in der vorliegenden Arbeit für $\gamma=0$, d. h. mit den aus der hier durchgeführten ersten Näherung erhaltenen Energien zu vergleichen, die ebenfalls in der Tabelle I angeführt sind. Weiterhin ist in der Tabelle I auch die in zweiter Näherung erzielte Energievertiefung pro Nucleon $\Delta E_{00}/A$, sowie die relative Energievertiefung in Prozenten angegeben.

Wie aus den Resultaten zu sehen ist, erweist sich der Betrag von $\Delta E_{00}/A$ als sehr klein und wächst mit wachsender Massenzahl; die relative Vertiefung der durch die zweite Näherung erzielten Energie beträgt auch für die schwersten Kerne nur weniger als 1/2%.

Mit Hilfe der in erster und zweiter Näherung bestimmten Parameterwerte lässt sich die Nucleonendichte in erster und zweiter Näherung und somit der Unterschied zwischen den Nucleonendichten in erster und zweiter Näherung feststellen. Die zweite Näherung ist auch in diesem Fall mit der in der vorliegenden Arbeit bestimmten — und nicht mit der in I erhaltenen — ersten Näherung zu vergleichen. Die in der vorliegenden Arbeit in erster Näherung bestimmten c_0 -Werte und somit auch die Nucleonendichten sind nämlich,

TABELLE I

Kernenergien und Werte der Variationsparameter in erster und zweiter Näherung für einige Kerne

| A
Z | 16
8 | 40
19 | 80
37 | 120
54 | 200
85 | 240
99 |
|--|---------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Erste Näherung ($\gamma = 0$) c_0 | 5,74 | 7,3 | 7,7 | 7,75 | 7,60 | 7,45 |
| Zweite Näherung c_0 | 5,74 | 7,4 | 8,2 | 8,90 | 9,40 | 9,40 |
| γ_0 | 0,00 | 0,0025 | 0,11 | 0,29 | 0,45 | 0,49 |
| $\frac{E_{00}}{A}$ erste Näherung | 6,989 | 8,686 | 9,201 | 8,851 | 7,610 | 6,939 |
| zweite Näherung | 6,989 | 8,687 | 9,204 | 8,860 | 7,637 | 6,971 |
| $-\frac{\Delta E_{00}}{A}$ | 0,000 | 0,001 | 0,003 | 0,009 | 0,027 | 0,032 |
| $\frac{\Delta E_{00}}{E_0}$ in Prozenten | 0,00% | 0,01% | 0,03% | 0,10% | 0,35% | 0,45% |

wie schon weiter oben erwähnt wurde, durchweg von den in I erhaltenen verschieden, da wir in der vorliegenden Arbeit statt dem exakten Ausdruck für E_A den Näherungsausdruck (34) benutzten.

Für die Neutronen- und Protonendichte erhält man nach (1) bzw.

$$\varrho_n = \frac{1}{3\pi^2 r_0^3} \omega_n^3, \quad \varrho_p = \frac{1}{3\pi^2 r_0^3} \omega_p^3. \quad (43)$$

Die gesamte Nucleonendichte wird also

$$\varrho = \varrho_n + \varrho_p = \frac{1}{3\pi^2 r_0^3} (\omega_n^3 + \omega_p^3). \quad (44)$$

Mit Rücksicht auf die Beziehungen (5)–(8) und (10) ergibt sich also in erster Näherung

$$\varrho = \frac{c_n^3 + c_p^3}{24\pi^2 r_0^3} e^{-3x^2} = \frac{c^3}{12\pi^2 r_0^3} e^{-3x^2} = \frac{A}{\pi^{3/2} r_0^3} a^3 e^{-a^2 r^2 / r_0^2} \quad (45)$$

und in zweiter Näherung

$$\begin{aligned} \varrho &= \frac{c_n^3 + c_p^3}{24\pi^2 r_0^3 P_0} e^{-3x^2} (1 + \gamma x^2)^3 = \frac{c^3}{12\pi^2 r_0^3 P_0} e^{-3x^2} (1 + \gamma x^2)^3 = \\ &= \frac{A}{\pi^{3/2} r_0^3 P_0} a^3 e^{-a^2 r^2 / r_0^2} \left[1 + \frac{1}{3} \gamma a^2 \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (46)$$

wobei zu bemerken ist, dass der Zusammenhang zwischen c und a durch die Beziehung (10) gegeben ist. Bezüglich der Ausdrücke für die Dichteverteilung

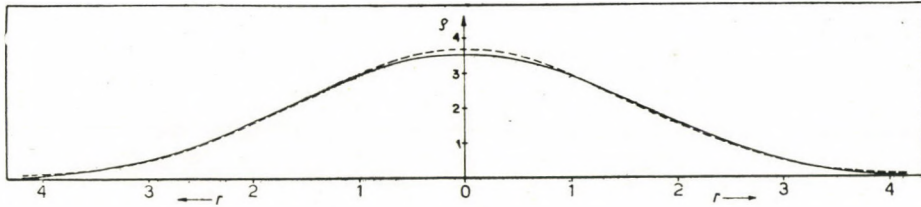


Fig. 1. Vergleich des Verlaufes der Nucleonendichte in erster und zweiter Näherung für den Kern $A = 200$, $Z = 85$. r in r_0 -Einheiten, ρ in $1/r_0^3$ -Einheiten.

..... ρ_1 erste Näherung,
 ——— ρ_2 zweite Näherung.

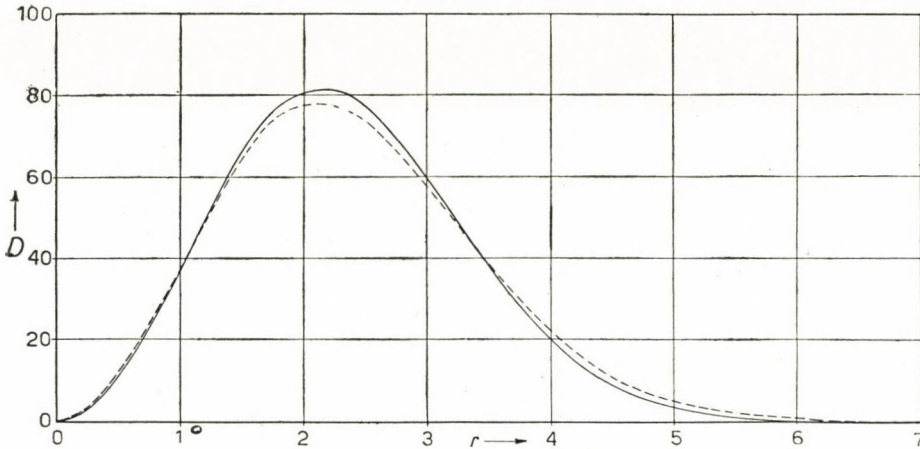


Fig. 2. Vergleich des Verlaufes der radialen Nucleonendichte in erster und zweiter Näherung für den Kern $A = 200$, $Z = 85$. r in r_0 -Einheiten, D in $1/r_0$ -Einheiten.

..... D_1 erste Näherung,
 ——— D_2 zweite Näherung.

ist zu bemerken, dass für die Parameter c , bzw. a in (45) die Werte der ersten Näherung und in (46) die der zweiten Näherung einzusetzen sind.

Wir haben die Dichtefunktion ρ , sowie die radiale Dichteverteilung $D=4\pi r^2 \rho$ für den Kern $A=200$, $Z=85$ in erster und zweiter Näherung berechnet

und in den Figuren 1 und 2 graphisch dargestellt. Wie aus diesen Figuren zu sehen ist, erweist sich die relative Differenz der Dichteverteilungen in erster und zweiter Näherung — mit Ausnahme der Randgebiete des Kerns — als sehr klein. Eine grössere relative Dichteänderung entsteht nur in den Randgebieten, die hinsichtlich der Energieberechnung des Kerns unbedeutend sind.

Für Kerne mit kleinerer Massenzahl ergibt sich eine noch unbedeutendere relative Dichteänderung als für den Kern $A=200, Z=85$. Für die schwersten Kerne ($A>200$) ist die relative Dichteänderung von der gleichen Grössenordnung wie für den Kern $A=200, Z=85$.

Aus der hier durchgeführten zweiten Näherung ergibt sich also, dass sich diese sowohl hinsichtlich der Energie als hinsichtlich der Dichteverteilung als unbedeutend erweist.

4. Unterschied zwischen der Neutronen- und Protonenverteilung

Bei der im vorangehenden durchgeführten Näherung wurde eine starke Vereinfachung gemacht und zwar dadurch, dass wir in (6) γ_{n1} und γ_{p1} einander gleichsetzten, d. h., dass wir zwischen der Neutronen- und Protonenverteilung nur insofern einen Unterschied machten, als wir diese — gemäss der im allgemeinen verschiedenen Anzahl der Neutronen und Protonen — verschieden normierten. Zur Bestimmung des Unterschiedes zwischen der Neutronen- und Protonenverteilung könnte man so vorgehen, dass man zum Ausgangspunkt zurückkehrt, d. h. dass man den Parameter γ in ω_n von dem in ω_p [man vgl. die Ausdrücke (6)] als verschieden betrachtet und diese beiden Parameter von einander unabhängig variiert, was aber zu sehr langwierigen Rechnungen führt.

Bedeutend einfacher gelangt man zum Ziel, wenn man folgendermassen verfährt. Wenn man die Neutronen- und Protonendichte von einander unabhängig variiert, so ist zu erwarten, dass die Neutronen etwas gegen die inneren Gebiete des Kerns und die Protonen von innen nach den Randgebieten des Kerns gedrängt werden. Dies ist leicht einzusehen. In jedem Kernmodell wird zwischen Neutronen und Protonen eine Wechselwirkung und zwar eine Anziehung vorausgesetzt; die aus dieser Anziehung resultierende Energie ist in unserem Falle E_A^{np} (man vgl. 364 ff. in I). Zuzufolge dieser gegenseitigen Anziehung — die nebenbei bemerkt verhindert, dass der Kern in einen reinen »Neutronen-Kern« und »Protonen-Kern« zerfällt — wirkt sich die elektrostatische Coulombsche Abstossung, also das nach dem Kernrand hin Drängen der Protonen auch auf die Neutronen aus, da die Protonen die Neutronen einigermaßen mit sich ziehen. Ausser dieser in jedem Kernmodell bestehenden Wirkung gibt es in den vorangehenden Näherungen unseres Modells noch einen weiteren Umstand,

durch welchen die elektrostatische Protonen-Abstossung auf die Neutronen übertragen wird. Dieser ist rein äusserlich und besteht in dem Zwang, der dem Modell in den vorangehenden Näherungen dadurch auferlegt wurde, dass wir die Neutronen- und Protonenverteilung, abgesehen von dem im allgemeinen verschiedenen Normierungsfaktor, als gleich voraussetzten. Dies verursacht eine ganz ähnliche Wirkung wie die weiter oben erwähnte Neutron-Proton-Anziehung. Wenn man nun diesen Zwang fallen lässt, d. h. die Neutronen- und Protonendichte von einander unabhängig variiert, so werden die Neutronen etwas gegen das Innere und die Protonen etwas gegen den Rand des Kerns gedrängt, da durch die Ausschaltung dieses Zwanges die elektrostatische Coulombsche Wechselwirkung der Protonen für die Neutronen relativ schwächer und für die Protonen relativ stärker zum Ausdruck kommt. Dementsprechend machen wir für die Neutronen- und Protonendichte folgenden Ansatz

$$\varrho^n = \varrho_{n0} + \varepsilon_n, \quad \varrho^p = \varrho_{p0} + \varepsilon_p, \quad (47)$$

wo ϱ_{n0} und ϱ_{p0} die im vorangehenden festgestellte Neutronen- bzw. Protonendichte bezeichnet und ε_n , sowie ε_p im Inneren des Kerns positive und im Äusseren negative Funktionen sind, die dem Unterschied zwischen der Neutronen- und Protonenverteilung Rechnung tragen sollen und die wir im Verhältnis zu ϱ_{n0} bzw. ϱ_{p0} als klein betrachten.

Da ϱ_{n0} und ϱ_{p0} folgendermassen normiert sind

$$\int \varrho_{n0} dv = N, \quad \int \varrho_{p0} dv = Z, \quad (48)$$

müssen ε_n und ε_p den Bedingungen

$$\int \varepsilon_n dv = 0, \quad \int \varepsilon_p dv = 0 \quad (49)$$

genügen. Ausser diesen Bedingungen hat ε_n und ε_p gemäss den in I (S. 358) dargelegten allgemeinen Bedingungen noch den folgenden Bedingungen zu genügen. Erstens müssen für ε_n und ε_p die Bedingungen

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial r}\right)_{r=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial r}\right)_{r=0} = 0 \quad (50)$$

bestehen und zweitens müssen ε_n und ε_p in grosser Entfernung vom Kern verschwinden.

Mit Rücksicht auf all' das erweist es sich als zweckmässig für ε_n und ε_p folgenden Ansatz zu machen

$$\varepsilon_n = \varrho_{n0} \gamma, \quad \varepsilon_p = \varrho_{p0} \gamma, \quad (51)$$

wo η ein Polynom von x^2 von der Form

$$\eta = \sum_{i=0}^m \sigma_i x^{2i} \quad (52)$$

ist, und die σ_i einstweilen unbestimmte Konstanten bezeichnen. Dadurch, dass ε_n und ε_p als Faktor ϱ_{n0} bzw. ϱ_{p0} enthalten, wird das rasche Verschwinden der Funktionen ε_n und ε_p in grosser Entfernung vom Kern erreicht; dadurch weiterhin, dass wir η als eine Funktion von x^2 ansetzen, wird den Bedingungen (50) genüge geleistet.

Die Konstanten σ_i betrachten wir als Variationsparameter, die aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt werden. Diese sind von einander zufolge der Bedingungen (49) nicht unabhängig.

Die Berechnungen gestalten sich für den Fall $N=Z=A/2$ besonders einfach. Da sich die Resultate für diesen Fall vom allgemeinen Fall, $N \neq Z$, nicht wesentlich unterscheiden, wollen wir uns auf diesen einfachen Fall beschränken. In diesem Fall ist

$$\varrho_{n0} = \varrho_{p0} = \frac{1}{2} \varrho_0, \quad (53)$$

wo ϱ_0 die gesamte Nucleonendichte bezeichnet, für die wir die mit der ersten Näherung erhaltene Dichtefunktion

$$\varrho_0 = \frac{c^3}{12\pi^2 r_0^3} e^{-3x^2} = \varrho_{00} e^{-3x^2} \quad (54)$$

einsetzen können, da sich die in zweiter Näherung bestimmte Dichteverteilung von dieser nur unwesentlich unterscheidet. Wir haben also dann

$$\varepsilon_n = \varepsilon_p = \varepsilon = \frac{1}{2} \varrho_0 \eta = \frac{1}{2} \varrho_{00} e^{-3x^2} \eta \quad (55)$$

und

$$\varrho_n = \frac{1}{2} \varrho_0 + \varepsilon = \frac{1}{2} \varrho_0 (1 + \eta), \quad (56)$$

$$\varrho_p = \frac{1}{2} \varrho_0 - \varepsilon = \frac{1}{2} \varrho_0 (1 - \eta). \quad (57)$$

Für η ergibt sich als einfachster Ansatz der Ausdruck, welcher entsteht, wenn man in (52) nur die ersten beiden Glieder behält. Wenn man in diesem Ausdruck der Kürze halber statt σ_0 einfach σ , und statt σ_1/σ_0 kurz β schreibt, so erhält man

$$\eta = \sigma(1 + \beta x^2). \quad (58)$$

Die Konstante β wird durch die Bedingungen (49) festgelegt, aus der sich mit (54)

$$\beta = -2 \quad (59)$$

ergibt. Es bleibt also noch eine Konstante, nämlich σ übrig, die wir als Variationsparameter betrachten und aus der Minimumsforderung der Energie bestimmen.

Die Energie des Kerns wird in der Weise berechnet, dass wir in (56) und (57) η im Verhältnis zu 1 als klein betrachten und den Integranden im Energieausdruck nach η in eine Potenzreihe entwickeln, die wir nach der zweiten Potenz abbrechen. Wenn wir für $f(\omega_n, \omega_p)$, $f(\omega_n, \omega_n)$ und $f(\omega_p, \omega_p)$ wieder die Näherungsfunktionen (31), (32) bzw. (33) einführen, so kann man die Integration durchweg geschlossen durchführen und die Energie als eine quadratische Funktion von σ darstellen. Alle Energierterme mit Ausnahme der Energieanteile E_C und E_R , werden für den Fall $N=Z=A/2$ berechnet. In E_C und E_R , die zu Z^2 bzw. zu $Z^{4/3}$ proportional sind, setzen wir nicht $Z=A/2$, sondern den durch die erste Näherung erhaltenen Z -Wert aus I ein.

Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich für die Energieanteile E_K , E_J , E_C und E_R mit Hilfe der Formeln (107)–(113) in I, wenn man in diesen mit Hilfe der Formeln (72) in I statt den Funktionen ω_n und ω_p die Dichtefunktionen einführt und die Reihenentwicklungen der Integranden nach Potenzen von η nach dem Glied mit η^2 abbricht

$$\begin{aligned} E_K &= \frac{k\kappa_K}{2^{2/3}} \int \varrho_0^{5/3} \left(1 + \frac{5}{9} \eta^2\right) dv = \frac{3}{20} \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} \frac{\mu_K}{(3\pi^2)^{2/3}} \left(1 - \frac{4}{A}\right) A c^2 \left(1 + \frac{2}{9} \sigma^2\right) \varepsilon_0 = \\ &= 0,04630 \left(1 - \frac{4}{A}\right) A c^2 \varepsilon_0 + 0,01029 A c^2 \sigma^2 \varepsilon_0, \end{aligned} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} E_J &= \kappa_J \int \left[\frac{1}{\varrho_0} \left(\frac{d\varrho_0}{dr}\right)^2 + \varrho_0 \left(\frac{d\eta}{dr}\right)^2 \right] dv = \frac{3\mu_J}{(18\pi)^{1/3}} A^{1/3} c^2 \left(1 + \frac{4}{9} \sigma^2\right) \varepsilon_0 = \\ &= 0,1297 A^{1/3} c^2 \varepsilon_0 + 0,05764 A^{1/3} c^2 \sigma^2 \varepsilon_0, \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} E_C &= \frac{1}{8} e^2 \left(\frac{2Z}{A}\right)^2 \iint \frac{\varrho_0(\mathbf{r}) [1 - \gamma(\mathbf{r})] \varrho_0(\mathbf{r}') [1 - \gamma(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv' = \\ &= \frac{1}{(32)^{4/3} (72\pi^4)^{1/6}} A^{5/3} \left(\frac{2Z}{A}\right)^2 c \left(1 - \frac{1}{3} \sigma + \frac{1}{12} \sigma^2\right) \varepsilon_0 = \\ &= 0,009000 \frac{Z^2}{A^{1/3}} c \varepsilon_0 - 0,003000 \frac{Z^2}{A^{1/3}} c \sigma \varepsilon_0 + 0,0007500 \frac{Z^2}{A^{1/3}} c \sigma^2 \varepsilon_0 \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned}
 E_R &= -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 \left(\frac{2Z}{A}\right)^{4/3} \frac{1}{2^{4/3}} \int \varrho_0^{4/3} \left(1 + \frac{4}{3} \eta + \frac{2}{9} \eta^2\right) dv = \\
 &= -\frac{27}{2048 \cdot 3^{1/2} \pi} A \left(\frac{2Z}{A}\right)^{4/3} c \left(1 - \frac{1}{3} \sigma + \frac{7}{72} \sigma^2\right) \varepsilon_0 = \\
 &= -0,006106 \frac{Z^{4/3}}{A^{1/3}} c \varepsilon_0 + 0,002035 \frac{Z^{4/3}}{A^{1/3}} c \sigma \varepsilon_0 - 0,0005937 \frac{Z^{4/3}}{A^{1/3}} c \sigma^2 \varepsilon_0.
 \end{aligned} \tag{63}$$

Zur Berechnung von E_A hat man zunächst ω_n und ω_p zu ermitteln. Mit Rücksicht darauf, dass wir uns auf den Fall $N=Z=A/2$ beschränken, findet man, wenn man die Reihenentwicklung nach Potenzen von η nach dem Glied mit η^2 abbricht

$$\omega_n = \omega_0 \left(1 + \frac{1}{3} \eta - \frac{1}{9} \eta^2\right), \quad \omega_p = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{3} \eta - \frac{1}{9} \eta^2\right), \tag{64}$$

wo ω_0 die folgende Bedeutung hat

$$\omega_0 = (3\pi^2)^{1/3} r_0 \left(\frac{\varrho_0}{2}\right)^{1/3}. \tag{65}$$

Mit (64) ergibt sich für die im folgenden vorkommenden beiden Ausdrücke $\frac{1}{2}(\omega_n + \omega_p)$ und $\frac{1}{2}(\omega_n - \omega_p)$

$$\frac{1}{2}(\omega_n + \omega_p) = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{9} \eta^2\right), \quad \frac{1}{2}(\omega_n - \omega_p) = \frac{1}{3} \omega_0 \eta. \tag{66}$$

Wenn wir wieder die Glieder mit dritter und höherer Potenz von η vernachlässigen, so lassen sich mit Hilfe dieser Ausdrücke und der Näherungsformeln (27) und (29) die im Integranden von E_A vorkommenden Funktionen folgendermassen vereinfachen

$$\begin{aligned}
 f(\omega_n, \omega_p) &= \frac{1}{24\pi^3} \left[\xi \left(\frac{\omega_n + \omega_p}{2}\right) - g \left(\frac{\omega_n - \omega_p}{2}\right) + (\omega_n - \omega_p)^2 h \left(\frac{\omega_n + \omega_p}{2}\right) - \right. \\
 &\quad \left. - (\omega_n + \omega_p)^2 h \left(\frac{\omega_n - \omega_p}{2}\right) \right] =
 \end{aligned} \tag{67}$$

$$= \frac{1}{24\pi^3} \left[g(\omega_0) - \frac{1}{9} g'(\omega_0) \omega_0 \eta^2 + \frac{4}{9} (b_1 \omega_0^5 + 4b_2 \omega_0^6 + 4b_3 \omega_0^7) \eta^2 \right],$$

$$f(\omega_n, \omega_n) = \frac{1}{24\pi^3} \left[g(\omega_0) + g'(\omega_0) \omega_0 \left(\frac{1}{3} \eta - \frac{1}{9} \eta^2\right) + \frac{1}{18} g''(\omega_0) \omega_0^2 \eta^2 \right], \tag{68}$$

$$f(\omega_p, \omega_p) = \frac{1}{24\pi^3} \left[g(\omega_0) - g'(\omega_0) \omega_0 \left(\frac{1}{3} \eta + \frac{1}{9} \eta^2\right) + \frac{1}{18} g''(\omega_0) \omega_0^2 \eta^2 \right]. \tag{69}$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke erhält man für den Integranden in E_A

$$\begin{aligned}
 &4f(\omega_n, \omega_p) + f(\omega_n, \omega_n) + f(\omega_p, \omega_p) = \\
 &= \frac{3}{2} \frac{4}{24\pi^3} \left\{ g(\omega_0) + \frac{1}{27} \left[8b_1 \omega_0^5 + (8b_2 - 3a_0) \omega_0^6 + 8b_3 \omega_0^7 + 4a_2 \omega_0^8 + 9a_3 \omega_0^9 \right] \eta^2 \right\}
 \end{aligned} \tag{70}$$

Mit diesem Ausdruck ergibt sich für E_A

$$\begin{aligned}
 E_A &= E_A^{np} + E_A^{nn} + E_A^{pp} = -\frac{\lambda}{r_0^3} \varepsilon_0 \int [4f(\omega_n, \omega_p) + f(\omega_n, \omega_n) + f(\omega_p, \omega_p)] dv = \\
 &= -\frac{36}{\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \lambda A c^3 \varepsilon_0 \left[\left(1 - \frac{2}{3A}\right) \frac{\pi^{1/2}}{256} \left(\frac{a_0}{6^{3/2}} + \frac{a_1}{2 \cdot 7^{3/2}} c + \frac{a_2}{4 \cdot 8^{3/2}} c^2 + \frac{a_3}{8 \cdot 9^{3/2}} c^3\right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\sigma^2}{27c} \frac{\pi^{1/2}}{128} \left(\frac{8b_1}{5^{3/2}} \frac{10}{25} + \frac{8b_2 - 3a_0}{2 \cdot 6^{3/2}} \frac{15}{36} c + \frac{8b_3}{4 \cdot 7^{3/2}} \frac{22}{49} c^2 + \frac{4a_2}{8 \cdot 8^{3/2}} \frac{31}{64} c^3 + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{9a_3}{16 \cdot 9^{3/2}} \frac{42}{81} c^4\right) \right]. \tag{71}
 \end{aligned}$$

Die Gesamtenergie E des Kerns kann man also folgendermassen darstellen

$$E = E_K + E_J + E_A + E_C + E_R = E_0 + E_1 \sigma + E_2 \sigma^2, \tag{72}$$

wo E_0 , E_1 und E_2 folgende Bedeutung haben

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \frac{3}{20} \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} \frac{\mu_K}{(3\pi^2)^{2/3}} A c^2 \varepsilon_0 + \frac{3\mu_J}{(18\pi)^{1/3}} A^{1/3} c^2 \varepsilon_0 + \frac{1}{(32)^{4/3} (72\pi^4)^{1/6}} A^{5/3} \left(\frac{2Z}{A}\right)^2 c \varepsilon_0 - \\
 &\quad - \frac{27}{2048 \cdot 3^{1/2} \pi} A \left(\frac{2Z}{A}\right)^{4/3} c \varepsilon_0 - \frac{36}{\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \lambda A c^3 \varepsilon_0 \left(1 - \frac{2}{3A}\right) \frac{\pi^{1/2}}{256} \left(\frac{a_0}{6^{3/2}} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{a_1}{2 \cdot 7^{3/2}} c + \frac{a_2}{4 \cdot 8^{3/2}} c^2 + \frac{a_3}{8 \cdot 9^{3/2}} c^3\right), \tag{73}
 \end{aligned}$$

$$E_1 = -\frac{1}{3} \frac{1}{(32)^{4/3} (72\pi^4)^{1/6}} A^{5/3} \left(\frac{2Z}{A}\right)^2 c \varepsilon_0 + \frac{1}{3} \frac{27}{2048 \cdot 3^{1/2} \pi} A \left(\frac{2Z}{A}\right)^{4/3} c \varepsilon_0, \tag{74}$$

$$\begin{aligned}
 E_2 &= \frac{2}{9} \frac{3}{20} \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} \frac{\mu_K}{(3\pi^2)^{2/3}} A c^2 \varepsilon_0 + \frac{4}{9} \frac{3\mu_J}{(18\pi)^{1/3}} A^{1/3} c^2 \varepsilon_0 + \\
 &\quad + \frac{1}{12} \frac{1}{(32)^{4/3} (72\pi^4)^{1/6}} A^{5/3} \left(\frac{2Z}{A}\right)^2 c \varepsilon_0 - \frac{7}{72} \frac{27}{2048 \cdot 3^{1/2} \pi} A \left(\frac{2Z}{A}\right)^{4/3} c \varepsilon_0 - \\
 &\quad - \frac{36}{\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \lambda A c^3 \varepsilon_0 \frac{1}{27c} \frac{\pi^{1/2}}{128} \left(\frac{8b_1}{5^{3/2}} \frac{10}{25} + \frac{8b_2 - 3a_0}{2 \cdot 6^{3/2}} \frac{15}{36} c + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{8b_3}{4 \cdot 7^{3/2}} \frac{22}{49} c^2 + \frac{4a_2}{8 \cdot 8^{3/2}} \frac{31}{64} c^3 + \frac{9a_3}{16 \cdot 9^{3/2}} \frac{42}{81} c^4\right). \tag{75}
 \end{aligned}$$

Der Variationsparameter σ wird aus der Minimumsforderung der Energie, d. h. aus der Gleichung

$$\frac{\partial E}{\partial \sigma} = 0 \quad (76)$$

bestimmt. Aus dieser folgt

$$\sigma = - \frac{E_1}{2E_2}. \quad (77)$$

Wenn man diesen Ausdruck für σ in den ganz rechts stehenden Ausdruck in (72) einsetzt, so erhält man für die Energie des Kerns

$$E = E_0 - \frac{E_1^2}{4E_2}. \quad (78)$$

E_0 ist die Energie des Kerns in erster Näherung, d. h. in dem Fall, dass man zwischen den Dichteverteilungen der Neutronen und Protonen keinen Unterschied macht, also $\sigma=0$ setzt. Die durch eben diesen Unterschied bedingte Energievertiefung beträgt nach (78)

$$\Delta E = - \frac{E_1^2}{4E_2}. \quad (79)$$

Die Grössen E_0 , E_1 und E_2 enthalten noch die Parameter c und λ . Für diese könnte man die im vorangehenden erhaltenen Werte einsetzen. Da aber die im vorangehenden durchgeführte erste Näherung ($\gamma=0$) mit der hier behandelten ersten Näherung ($\sigma=0$), zufolge der hier gemachten Vernachlässigung einiger Korrektionsglieder im Energieausdruck, nicht identisch ist, erweist es sich als zweckmässig diese Parameter neu zu bestimmen. Gemäss des zugrunde gelegten Ansatzes (56), (57), sollte dies in der Weise geschehen, dass wir c durch die Minimumsforderung der Energie der ersten Näherung, d. h. durch die Minimumsforderung von E_0 festlegen. Eine Erweiterung des Ansatzes (56), (57) ergibt sich, wenn man c nicht aus der Minimumsforderung von E , sondern aus der Minimumsforderung von $E = E_0 - \frac{E_1^2}{4E_2}$ bestimmt. Dies bedeutet nämlich, dass wir in (56) und (57) für ϱ_0 nicht die Nucleonendichte der ersten Näherung einsetzen, sondern neben η auch ϱ_0 variieren. Wie sich zeigt, führt dies praktisch zu vollkommen demselben Resultat für c und somit auch für σ und ΔE , wie wenn man c aus der Minimumsforderung von E_0 bestimmt. Hieraus kann man folgern, dass sich der ursprüngliche Ansatz (56), (57) dem Wesen des Problems gut anpasst. Der Parameter λ wird wieder so bestimmt, dass die auf diese Weise erhaltenen Kernenergien mit den empirischen möglichst gut übereinstimmen.

Wie sich zeigt, wird diese Bedingung erfüllt, wenn man für λ denjenigen Wert wählt, für den das Energieminimum von E_0 mit dem in I bestimmten Energiewert der ersten Näherung im Falle des Kerns $A=200$ übereinstimmt⁵. Der so bestimmte Wert beträgt

$$\lambda=4,0964. \quad (80)$$

Die Werte c , σ , E_0 , ΔE_0 und $\Delta E_0/E_0$ sind für mehrere Kerne in der Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

Die Energievertiefung und die Werte der Variationsparameter, die man bei einer von einander unabhängig durchgeführten Variation der Neutronen- und Protonendichten im Falle $N = Z = A/2$ erhält.

| A | 16 | 40 | 80 | 120 | 200 | 240 |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| c | 5,48 | 6,39 | 7,47 | 7,62 | 7,70 | 7,72 |
| σ | 0,0102 | 0,0183 | 0,0256 | 0,0321 | 0,0410 | 0,0438 |
| E_0 | -6,1454 | -7,6045 | -8,1183 | -8,0343 | -7,610 | -7,4532 |
| ΔE_0 | -0,0019 | -0,0071 | -0,0182 | -0,0293 | -0,0480 | -0,0549 |
| $\frac{\Delta E_0}{E_0}$ in Prozenten | 0,03% | 0,09% | 0,22% | 0,36% | 0,63% | 0,74% |

Wie man aus den Daten der Tabelle sieht, ist die Vertiefung der Energie, die man durch die auf die weiter oben angegebene Weise von einander unabhängig durchgeführten Variation der Neutronen- und Protonendichte erzielen kann, sehr gering und wächst in Richtung schwerer Kerne.

Für die Dichteverteilung der Neutronen und Protonen erhält man gemäss (47), (51), (56) und (57)

$$\varrho_n = \varrho_{n0}(1 + \eta) = \frac{1}{2} \varrho_0(1 + \eta) = \frac{1}{2} \varrho_0(1 + \sigma - 2\sigma x^2), \quad (81)$$

$$\varrho_p = \varrho_{p0}(1 - \eta) = \frac{1}{2} \varrho_0(1 - \eta) = \frac{1}{2} \varrho_0(1 - \sigma + 2\sigma x^2), \quad (82)$$

zufolge der sehr kleinen Werte, die sich für σ ergeben, erweist sich die Differenz zwischen ϱ_n und ϱ_p im Inneren des Kerns als sehr klein; im Kernmittelpunkt beträgt die Differenz gerade $\sigma\varrho_0$, also z. B. im Falle des Kerns $A=200$, rund 8%. In den äusseren Gebieten des Kerns, wo das Glied $2\sigma x^2$ in den Klammern in (81) und (82) an Bedeutung gewinnt, wird jedoch der relative Unterschied zwischen ϱ_n und ϱ_p beträchtlich. Da sich σ als eine positive Grösse ergibt, entsprechen die Resultate durchaus den Erwartungen, indem sich im Inneren des Kerns ϱ_p kleiner als ϱ_n und im Äusseren grösser als ϱ_n erweist.

Im Ausdruck von ϱ_n scheint auf den ersten Blick eine Schwierigkeit aufzutreten, nämlich die, dass die Nucleonendichte ϱ_n , die naturgemäss nur positive Werte annehmen kann, bei $x = \left(\frac{1 + \sigma}{2\tau}\right)^{1/2}$ verschwindet und für grössere x -Werte als diese Wurzel negativ wird. Praktisch ist aber dieses Negativwerden von ϱ_n gänzlich bedeutungslos, denn z. B. bei dem Kern $A=200$ ergibt sich für den x -Wert, bei dem ϱ_n verschwindet, $x \cong 3,6$, dem $r \cong 13r_0$ entspricht. Dieser x , bzw. r -Wert ist so gross, dass bei diesem die Neutronendichte $\varrho_n = \frac{1}{2} \varrho_0$, wie man sich an Hand der Formel (54) sofort überzeugt, auf den e^{-39} -ten Teil ihres Wertes im Kernmittelpunkt $\frac{1}{2} \varrho_0$ herabfällt. Ausserhalb dieses kritischen Radius befindet sich also ein praktisch vollkommen unbedeutender Bruchteil eines Neutrons von der Grössenordnung 10^{-12} . Für die anderen Kerne liegen ähnliche Verhältnisse vor. Man kann auch diese rein formale Schwierigkeit des Negativwerdens der Neutronendichte umgehen, wenn man in (51), bzw. (81) und (82) für ϱ_{n0} und ϱ_{p0} nicht den hier gebrauchten vereinfachten Ausdruck $\frac{1}{2} \varrho_0$, sondern die im § 2 der vorliegenden Arbeit bestimmten Dichtefunktionen

$$\varrho_{n0} = \frac{\omega_{n0}^3}{3\pi^2 r_0^3 P_0} e^{-3x^2} (1 + \gamma x^2)^3, \quad \varrho_{p0} = \frac{\omega_{p0}^3}{3\pi^2 r_0^3 P_0} e^{-3x^2} (1 + \gamma x^2)^3 \quad (83)$$

einsetzt. Bei Zugrundelegung dieser Dichtefunktionen verschwindet ϱ_n nicht.

Für den Kern $A=200$, $N=Z=A/2$ sind die Dichtefunktionen ϱ_n und ϱ_p gemäss den Formeln (81) bzw. (82) in Fig. 3 dargestellt. Als Abszisse wurde statt x die Entfernung vom Kern

$$r = \frac{3^{1/2}}{a} x r_0 = 2^{2/3} 3^{1/2} (9\pi)^{1/6} A^{1/3} \frac{1}{c} r_0 x = 6 \left(\frac{\pi}{12}\right)^{1/6} \frac{1}{c} r_0 A^{1/3} x \quad (84)$$

eingeführt; als Einheit wurde r_0 gewählt.

In Fig. 4 ist für denselben Kern die radiale Neutronen- und Protonenverteilung

$$D_n = 4\pi r^2 \varrho_n, \quad D_p = 4\pi r^2 \varrho_p \quad (85)$$

ingezeichnet. Bei den radialen Dichteverteilungen treten zufolge der Multiplikation mit r^2 die vom Kern weit entfernten Gebiete stärker hervor, wodurch in den äusseren Gebieten des Kerns der Unterschied zwischen den beiden Dichteverteilungen besser veranschaulicht wird.

Der hier für den Kern $A=200$, $N=Z=A/2$ dargestellte Unterschied zwischen der Neutronen- und Protonendichte ist beim statistischen Kernmodell auch für die anderen Kerne typisch, und zwar steigt der relative Unterschied zwischen der Neutronen- und Protonendichte in Richtung von den leichten Kernen zu den schweren an.

Der hier gemachte Ansatz (58) für η ist der möglichst einfachste, den man aus dem allgemeinen Ansatz (52) herleiten kann. Es erhebt sich nun noch die

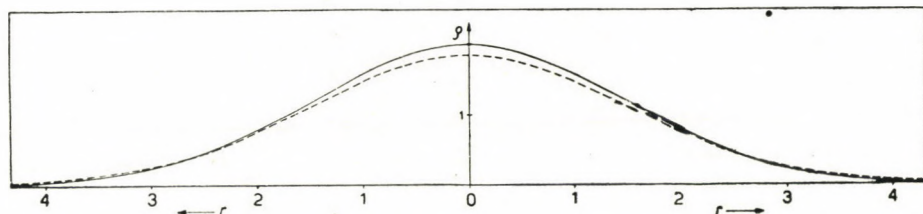


Fig. 3. Vergleich des Verlaufes der Neutronen- und Protonendichte im Kern $A = 200$, $N = Z = A/2$. r in r_0 -Einheiten, ρ_n und ρ_p in $1/r_0^3$ -Einheiten.

— Neutronendichte ρ_n ,
 - - - Protonendichte ρ_p .

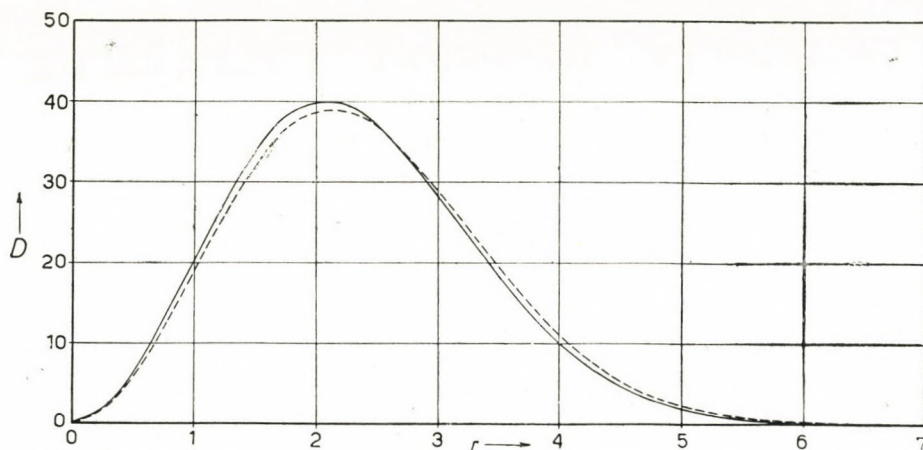


Fig. 4. Vergleich des Verlaufes des radialen Neutronen- und Protonendichte im Kern $A = 200$, $N = Z = A/2$. r in r_0 -Einheiten, D_n und D_p in $1/r_0$ -Einheiten.

— radiale Neutronendichte D_n ,
 - - - radiale Protonendichte D_p .

Frage, ob die mit diesem einfachen Ansatz erhaltenen Resultate das tatsächliche Energieminimum ausreichend approximieren. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir den Ansatz (58) für η erweitert, indem wir

$$\eta = \sigma e^{-\tau x^2} (1 + \beta x^2) \quad (86)$$

setzten, wobei wir τ neben σ als einen weiteren Variationsparameter betrachteten. Dieser Ansatz wurde gewählt, da sich die Rechnungen mit diesem ganz besonders einfach gestalten. Es ergibt sich, dass sich die mit diesem erweiterten Ansatz erhaltenen Resultate für σ und ΔE von denen, die man mit dem einfachen Ansatz (58) erhält, nur wenig unterscheiden. Hieraus kann man schliessen, dass die durch den Ansatz (58) erhaltenen Resultate die für unser Kernmodell bestehenden wirklichen Verhältnisse genügend genau approximieren.

5. Diskussion der Resultate

Wir wollen nun noch die Resultate der vorliegenden Arbeit kurz besprechen. Das wesentlichste Resultat der vorliegenden Arbeit ist unserer Ansicht nach, dass sich für die Dichteverteilung der Nucleonen auch in der zweiten Näherung im wesentlichen eine Gaussche Verteilung ergibt, und der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Näherung unbedeutend ist. Hieraus kann man schliessen, dass im Fall einer Yukawaschen Wechselwirkung zwischen den Nucleonen die Dichteverteilung der Nucleonen von den leichtesten bis zu den schwersten Kernen im wesentlichen eine Gaussche Verteilung ist. Dieses Resultat ist einigermassen überraschend, denn in den meisten Arbeiten wird nur für die Dichteverteilung der leichten Kerne eine Gaussche Verteilung vorausgesetzt, für die schweren Kerne aber wird eine Verteilung angenommen, die im Inneren der Kerne vollkommen konstant ist, und in einer verhältnismässig schmalen Übergangsschicht als eine Gaussche Verteilung abklingt. Im Gegensatz zu diesen Annahmen ergibt sich hier, dass im Falle einer Yukawaschen Wechselwirkung die Dichteverteilung nicht nur für die leichten, sondern auch für die schweren Kerne im wesentlichen eine Gaussche Verteilung ist. Um die Sachlage ganz deutlich zu machen, sei erwähnt, dass wir auch für die im Inneren des Kerns konstante und in den Randgebieten in Gausscher Weise abklingende Dichteverteilung die Energie berechnet haben. Eine solche Verteilung ergibt sich mit dem Ansatz (6) für $\gamma \cong 1,0$ und es zeigt sich, dass die Energie dieser Verteilung pro Nucleon für den Kern $A=200$, $Z=85$ um rund 0,25 MeV höher liegt als die Energie, die man mit der rein Gausschen Verteilung erhält.

Ein weiteres Resultat der vorliegenden Arbeit ist die Feststellung des Unterschiedes zwischen der Neutronen- und Protonendichte. Dieser Unterschied erweist sich als sehr klein und ändert praktisch nichts an dem ursprünglichen Charakter der Dichteverteilung, d. h. sowohl die Neutronen- wie die Protonenverteilung bleibt im wesentlichen eine Gaussche Verteilung.

Untersuchungen zur Bestimmung des Unterschiedes zwischen der Neutronen- und Protonenverteilung wurden schon bedeutend früher von *Feynberg*⁶ durchgeführt. Nach seinen Resultaten entsteht durch die elektrostatische

Coulombsche Wechselwirkung der Protonen am Kernrand eine Anhäufung der Protonen und der Neutronen, die durch die Protonen, zufolge der gegenseitigen Anziehung zwischen Neutronen und Protonen, zum Teil mit den Protonen nach dem Kernrand hin gezogen werden. Dies ist im Widerspruch mit unseren Resultaten. Der Grund dieser Diskrepanz ist darin zu suchen, dass die Ausgangsverteilung, die der Störungsrechnung von Feenberg zugrunde liegt, eine vollkommen konstante Verteilung ist, die sich bei einer alleinigen Berücksichtigung der Austauschenergie E_A und der Fermischen kinetischen Energie E_K ergibt, während in unserem Fall die Ausgangsverteilung eine unserer Ansicht nach bedeutend genauere Gaussche Verteilung ist, die durch die Berücksichtigung aller Energieanteile bestimmt wurde. Bei uns ist also die Coulombsche Wechselwirkung der Protonen schon in der ersten Näherung berücksichtigt, während diese bei Feenberg erst durch eine Störungsrechnung in Betracht gezogen wird. Unserer Ansicht nach ist die Störungsrechnung von Feenberg, in der die verhältnismässig grosse elektrostatische Coulombsche Wechselwirkungsenergie als Störungsenergie betrachtet wird, nicht genügend genau und würde bei einer konsequenten Weiterführung unser Resultat approximieren. Bei der Behandlung dieser Probleme ist es wichtig, dass man die Rechnungen mit sehr grosser Genauigkeit durchführt, da die Energie des Kerns für kleine Änderungen der Nucleonendichte sehr unempfindlich ist.

Die Resultate für die Kernenergie entsprechen durchaus den im § 12 von I diskutierten Erwartungen. Die durch die in der vorliegenden Arbeit im § 2 und § 3 entwickelte zweite Näherung und durch die im § 4 durchgeführte von einander unabhängige Variation der Neutronen- und Protonendichte erzielte Energievertiefung ist sehr klein. Insgesamt beträgt sie für schwere Kerne rund 1%, für leichte Kerne ist sie gänzlich unbedeutend. Diese Energievertiefung der schweren Kerne führt zu einer geringen Verbesserung des in I erhaltenen Energieverlaufes.

Die numerischen Rechnungen haben meine Assistenten Frl. *O. Kunvári*, Frl. *E. Mágóri*, Herr *B. Molnár* und Frl. *É. Szabó* durchgeführt; die Figuren hat Herr Assistent Ing. *L. Zelenka* gezeichnet. Für Ihre Arbeit möchte ich ihnen auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

LITERATURANGABEN UND HINWEISE

1. *P. Gombás*, Acta Phys. Hung. **I**, 329, 1952, im folgenden als I zitiert; man vgl. weiterhin Nature **170**, 362, 1952 und Ann. d. Phys. (6) **10**, 253, 1952.

2. *P. Gombás*, l. c.

3. Einige Bezeichnungen wurden hier in anderer Bedeutung verwendet als in I, die in diesen Fällen im Text gegebenen ausführlichen Erklärungen machen aber eine Verwechslung gänzlich unwahrscheinlich.

4. c_0 ist mit der Grösse c_{00} in I zu vergleichen.

5. Die Approximation der empirischen Werte ist in diesem Fall ($N = Z = A/2$) bei weitem nicht so gut wie im § 3, und zwar ist dies eine Folge dessen, dass hier in E_K und E_A die zu $(n/A)^2$ proportionalen Korrektionsglieder, gemäss der Voraussetzung $n = N - Z = 0$, fehlen.

6. *E. Feenberg*, Phys. Rev. (2) **59**, 593, 687, 1941.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АТОМНОГО ЯДРА

П. Гомбаш

Резюме

- § 1. Введение и резюме.
- § 2. Вычисление распределения плотности нуклеонов и ядерных энергий во втором приближении.
- § 3. Результаты, относящиеся к ядерным энергиям и распределениям плотности в ядре.
- § 4. Различие между распределениями нуклеонов и протонов.
- § 5. Обсуждение результатов.

ÜBER DIE DREHIMPULSVERTEILUNG DER NUCLEONEN IM KERN

Von
P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 28. IX. 1952)

Auf Grund des statistischen Kernmodells werden mit Hilfe der in zwei vorangehenden Arbeiten bestimmten Dichteverteilung der Nucleonen im Kern die Neutronen- und Protonenzahlen festgestellt, bei denen erstmalig der Einbau eines s -, p -, d -, ... Neutrons bzw. Protons in den Kern erfolgt. Diese Neutronen- und Protonenzahlen stimmen gut mit denjenigen überein, die man aus dem wellenmechanischen Schalenmodell des Kerns erhält. Hervorzuheben ist, dass sich diese Zahlen für Neutronen und Protonen, auch bei Berücksichtigung der Verschiedenheit der Dichteverteilungen der beiden Teilchensorten, in Übereinstimmung mit dem empirischen Befund als identisch erweisen.

§ 1. Einleitung und Zusammenfassung

Es ist eine wohlbekannte Tatsache¹, dass es gewisse ausgezeichnete Neutronen- und Protonenzahlen gibt, für welche die Kerne neben anderen physikalischen Charakteristika eine besondere Stabilität aufweisen. Diese ausgezeichneten Zahlen (»magic numbers«) sind die folgenden: 2, 8, 20, 28, 40, 50, 82, 126. Diese Zahlen sind für Neutronen und Protonen dieselben, d. h. sowohl die Kerne mit diesen Neutronenzahlen und variabler Protonenzahl, als die Kerne mit diesen Protonenzahlen und variabler Neutronenzahl heben sich gegenüber den Nachbarkernen heraus.

Diese ausgezeichneten Zahlen konnten auf Grund des wellenmechanischen Schalenmodells des Kerns einerseits von *Haxel, Jensen* und *Suess*² und andererseits von *Goepfert-Mayer*³ zwangslos erklärt werden. Diese Modell wurde von diesen Autoren auf Grund wellenmechanischer Vorstellungen mit der Annahme, dass die einzelnen Nucleonen im Kern durch ein Oszillatorpotential gebunden sind, entwickelt. In diesem Modell sind sowohl die Neutronen wie die Protonen in Schalen angeordnet, die mit den Elektronenschalen der Elektronenhülle des Atoms eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen.

Es wurde von mehreren Autoren der Versuch angestellt diese ausgezeichneten Zahlen auch auf Grund des statistischen Kernmodells zu erklären⁴. Sofort nach dem Erscheinen dieser Arbeiten hat *Paneth*⁵ darauf hingewiesen, dass eine Erklärung dieser Zahlen auf Grund der statistischen Theorie des Atomkerns nicht möglich sei, da in der statistischen Theorie eben zufolge ihres statistischen Charakters eine durch energetische Verhältnisse bedingte Schalenstruktur,

d. h. Stabilität des Kerns keinesfalls in Erscheinung treten kann. Wir schließen uns dieser Auffassung von *Pane'h* vollkommen an.

Wenn wir auch der Ansicht sind, dass das statistische Kernmodell keinesfalls unmittelbar einen Aufschluss über die ausgezeichneten Zahlen geben kann, so lässt sich mit Hilfe des statistischen Modells immerhin eine mit den ausgezeichneten Zahlen in sehr engem Zusammenhang stehende wichtige Verteilungsfunktion, nämlich die Drehimpulsverteilung der Neutronen, bzw. Protonen feststellen. Insbesondere einfach erweist es sich diejenigen Neutronen-, bzw. Protonenzahlen zu ermitteln, bei welchen die s -, p -, d -, ... Neutronen, bzw. Protonen erstmalig in den Kern eingebaut werden. Diese Neutronen- und Protonenzahlen zu bestimmen ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Dass die Drehimpuls-Verteilungsfunktion bis jetzt nicht ermittelt wurde, hat seinen Grund offenbar darin, dass man keine willkürfrei bestimmte Dichtefunktion der Nucleonen im Kern besass, die bei der Berechnung dieser Verteilungsfunktion eine wesentliche Rolle spielt. Wir haben nun in zwei vorangehenden Arbeiten⁶ unter der Voraussetzung, dass zwischen den Nucleonen Yukawasche Kräfte wirken, mit dem Ritzschen Variationsverfahren die Energie und die Nucleonendichte der Kerne festgestellt und können jetzt die Drehimpulsverteilung der Neutronen und Protonen mit dieser Nucleonendichte berechnen. Die Resultate sind sehr befriedigend, indem die von uns bestimmten Neutronen- und Protonenzahlen, bei denen erstmalig der Einbau eines s -, p -, d -, ... Neutrons, bzw. Protons erfolgt, gut mit den aus dem wellenmechanischen Schalenmodell sich ergebenden entsprechenden Zahlen übereinstimmen. Erwähnenswert ist, dass bei Zugrundelegung der zweiten Näherung der Dichteverteilung die Übereinstimmung verbessert wird. Die zweite Näherung der Dichteverteilung führt also nicht nur im Falle der Kernenergie, sondern auch in diesem-Fall zu einer Verbesserung der Resultate.

Besonders hervorheben möchten wir, dass sich mit den von uns bestimmten Dichteverteilungen die Neutronen- und Protonenzahlen, bei denen erstmalig der Einbau eines s -, p -, d -, ... Neutrons bzw. Protons erfolgt, als gleich erweisen trotz der Verschiedenheit der Dichteverteilungen der Neutronen und Protonen. Die Übereinstimmung dieser Neutronen- und Protonenzahlen ist im besten Einklang mit dem empirischen Befund. Empirisch unmittelbar festgestellt ist zwar nicht die Übereinstimmung dieser Neutronen- und Protonenzahlen, sondern die der eingangs erwähnten ausgezeichneten Zahlen (*magic numbers*) für Neutronen und Protonen, bei denen je eine Neutronen-, bzw. Protonenschale abgeschlossen wird. Aus der Übereinstimmung dieser letzteren Zahlen für Neutronen und Protonen folgt aber auf Grund des wellenmechanischen Schalenmodells auch die Übereinstimmung der ersteren.

Solange man die Dichteverteilung der Neutronen und Protonen als gleich voraussetzt (§ 2), verlaufen die Rechnungen für Neutronen und Protonen vollkommen parallel, so dass es genügt die Rechnungen für eine der beiden Teil-

chensorten durchzuführen. Erst bei der Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen der Neutronen- und Protonendichteverteilung (§ 3) ist es notwendig die Neutronen und Protonen gesondert in Betracht zu ziehen.

§ 2. Berechnung der Drehimpulsverteilung der Nucleonen

Wir setzen uns zum Ziel auf Grund des statistischen Kernmodells die Anzahl der Neutronen und Protonen im Kern zu bestimmen, denen ein Drehimpulsbetrag zwischen M und $M+dM$ zukommt. Da wir in diesem Paragraphen die Neutronen- und Protonenverteilung als gleich voraussetzen, verlaufen die

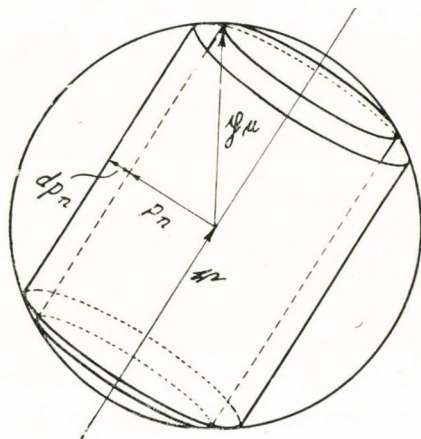


Fig. 1. Zur Berechnung der Drehimpulsverteilung der Nucleonen

Rechnungen für Neutronen und Protonen gleich, so dass wir uns hier auf eine der beiden Teilchensorten, z. B. auf Neutronen beschränken können. Die Herleitung der Drehimpuls-Verteilungsfunktion verläuft auf dieselbe Weise wie die von Fermi⁷ gegebene Herleitung der entsprechenden Verteilungsfunktion der Elektronen in der Elektronenhülle des Atoms.

Der Gedankengang, der dieser Herleitung zu Grunde liegt, ist kurz der folgende. Wir ziehen die Neutronen am Ort⁸ r in der Volumeneinheit in Betracht, deren Entfernung vom Kernmittelpunkt $|r|=r$ beträgt. Die Bildpunkte dieser Neutronen füllen im Impulsraum eine Kugel vom Radius $p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} h \varrho_n^{1/3}$ aus, wo ϱ_n die Neutronendichte bezeichnet. Wenn wir die zum Ortsvektor r senkrechte Impulskomponente mit p_n bezeichnen, so ergibt sich für den Betrag des Drehimpulses

$$M = r p_n. \tag{1}$$

Die Anzahl der Neutronen pro Volumeneinheit, $d\varrho_n^M$, deren Drehimpulsbetrag zwischen M und $M+dM$ liegt, erhält man, wenn man das Volumen des in die Impuls-kugel geschriebenen Hohlzylinders (man vgl. Fig 1) vom inneren

Radius p_n und der Dichte dp_n mit $2/h^3$ multipliziert, wo wir mit h die Planksche Konstante bezeichnen. Mit Rücksicht auf (1) folgt

$$dQ_n^M = \frac{2}{h^3} 2(p_\mu^2 - p_n^2)^{1/2} 2\pi p_n dp_n = \frac{8\pi}{h^3} \left[\left(\frac{3h^3}{8\pi} Q_n \right)^{2/3} - \frac{M^2}{r^2} \right]^{1/2} \frac{M}{r^2} dM. \quad (2)$$

Wenn man diesen Ausdruck mit dem Volumenelement des Koordinatenraumes $dv=4\pi r^2 dr$ multipliziert und über alle Werte von r integriert, für die der Ausdruck unter der Wurzel positiv ist, so erhält man die Gesamtzahl der Neutronen, deren Drehimpuls zwischen M und $M+dM$ liegt.

Wenn wir ausserdem noch statt M die azimutale Quantenzahl k durch den Zusammenhang $M = k \frac{h}{2\pi}$ der alten Quantentheorie einführen, so ergibt sich für die Anzahl der Neutronen, deren azimutale Quantenzahl zwischen k und $k+dk$ liegt

$$dN_k = \frac{4}{\pi} k dk \int_{r_1}^{r_2} \left[(3\pi^2 Q_n r^3)^{2/3} - k^2 \right]^{1/2} \frac{dr}{r}, \quad (3)$$

r_1 ist die kleinere und r_2 die grössere Entfernung vom Kernmittelpunkt, für die der Ausdruck unter der Wurzel im Integranden verschwindet; für r -Werte, die zwischen r_1 und r_2 liegen, ist dieser Ausdruck positiv. Die azimutale Quantenzahl k kann naturgemäss nur diskrete Werte annehmen. Bekannterweise ergibt sich der beste Anschluss der alten Quantentheorie an die Wirklichkeit, wenn man für k halbzahlige Werte und zwar

$$k = l + \frac{1}{2} \quad (4)$$

setzt, wo l die Nebenquantenzahl bedeutet. Wenn wir statt der azimutalen Quantenzahl k die Nebenquantenzahl l einführen und k bzw. l zunächst als kontinuierliche Veränderliche betrachten, so folgt für die Verteilungsfunktion $F(l)$ die die Verteilung der Neutronen auf die Nebenquantenzahl angibt

$$F(l) = \frac{dN_l}{dl} = \frac{4}{\pi} \left(l + \frac{1}{2} \right) \int_{r_1}^{r_2} \left[(3\pi^2 Q_n r^3)^{2/3} - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \frac{dr}{r}. \quad (5)$$

Wir führen in $F(l)$ statt Q_n die durch (72) in I definierte dimensionslose Funktion

$$\omega_n = (3\pi^2)^{1/3} r_0 Q_n^{1/3} \quad (6)$$

und statt r die durch (134) in I definierte dimensionslose Veränderliche

$$x = \frac{1}{3^{1/2}} a \frac{r}{r_0} \quad (7)$$

ein und verweisen bezüglich der Konstanten r_0 und a , die — nebenbei bemerkt —

aus der Endformel herausfallen, auf I. Mit den neuen Variablen ω_n und x lässt sich $F(l)$ folgendermassen schreiben

$$F(l) = \frac{1}{\pi} (2l + 1) \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{12}{a^2} \omega_n^2 x^2 - (2l + 1)^2 \right]^{1/2} \frac{dx}{x}, \quad (8)$$

wo x_1 und x_2 den Radien r_1 , bzw. r_2 entsprechen, d. h. die beiden Nullstellen des Ausdruckes unter der Wurzel sind.

Die Funktion ω_n wurde in I und II in erster bzw. zweiter Näherung bestimmt. Da sich die zweite Näherung von der ersten nur sehr wenig unterscheidet, wollen wir für ω_n zunächst den Ausdruck der ersten Näherung [man vgl. (136) aus I]

$$\omega_n = (9\pi)^{1/6} N^{1/3} a e^{-x^2} \quad (9)$$

einsetzen, wo N die Anzahl der Neutronen im Kern bedeutet. Mit (9) ergibt sich aus (8)

$$F(l) = 6 \cdot 2^{1/2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} N^{2/3} a^{1/2} \int_{x_1}^{x_2} (x^2 e^{-2x^2} - \alpha)^{1/2} \frac{dx}{x}, \quad (10)$$

wo

$$\alpha = \frac{1}{36} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{(2l + 1)^2}{N^{2/3}} \quad (11)$$

ist.

Aus dieser Gestalt der Verteilungsfunktion kann man—ganz ähnlich wie dies *Sommerfeld*⁹ im Fall der Elektronenhülle getan hat — ohne Integration sofort feststellen, bei welchen Neutronenzahlen der Einbau von Neutronen mit einer vorgegebenen Nebenquantenzahl l in den Kern beginnt. Hierzu wollen wir den Ausdruck unter der Wurzel im Integranden etwas näher ins Auge fassen. Das erste Glied dieses Ausdruckes ist eine Glockenkurve, die bei $x=1/2^{1/2}$ ein Maximum von der Höhe $1/(2e)$ aufweist. Wenn α grösser ist als dieses Maximum, so ist das Integral und somit auch $F(l)$ gleich Null, da in diesem Fall der Ausdruck unter der Wurzel für alle Werte von x negativ ist. Das Integral liefert also nur dann von Null verschiedene positive Werte, wenn α kleiner ist als das Maximum der Glockenkurve. Der kleinste α -Wert, für den das Integral in (10) und somit auch $F(l)$ verschwindet, ist also mit dem Maximum der Glockenkurve gleich. Durch Gleichsetzen des Ausdruckes (11) für α mit dem Maximum der Glockenkurve ergibt sich der Zusammenhang

$$\frac{1}{36} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{(2l + 1)^2}{N^{2/3}} = \frac{1}{2e}, \quad (12)$$

durch den diejenigen Neutronenzahlen festgelegt werden, bei welchen der Einbau von Neutronen mit einer vorgegebenen Nebenquantenzahl l in den Kern gerade beginnt. Für diese erhält man aus (12)

$$N = \frac{1}{108} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} e^{3/2} (2l + 1)^3 = 0,0573 (2l + 1)^3. \quad (13)$$

Die mit dieser Formel erhaltenen N -Werte sind in der zweiten Zeile der Tabelle 1 und die zu diesen nächst höher liegenden ganzen Zahlen, die wir mit $[N]$ bezeichnen, sind in der dritten Zeile der Tabelle 1 angegeben. Diese Zahlen stimmen gut mit den in der sechsten Zeile der Tabelle 1 angeführten N -Werten überein, bei welchen im wellenmechanischen Schalenmodell zum ersten Male s -, p -, d -, ... Neutronen in den Kern eingebaut werden.

Wir wollen nun für ω_n in (8) den Ausdruck der zweiten Näherung einsetzen. Dieser lautet

$$\omega_n = (9\pi)^{1/6} N^{1/3} a \frac{1}{P_0^{1/3}} e^{-x^2} (1 + \gamma x^2), \quad (14)$$

wo P_0 das folgende Polynom

$$P_0 = 1 + \frac{3}{2} \gamma + \frac{5}{4} \gamma^2 + \frac{35}{72} \gamma^3 \quad (15)$$

bezeichnet und a sowie γ Variationsparameter sind, die in II bestimmt wurden.¹⁰ Wie in II gezeigt wurde, unterscheidet sich (14) von (9) nur sehr wenig und zwar tritt ein merklicher Unterschied nur für $N \gtrsim 40$ auf, für $N \lesssim 40$ ist der Unterschied gänzlich unbedeutend. Die in der Tabelle 1 angegebenen Zahlen $N < 40$ der ersten Näherung werden also durch die zweite Näherung nicht beeinflusst.

Die Neutronenzahlen $N > 40$ werden aber durch die zweite Näherung etwas abgeändert und zwar besteht die Korrektur — wie man sich durch Einsetzen des Ausdruckes (14) in (8) sofort überzeugt — darin, dass in (10) statt $e^{-2x^2} x^2$ jetzt $e^{-2x^2} x^2 (1 + \gamma x^2)^2$ tritt. Für die gesuchten N -Werte ist also jetzt das Maximum dieser letzteren Funktion massgebend. Dieses Maximum hängt vom Variationsparameter γ ab, der seinerseits eine Funktion der Neutronenzahl N ist. Die exakte Abhängigkeit formelmässig darzustellen ist nicht möglich. Man kann aber für die Abhängigkeit des Maximums von N einen einfachen analytischen Näherungsausdruck angeben, den man so erhält, dass man für einige N -Werte z. B. für $N=40, 60, 100, 120$ die Maxima der in Frage stehenden Funktion bestimmt und dann einen möglichst einfachen analytischen Näherungsausdruck ermittelt, durch den diese Maxima als Funktion von N möglichst genau dargestellt werden. Wie sich zeigt, sind diese Maxima nur höchstens um einige Prozente grösser als das Maximum $1/(2e)$, das man im Fall der ersten Näherung erhält. Mit Rücksicht hierauf

lassen sich die Maxima der zweiten Näherung als Funktion von N in der Weise darstellen, dass man das Maximum der ersten Näherung $1/(2e)$ mit einem Korrektionsfaktor nur wenig grösser als 1 multipliziert. Wie man sich leicht überzeugt, kann man die Maxima der zweiten Näherung für $N \geq 40$ in sehr guter Näherung durch den folgenden Ausdruck¹¹

$$\frac{1}{2e} [1 + (0,008897N^{1/2} - 0,0541)] \tag{16}$$

darstellen. Bei diesem Ausdruck kommt es auf das in der () Klammer stehende Korrektionsglied an, das durch (16) mit einem kleineren Fehler als 5% dargestellt wird. Da der grösste Wert des Korrektionsgliedes kleiner ist als $1/20$, folgt, dass die Maxima der zweiten Näherung für $N \geq 40$ durch den Ausdruck (16) mit einem kleineren Fehler als 0,25% dargestellt werden.

Mit Hilfe von (16) ergibt sich also für die N -Werte ($N \geq 40$), bei denen zum erstenmal g -, h -, i -, ... Neutronen¹² in den Kern eingebaut werden, statt (12) die Bestimmungsgleichung

$$\frac{1}{36} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{(2l+1)^2}{N^{2/3}} = \frac{1}{2e} [1 + (0,008897N^{1/2} - 0,0541)]. \tag{17}$$

Aus dieser Gleichung erhält man für $l=4, 5$ und 6 die in der vierten Zeile der Tabelle 1 stehenden Zahlen. In der fünften Zeile der Tabelle sind die zu diesen nächst höher liegenden ganzen Zahlen angegeben.

TABELLE 1

| l | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| Erste Näherung | N | 0,057 | 1,55 | 7,16 | 19,7 | 41,8 | 76,3 | 125,9 |
| | $[N]$ | 1 | 2 | 8 | 20 | 42 | 77 | 126 |
| Zweite Näherung | N | 0,057 | 1,55 | 7,16 | 19,7 | 41,6 | 73,8 | 118,5 |
| | $[N]$ | 1 | 2 | 8 | 20 | 42 | 74 | 119 |
| Schalenmodell | N | 1 | 3 | 9 | 21 | 41 | 71 | 113 |

Wie aus der Tabelle 1 zu sehen ist, stimmen die mit der zweiten Näherung erhaltenen Neutronenzahlen, bei denen der Einbau der s -, p -, d -, ... Neutronen beginnt, mit den aus dem wellenmechanischen Schalenmodell hergeleiteten besser überein, als die mit der ersten Näherung erhaltenen.

Alle diese Resultate, die wir hier für Neutronen hergeleitet haben, gelten auch für Protonen.

Wir wollen nun auch noch im Falle einer vollkommen konstanten Verteilung die Neutronenzahlen feststellen, bei denen der Einbau der s -, p -, d -, ... Neutronen in den Kern beginnt. Wir legen eine Neutronenverteilung zu Grunde, die bis zum Kernradius R vollkommen konstant und von dort an 0 ist; es wird also

$$\varrho_n = \frac{3}{4\pi R^3} N \quad \text{für } r \leq R$$

und

$$\varrho_n = 0 \quad \text{für } r > R. \quad (18)$$

Mit dieser Verteilung ergibt sich aus (5)

$$F(l) = \frac{1}{\pi} (2l + 1) \int_{r_1}^{r_2} \left[4 \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \left(\frac{r}{R} \right)^2 N^{2/3} - (2l + 1)^2 \right]^{1/2} \frac{dr}{r}. \quad (19)$$

Das Maximum des ersten Gliedes unter der Wurzel liegt hier bei $r=R$ und beträgt $4 \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} N^{2/3}$.

Durch Gleichsetzen dieses Maximums mit dem zweiten Glied unter der Wurzel erhält man für die gesuchten N -Werte die Gleichung

$$4 \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} N^{2/3} = (2l + 1)^2, \quad (20)$$

woraus

$$N = \frac{1}{18\pi} (2l + 1)^3 = 0,0177 (2l + 1)^3 \quad (21)$$

folgt.

Ein Vergleich dieses Ausdruckes mit (13) zeigt, dass die mit der vollkommen konstanten Verteilung erhaltenen N -Werte um einen Faktor von rund 0,3 kleiner sind als die mit unserer Dichteverteilung der ersten Näherung erhaltenen N -Werte, die in der zweiten Zeile der Tabelle 1 angegeben sind. Die mit der vollkommen konstanten Verteilung erhaltenen Neutronenzahlen, bei denen der Einbau der s -, p -, d -, ... Neutronen beginnt, sind also viel kleiner als diejenigen, die aus dem wellenmechanischen Schalenmodell folgen. Dasselbe gilt natürlich auch für die entsprechenden Protonenzahlen.

§ 3. Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen der Neutronen- und Protonenverteilung

Bisher haben wir die Neutronen- und Protonenverteilung als gleich angenommen und demzufolge für den erstmaligen Einbau eines s -, p -, d -, ... Neutrons bzw. Protons in den Kern für beide Teilchensorten dieselben Teilchenzahlen erhalten. Die Neutronen- und Protonenverteilung im Kern ist jedoch zufolge der gegenseitigen Coulombschen Abstossung der Protonen etwas verschieden, da die Protonen zufolge dieser Abstossung etwas gegen den Kernrand gedrängt werden. Diesen Unterschied in den Dichteverteilungen haben wir in II bestimmt und für die Neutronendichte ϱ_n und die Protonendichte ϱ_p die folgenden Ausdrücke

$$\varrho_n = \frac{Na^3}{\pi^{3/2} r_0^3} e^{-3x^2} (1 + \sigma - 2\sigma x^2), \quad (22)$$

$$\varrho_p = \frac{Za^3}{\pi^{3/2} r_0^3} e^{-3x^2} (1 - \sigma + 2\sigma x^2) \quad (23)$$

erhalten, wo N die Anzahl der Neutronen und Z die der Protonen bezeichnet und σ ein Variationsparameter ist, den wir in II für mehrere Kerne bestimmt haben; r_0 und a sind dieselben Parameter wie in (6) und (7) und spielen im Folgenden wieder keine Rolle.

Der Parameter σ ist klein und wächst mit N bzw. Z ; für die schwersten Kerne erreicht er einen Wert von der Größenordnung $1/20$. Da σ klein ist, erweist sich der absolute Unterschied zwischen den beiden Dichteverteilungen als klein. Für $N = 100, Z = 100$, d. h. für den Kern $A = 200, N = Z = A/2$, für den wir in II den Wert $\sigma = 0,0410$ gefunden haben, ist die radiale Neutronen-

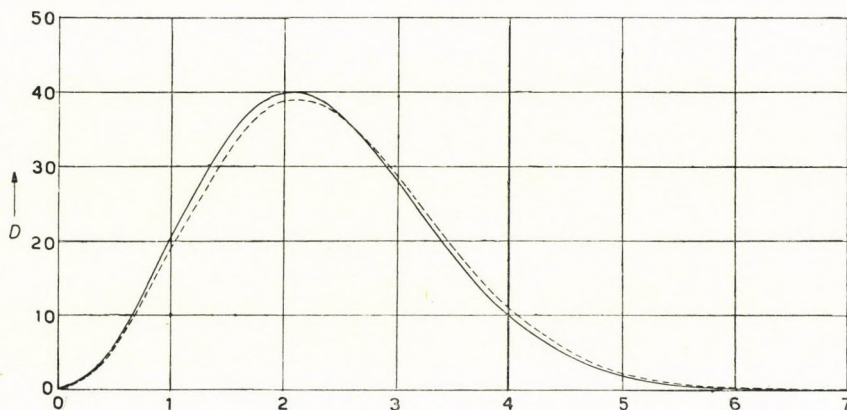


Fig. 2. Die radiale Neutronendichte D_n und radiale Protonendichte D_p , als Funktion von r für den Kern $A = 200, N = Z = A/2$; r in r_0 -Einheiten¹³, D_n und D_p in $1/r_n$ -Einheiten;

— radiale Neutronendichte D_n ,
 radiale Protonendichte D_p .

dichte $D_n = 4\pi Q_n r^2$ und die radiale Protonendichte $D_p = 4\pi Q_p r^2$ in Fig. 2 dargestellt, woraus zu sehen ist, dass der relative Dichteunterschied in den inneren Gebieten des Kerns klein ist, aber in den Randgebieten stark anwächst.

Zur Berechnung der Verteilungsfunktion $F(l)$ für Neutronen und Protonen nach (8) haben wir in (8) statt (9) nun die Funktionen

$$\omega_n = (3\pi^2)^{1/3} r_0 Q_n^{1/3} = (9\pi)^{1/6} N^{1/3} a e^{-x^2} (1 + \sigma - 2\sigma x^2)^{1/3}, \quad (24)$$

bzw.

$$\omega_p = (3\pi^2)^{1/3} r_0 Q_p^{1/3} = (9\pi)^{1/6} Z^{1/3} a e^{-x^2} (1 - \sigma + 2\sigma x^2)^{1/3} \quad (25)$$

einzusetzen. Mit diesen ergibt sich für Neutronen

$$F_n(l) = 6 \cdot 2^{1/2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} N^{2/3} \alpha_n^{1/2} \int_{x_{1n}}^{x_{2n}} \left[e^{-2x^2} x^2 (1 + \sigma - 2\sigma x^2)^{2/3} - \alpha_n \right]^{1/2} \frac{dx}{x} \quad (26)$$

und für Protonen

$$F_p(l) = 6 \cdot 2^{1/2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} Z^{2/3} \alpha_p^{1/2} \int_{x_{1p}}^{x_{2p}} \left[e^{-2x^2} x^2 (1 - \sigma + 2\sigma x^2)^{2/3} - \alpha_p \right]^{1/2} \frac{dx}{x}, \quad (27)$$

wo α_n und α_p folgende Bedeutung haben

$$\alpha_n = \frac{1}{36} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{(2l+1)^2}{N^{2/3}}, \quad \alpha_p = \frac{1}{36} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{(2l+1)^2}{Z^{2/3}}. \quad (28)$$

Zu integrieren ist wieder über alle positive Werte der Integranden. x_{1n} , x_{2n} , bzw. x_{1p} , x_{2p} bezeichnen Integrationsgrenzen, die in (10) x_1 und x_2 entsprechen.

Alles Weitere verläuft ganz analog zu den Vorangehenden. Zur Feststellung der Neutronen- bzw. Protonenzahlen, bei denen erstmalig ein s -, p -, d -, ... Neutron bzw. Proton in den Kern eingebaut wird, haben wir die Maxima der in (26) und (27) unter der Quadratwurzel stehenden Funktionen

$$f_n(x) = e^{-2x^2} x^2 (1 + \sigma - 2\sigma x^2)^{2/3} = e^{-2x^2} x^2 \left(1 + \frac{2}{3}\sigma - \frac{4}{3}\sigma x^2\right), \quad (29)$$

$$f_p(x) = e^{-2x^2} x^2 (1 - \sigma + 2\sigma x^2)^{2/3} = e^{-2x^2} x^2 \left(1 - \frac{2}{3}\sigma + \frac{4}{3}\sigma x^2\right) \quad (30)$$

zu bestimmen, wobei wir den auf der $2/3$ -ten Potenz stehenden Ausdruck nach den zu σ proportionalen Korrekursionsgrößen in eine Reihe entwickelten, die wir nach dem linearen Glied abgebrochen haben.

Mit einer elementaren Rechnung findet man, dass das Maximum von f_n beim folgenden Wert von x

$$x_n = \left\{ \frac{1}{2} \frac{3}{4\sigma} \left(1 + 2\sigma - (1 + 2\sigma) \left[1 - \frac{\frac{8}{3}\sigma \left(1 + \frac{2}{3}\sigma\right)}{(1 + 2\sigma)^2} \right]^{1/2} \right) \right\}^{1/2} \quad (31)$$

liegt. Mit Rücksicht darauf, dass σ im Verhältnis zu 1 klein ist, ergibt sich nach einer erneuten Reihenentwicklung nach Potenzen von σ , die man wieder nach dem linearen Glied abbricht, für x_n der Wert

$$x_n = \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{4}{3}\sigma \right) \right]^{1/2}. \quad (32)$$

Da sich f_n und f_p nur im Vorzeichen von σ unterscheiden, folgt, dass das Maximum von f_p an der Stelle

$$x_p = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{4}{3}\sigma \right) \right]^{1/2} \quad (33)$$

liegt.

Die gesuchten Maxima von f_n und f_p ergeben sich durch Einsetzen von x_n und x_p in f_n bzw. f_p . Wenn man in den so erhaltenen Ausdrücken $f_n(x_n)$ bzw. $f_p(x_p)$ den Faktor $e^{-2x_n^2}$ bzw. $e^{-2x_p^2}$ an der Stelle $\sigma=0$ nach σ in eine Reihe

entwickelt, so ist unmittelbar zu sehen, dass in den Maxima von f_n und f_p die zu σ proportionalen Glieder herausfallen, d. h. dass diese Maxima nur von σ^2 und höheren Potenzen von σ abhängen. Da sich die Maxima von f_n und f_p nur im Vorzeichen von σ unterscheiden, bedeutet dies, dass der Unterschied der beiden Maxima höchstens von der Grössenordnung $\sigma^3 \approx 10^{-4}$ ist. Hieraus folgt, dass die Neutronenzahlen und Protonenzahlen, bei denen erstmalig der Einbau eines s -, p -, d -, ... Neutrons, bzw. Protons in den Kern stattfindet — im besten Einklang mit dem empirischen Befund — dieselben sind.

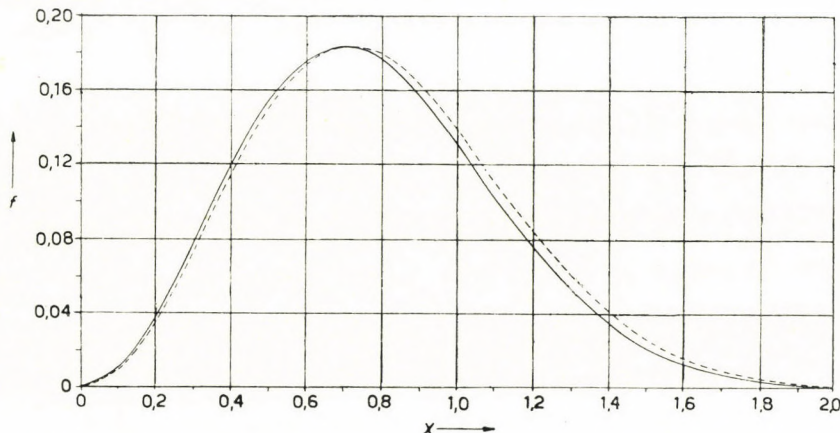


Fig. 3. Verlauf der Funktionen $f_n(x)$ und $f_p(x)$ für den Kern $A=200$, $N=Z=A/2$.

— f_n
 - - - f_p

Dieses Resultat ist sehr befriedigend und eine Folge dessen, dass die Maxima von f_n und f_p in die unmittelbare Nähe und zwar links und rechts des Schnittpunktes $x=1/2^{1/2}$ der beiden Dichtefunktionen ϱ_n und ϱ_p bzw. D_n und D_p fallen. Wenn dies nicht der Fall wäre, so würde zwischen den Maxima von f_n und f_p ein gut merklicher Unterschied bestehen, da der Unterschied zwischen f_n und f_p mit Ausnahme des Schnittpunktes und dessen unmittelbare Umgebung keinesfalls vernachlässigbar wäre. Die Verhältnisse sind in Fig. 3 veranschaulicht, in welcher f_n und f_p als Funktionen von x dargestellt sind.

§ 4. Diskussion der Resultate

Zusammenfassend können wir feststellen, dass die mit den in I und II bestimmten Nucleonenverteilungen erhaltenen Nucleonenzahlen, bei denen der Einbau der s -, p -, d -, ... Nucleonen in den Kern beginnt, gut mit den Resultaten des wellenmechanischen Schalenmodells übereinstimmen. Die mit der vollkommen konstanten Nucleonenverteilung hergeleiteten entsprechenden Nucleonenzahlen sind ganz wesentlich kleiner. Man kann dies wohl dahin deuten, dass die vollkommen konstante Dichteverteilung eine bedeutend schlechtere Approximation für den Dichteverlauf gibt, als die von uns bestimmte Verteilung.

Wesentlich ist, dass sich in unserem Modell die Neutronenzahlen und die Protonenzahlen, bei denen erstmalig der Einbau eines s -, p -, d -, ... Neutrons, bzw. Protons in den Kern erfolgt, als gleich erweisen.

Eine Schwierigkeit in der im Vorangehenden durchgeführten Betrachtungsweise bedeutet, dass im statistischen Modell der Betrag des Drehimpulses der einzelnen Nucleonen von Null bis zu einem maximalen Wert kontinuierlich jeden Wert annehmen kann, während nach der Wellenmechanik der Betrag des Drehimpulses quantisiert ist, und nur der Werte $[l(l+1)]^{1/2} \frac{h}{2\pi}$ ($l = 0, 1, 2, \dots$) fähig ist. Die Überbrückung dieser Schwierigkeit ist natürlich immer mit einer gewissen Willkür behaftet. Gemäss dem allgemein üblichen Kompromiss zwischen der älteren Quantentheorie und der Wellenmechanik haben wir in dem auf halbklassischen Vorstellungen hergeleiteten Ausdruck (5) der Verteilungsfunktion und in den aus diesen folgenden Ausdrücken statt $[l(l+1)]^{1/2}$ überall $l + \frac{1}{2}$ gesetzt. Mit der so erhaltenen Verteilungsfunktion $F(l)$ haben wir dann aus dem Verschwinden von $F(l)$ diejenigen Nucleonenzahlen bestimmt, bei welchen der Einbau der s -, p -, d -, ... Nucleonen gerade beginnt.

Wir hätten auch etwas anders verfahren können, z. B. so — wie dies Fermi im Falle der Elektronenhülle des Atoms getan hat — dass wir in dem aus (5) resultierenden Ausdruck

$$dN_l = F(l) dl \quad (34)$$

$dl=1$ setzen und N so bestimmen, dass dN_l , d. h. die Anzahl der Neutronen mit der Nebenquantenzahl l , gerade 1 sei. Wie aus den ganz analogen Berechnungen von Sommerfeld¹⁴ für die Elektronen der Atomhülle hervorgeht, würde dies praktisch zum selben Resultat führen, wie das von uns verfolgte Verfahren zur Bestimmung der gesuchten N -Werte.

Unserer Ansicht nach schliesst sich das von uns gebrauchte Verfahren der statistischen Betrachtungsweise gut an. Im statistischen Modell des Atomkerns sind nämlich die Nucleonen kontinuierlich verteilt, sozusagen pulverisiert. Demzufolge kann man im Falle des statistischen Modells nicht in dem Sinne vom Einbau eines Nucleons in einen bestimmten Quantenzustand sprechen wie im Falle des wellenmechanischen Modells. Im wellenmechanischen Modell werden die einzelnen — naturgemäss als unteilbar betrachteten — Nucleonen in bestimmte Zustände und zwar in s -, p -, d -, ... Zustände eingebaut, während im statistischen Modell die kontinuierlich verteilte Nucleonenmasse eines Nucleons beim Einbau in den Kern im allgemeinen keinesfalls in einen bestimmten Quantenzustand untergebracht, sondern in verschiedene Zustände eingebaut wird, gemäss dem Umstand, dass sich jede zu einer vorgegebenen Nucleonenanzahl hinzukommende Nucleonenmenge im Impulsraum in einer Kugelschale gleichmässig verteilt an die Oberfläche der Impulsugel anlagert. Es scheint uns des-

halb vom Standpunkt der statistischen Auffassungsweise als ziemlich gut begründet den Einbau der s -, p -, d -, . . . Nucleonen durch die Gleichung $F(l)=0$, d. h. durch den Beginn der Anlagerung einer kontinuierlich vorausgesetzten Nucleonenmenge zu definieren.

LITERATURANGABEN UND HINWEISE

1. Man vgl. z. B. *W. Heisenberg*, Theorie des Atomkerns, Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen, 1951.
2. *O. Haxel, J. H. D. Jensen und H. E. Suess*, Naturwiss. **35**, 376, 1948 ; **36**, 153, 155, 1949 ; Phys. Rev. (2) **75**, 1766, 1949 ; ZS. f. Phys. **128**, 295, 1950.
3. *M. Goepfert-Mayer*, Phys. Rev. (2) **75**, 1969, 1949.
4. *L. M. Yang*, Proc. Phys. Soc. (A) **64**, 632, 1951 ; *D. Ivanenko* u. *V. Rodichev*, Dokladi Akad. Nauk SSSR **70**, 605, 1950 ; *D. Ivanenko* u. *A. Sokolov*, Dokladi Akad. Nauk SSSR **74**, 33, 1950.
5. *H. R. Paneth*, Proc. Phys. Soc. (A) **64**, 937, 1951.
6. *P. Gombás*, Acta Phys. Hung. **I**, 329, 1952 im folgenden als I zitiert und Acta Phys. Hung., **II**, 227, 1952 im folgenden als II zitiert. Man vgl. auch *P. Gombás*, Ann. d. Phys. (6) **10**, 53, 1952 und Nature (London) **170**, 362, 1952.
7. *E. Fermi*, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928 ; Rend. Lincei (6) **7**, 342, 1928 ; Nature (London) **121**, 502, 1928.
8. Als Ursprung des Koordinatensystems wählen wir den Kernmittelpunkt.
9. *A. Sommerfeld*, Atombau u. Spektrallinien Bd. II, S. 696 ff., Vieweg, Braunschweig, 1951.
10. Statt a wurde dort ein zu a proportionaler Parameter c bestimmt.
11. Es sei ausdrücklich betont, dass dieser Ausdruck nur für $N \geq 40$ zu gebrauchen ist.
12. Diejenigen Neutronenzahlen, bei denen der Einbau der s -, p -, d -, f - Neutronen beginnt, fallen hier weg, da diese kleiner sind als 40.
13. r_0 ist die durch 2π dividierte Comptonsche Wellenlänge der π -Mesonen, zahlenmässig ist $r_0 = 1,355 \cdot 10^{-13}$ cm.
14. *A. Sommerfeld*, l. c.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МОМЕНТА НУКЛЕОНОВ В ЯДРЕ

П. Гомбаш

Резюме

Исходя из статической модели ядра мы определяем, — при помощи распределения плотности нуклеонов атомного ядра, установленного в двух предыдущих работах — числа нейтронов и протонов, при которых впервые наступает встроение одного нейтрона s -, p -, d -, . . . или же протона в ядро. Эти числа нейтронов и протонов хорошо совпадают с теми, которые получаются на основе модели оболочки ядра, применяемой волновой механикой. Необходимо подчеркнуть, что числа для нейтронов и протонов, даже при учете разности распределения плотности этих двух видов частиц, являются идентичными в соответствии с опытными данными.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ KURZE MITTEILUNGEN — BRIEF REPORTS

AN IMPROVEMENT ON THE COMPENSATING METHOD FOR MEASURING THE RISE AND DECAY OF LUMINESCENCE

I. P. VALKÓ and GY. GERGELY

RESEARCH LABORATORY FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST.

(Received 28. III. 1952.)

The rise and decay of luminescence has been investigated for some time by the use of different compensating methods [1, 2]. These methods could be applied to exponential rise and decay processes, by producing the compensating exponential voltage by the charge and discharge of a condenser. These methods could be used to advantage if the time dependence of luminescence could be described by a single exponential process. Difficulties were encountered, however, when the rise and decay curve could be described only by the superposition of several exponentials.

As was shown in several papers, the luminescence emission spectrum of willemite was found to consist of several bands [3, 4] and its phosphorescence decay curve also contained several components [5] identical with the spectrum bands [6, 7]. The graphical analysis of the different decay components is not convenient, therefore an electronic compensating method was developed [8].

It is well known that in monomolecular luminescence processes the brightness may be described by the following equations:

$$I = I_0(1 - e^{-\beta t}) \quad \text{during the rise}$$
$$I = I_0(1 - e^{-\beta T}) e^{-\alpha t} \quad \text{during the decay.}$$

T being the time of excitation, β the constant of rise and α that of decay, the time t being measured from the beginning of rise, and of decay respectively; α and β are different.

The method described in paper [8] is capable of compensating either the rise, or the decay curve only. The original apparatus was built for 4 exponential components, but the number of components is not limited.

In a recent improvement of our method the simultaneous compensation of the rise and decay curve was developed. The principle of operation is as follows:

A square wave generator is controlling the excitation of the luminescent specimen (e. g. the screen of a cathode ray tube) and the compensating device. A multiplier phototube measures the brightness of the specimen by producing voltage pulses on its load resistance, and these are compensated by the pulses of the compensating device.

Each (single) compensating exponential voltage is produced by the charging and discharging of a condenser. The condenser voltages cannot be added directly, but they are superimposed by means of high resistance pentodes. The figure shows the essentials of the circuit. Each component voltage is produced by an individual grid circuit and the components are added on the common load resistance.

During the rise period, a rectangular voltage pulse from the generator charges condenser C_1 through diode D_1 and resistance R_1 . In the decay period, diode D_1 is in cutoff and the condenser discharges through resistances $R_1' + R_1''$. The time constants of charge and discharge are unequal. This simple saw-tooth generator may be replaced by a more elaborate arrangement.

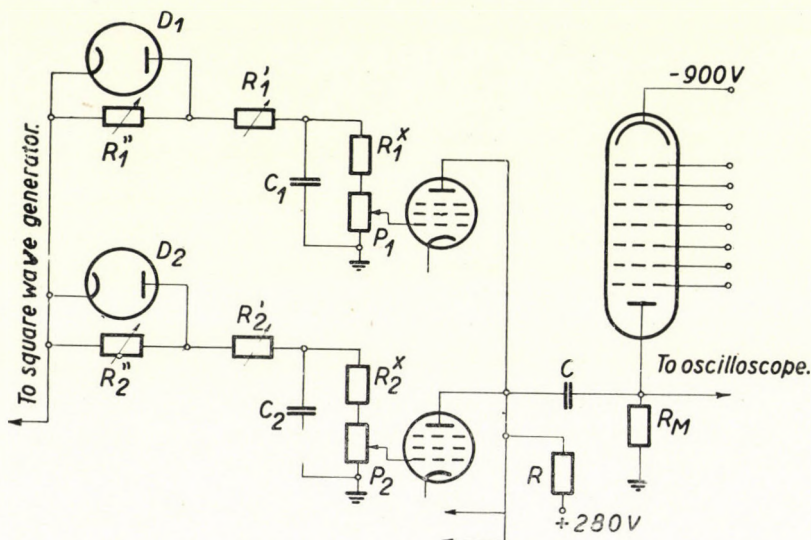


Fig. 1.

A high resistance voltage divider consisting of resistance R_1^x and potentiometer P_1 is controlling the amplitude of the grid voltage.

It may be seen, that by selecting

$$\alpha = \frac{1}{(R_1' + R_1'')C_1} \quad \text{and} \quad \beta = \frac{1}{R_1^x C_1}$$

the first component of the entire rise and decay curve may be compensated, subject to the conditions, that $R_1^x \gg R_1', R_1''$ and the internal resistance of $D_1 \ll R_1''$. In practice these conditions were fulfilled.

A similar circuit is that of D_2, R_2' etc. for compensating the second exponential. The number of the applied pentodes and circuits corresponds to the number of the exponential components of the luminescence process.

The relative amplitudes of the single exponentials may be controlled by adjusting the potentiometers P_i .

The resulting superposition of the exponential voltages on the common load resistance R of the pentodes is added to the voltage appearing on the multiplier's load resistance R_M , by means of a high capacity condenser C . An oscilloscope serves as null-indicator.

Our improved apparatus was applied to the investigation of willemite luminescence. The results of the measurements are in agreement with the results obtained previously by the simple compensation method [8]. The new method makes possible an easier and more accurate separation of the single components.

REFERENCES

1. *J. W. Strange, S. T. Henderson*, Proc. Phys. Soc. **58**, 369, 1946.
2. *Н. А. Толстой и П. П. Феофилов*, Успехи Физических наук, **XLI**, 1, 44, 1950.
3. *Gy. Szigeti, E. Nagy*, Műegyetemi Közlemények, 1948.
4. *E. Nagy*, J. Opt. Soc. Am. **40**, 353, 1950.
5. *Gy. Gergely*, J. Opt. Soc. Am. **40**, 353, 1950.
6. *F. A. Kröger, W. Hoogenstraaten*, Physica, **XV**, 557, 1949; *F. A. Kröger, P. Zalm*, J. Electrochem. Soc. **98**, 177, 1951.
7. *E. Nagy, Gy. Gergely*, Acta Phys. Hung. **1**, 127, 1951.
8. *I. P. Valkó, Gy. Gergely*, Acta Phys. Hung. **1**, 261, 1952.

Les *Acta Physica* paraissent en russe, français, anglais et allemand et publient les travaux du domaine de physique.

Les *Acta Physica* sont publiées sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction et écrits à la machine à l'adresse suivante :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est de 110 forints (\$ 6.50.)

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur des Livres et Journaux »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Compte-courant No. 45-790-057-50-032) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

The *Acta Physica* publish papers on physics, in Russian, French, English and German.

The *Acta Physica* appear in parts of various size, making up one volume.

Manuscripts should be typed and addressed to :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate of subscription to the *Acta Physica* is 110 forint (\$ 6.50) a volume. Orders may be placed with »Kultúra« Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Sztálin-ut 2. Account No. 45-790-057-50-032) or with representatives abroad.

Die *Acta Physica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der Physik in russischer, französischer, englischer und deutscher Sprache.

Die *Acta Physica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band 110 forint (\$ 6.50.) Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungsausshandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 2. Bankkonto: Nr. 45-790-057-50-032) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

I n d e x

- E. Nagy and Z. Bodó* : Luminescence of Willemites Containing Manganese and Iron
 Е. Надь и З. Бодо : Люминесценция виллемитов, содержащих марганец и железо. 175
- R. Pauncz and F. Berencz* : The Diamagnetic Anisotropy of Four-Ring Condensed Aromatic Hydrocarbons. — Р. Паунц и Ф. Беренц : Диамагнитная анизотропия конденсированных ароматических четырехциклических соединений. 183
- T. A. Hoffmann* : Some Investigations in the Field of the Theory of Solids. V. Adsorption. Surface States — Т. А. Гоффманн : Исследования по теории твердых тел. V. Адсорбция. Поверхностные состояния. 195
- P. Tomka* : Beiträge über die elektrische Leitung von verfärbten und unverfärbten Alkali-halogenidkristallen — П. Томка : К электрической проводимости цветных и безцветных щелочно-галлоидных кристаллов. 209
- P. Gombás* : Die statistische Theorie des Atomkerns. II. Teil — П. Гомбаш : Статистическая теория атомного ядра. II. 223
- P. Gombás* : Über die Drehimpulsverteilung der Nucleonen im Kern — П. Гомбаш : О распределении моментов нуклеонов в ядре 247
- Краткие сообщения — Brief Reports — Kurze Mitteilungen
I. P. Valkó and Gy. Gergely : An Improvement on the Compensating Method for Measuring the Rise and Decay of Luminescence — 261

Acta Phys. Hung. Tom. II, Fasc. 3. Budapest 29. XII. 1952

ACTA
PHYSICA
ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS
Z. GYULAI, L. JÁNOSSY, I. KOVÁCS, K. NOVOBÁTZKY

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS II.

FASCICULUS 4.



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1952

ACTA PHYS. HUNG.

ACTA PHYSICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY-U. 21.

Az *Acta Physica* orosz, francia, angol és német nyelven közöl értekezéseket a fizika tárgyköréből.

Az *Acta Physica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a következő címre küldendők:

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Physica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány-u. 21. Bankszámla 04-878-111-48), a külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Bankszámla: 45-790-057-50-032 sz.) vagy külföldi képviselőinél és bizományosainál.

»Acta Physica« публикует трактаты из области физических наук на русском, французском, английском и немецком языках.

»Acta Physica« выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу:

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена »Acta Physica« — 110 форинтов за том. Заказы принимает Akadémiai Kiadó (Budapest V, Alkotmány-utca 21. Текущий счет № 04-878-111-48), а для заграницы, предприятие по внешней торговле книг и газет »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Текущий счет № 45-790-057-50-032), или его заграничные представительства и уполномоченные.

INVESTIGATIONS CONCERNING LIGHT SOURCES FOR SPECTRUM ANALYSIS II*

ELECTRONICALLY CONTROLLED A. C. OPERATED D. C. INTERRUPTED ARC SOURCE

By

Á. BARDÓCZ

HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, DEPARTMENT FOR SPECTROSCOPY, BUDAPEST

(Presented by I. Kovács. — Received 27. III. 1952.)

The article describes an electronically controlled a. c. operated d. c. interrupted arc source for spectrographic analysis. The interrupted arc source of otherwise conventional circuit can be ignited in a variable rhythm, i. e. the number of arcs per unit of time can be varied. The high voltage and high frequency ignition is done by means of a thyatron circuit with a Tesla transformer being inserted. The rhythm of the ignition can be adjusted by properly controlling the thyatron grid. The grid is controlled by voltage pulses coming from a pulse generator.

Introduction

In former articles of ours [1], [2], which dealt with interrupted arc sources for spectrographic analysis, interrupted arc sources and low voltage condensed spark sources were roughly ranged into four groups, according to how they produced the high frequency and high voltage currents igniting the low voltage arc. Thus there were four groups: devices of non-controlled ignition (see references [3] to [15] and [36]), devices of controlled ignition, which can be done either mechanically on the high voltage side or by means of a controlling spark gap ([16] to [28b]), devices of electronic ignition ([29] to [35]), and devices of mechanically controlled ignition on the low voltage side ([1], [2] and [37] to [39]). Electronically controlled interrupted arc sources are comparatively recent and therefore not so widely used as other arc sources. The oldest among electronically ignited interrupted arc sources is *Findeisen's* device [29], which produces the high frequency currents required to ignite the arc by means of an electronic circuit. It was *Kemmler* [34], [45] who first used a thyatron tube for igniting the low voltage arc. In his arrangement a charged condenser is connected in series with the primary coil of a transformer and a thyatron tube. If the condenser is charged and the bias of the thyatron grid lowered so that the current starts, the condenser discharges through the primary coil of the transformer and the thyatron tube. This time in the secondary coil of the transformer the voltage necessary to ignite the arc is induced. *Dwyer* [33] employs *Kemmler's* principle for igniting his interrupted arc, or more correctly: his condensed spark. In *Dwyer's* arrangement the bias of the thyatron tube is constant. A condenser connected in series with the

* This paper forms part II of a series of articles, part I see reference [1].

primary coil of a Tesla transformer and lying in parallel with a thyatron tube is charged by a d. c. supply. When the condenser is charged to a definite current at which, taking the bias as fixed, the thyatron tube fires, a large *voltage* pulse is produced, which passes through the primary of the Tesla transformer. The voltage induced in the secondary coil of the Tesla transformer ignites the arc. The ignition as well as the frequency of the arc depend among other factors on the capacity of the condenser employed. The condensed spark source described by *Braudo* and *Clayton* [30], [31], [32] consists of a conventional charging circuit and as regards the control, of a synchronizing and triggering circuit, further of a high voltage impulse circuit used for the ignition. This latter is operated from a. c. mains. Its electronic control device is symmetrical, thus providing ignition during both half-waves of the a. c. voltage. It has not been possible to vary the rhythm of the arcs (the number of arcs per unit of time) in any of the a. c. operated electronic devices constructed before.

A variable rhythm a. c. operated interrupted arc source

It is one of the features of interrupted arc sources that in consequence of inserting currentfree intervals the electrodes do not get so hot as they would in the case of a continuous arc. If e. g. the interrupted arc is supplied with a. c. current, the ignition of the arc usually takes place at the maximum of the mains voltage after which near the end of each half period the arc extinguishes. The current intensity, however, should be kept below a definite value to prevent the electrodes from getting too hot. Otherwise, in consequence of the thermionic effect, self-ignition would take place in the next half period, thus the system would not be controllable. The getting warm of the electrodes, which occurs in spite of interrupting the arc, can be lowered further by adding even more currentfree intervals during the half period of the a. c. voltage. In the case of an a. c. interrupted arc or low voltage condensed spark source the application of a rectifier producing half-wave rectification ([16], [17], [18], [22], [28]) enables such additional currentfree intervals to be inserted. Thus one obtains sparks or arcs every second half period only, in consequence of which the number of arcs per unit of time is lowered. If longer currentfree breaks are necessary, they are usually obtained by means of a mechanical interrupter, which stops the generation of the arc for some time by interrupting the arc or the ignitor circuit. During the excitation this process is continually repeated. The duration of the excitation and that of the intervals can be varied by changing the number of revolutions of the switch which is usually a rotating one inserted in the arc circuit ([3], [11], [29], [37]) or the igniting circuit ([15], [24], [25], [26], [36], [38], [39]) or both ([12]). *Calker* [10] stops the operation of the arc from time to time by short-circuiting it.

If the time of burning is long, i. e. if the arc is burnt for comparatively many half periods usually followed by intervals being likewise long, the temperature fluctuation of the electrodes is large. Such large fluctuations sometimes result in causing non-desired alterations on the electrodes. These alterations may affect spectroscopic results detrimentally. If, on the contrary, the arc burns for a very short time, for one period or a half followed by longer or shorter intervals, the reproducibility as regards the above devices can be affected owing to the lack of synchronism in the circuit. If the burning of the arc is comparatively short, the temperature of the electrodes will not fluctuate so much, in consequence of which a moderately high temperature equilibrium will be established.

In what follows we shall describe an electronically controlled a. c. operated d. c. interrupted arc source having an arc in only one half period followed by an arbitrary interval. The apparatus operates on the following principles. The conventional a. c. arc circuit directly connects to the mains without any further controlling element being inserted. The high frequency and high voltage currents required to ignite the arc are supplied by a Tesla transformer. There is a condenser connected in series with the primary coil of the Tesla transformer both lying in parallel with a thyatron tube. Owing to the constant negative bias of the thyatron tube this circuit is open. If the condenser is charged and then discharged by allowing current to flow through the thyatron, the Tesla transformer will produce a high voltage spark by which the arc is ignited. The grid of the thyatron tube is controlled by means of a pulse generator. The pulse generator produces steep positive voltage pulses larger than the negative bias of the thyatron grid, in consequence of which the tube fires. The frequency of the pulse generator can be varied within wide limits to equal one of the sub-harmonics of the a. c. mains frequency. An arc of course will be obtained only in that half period in which there is a high voltage ignition. The next ignition will take place only after an interval determined by the frequency of the pulse generator.

The wiring diagram of the interrupted arc source operating on the described principle is shown in Fig. 1.

The interrupted arc source treated here consists of 5 main parts indicated below and numbered as in Fig. 1.

1. Arc circuit.
2. Thyatron controlled ignitor circuit.
3. Pulse generator.
4. Phase-shifting circuit.
- 5., 5a, 6. Voltage supplies.

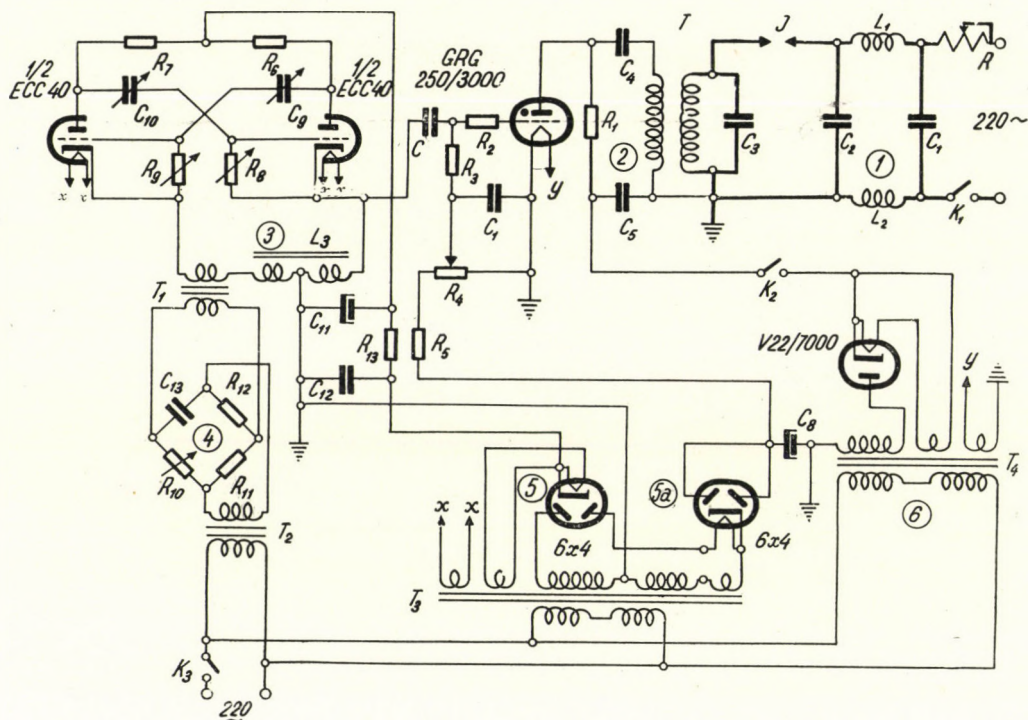


Fig. 1

Electronically controlled a. c. operated interrupted d. c. arc source for spectrographic analysis.
Wiring diagram

- | | |
|--|---|
| 1. Arc circuit | $R_5 = 0,05$ megohm, 3 W, carbon resistor |
| 2. Thyatron controlled ignitor circuit | $R_6 = 0,2$ megohm, 1 W, carbon resistor |
| 3. Pulse generating circuit | $R_7 = 0,2$ megohm, 1 W, carbon resistor |
| 4. Phase-shifting circuit | $R_8 =$ variable according to Table 1, carbon resistor |
| 5, 6. Voltage supplies | $R_9 =$ variable according to Table 1, carbon resistor |
| $C_1 = 0,1$ microfarad, 500 V | $R_{10} = 0-0,01$ megohm, 3 W, wire potentiometer |
| $C_2 = 0,1$ microfarad, 500 V | $R_{11} = 0,01$ megohm, 6 W, wire resistor |
| $C_3 = 0,00005$ microfarad, 10 000 V | $R_{12} = 0,01$ megohm, 6 W, wire resistor |
| $C_4 = 0,05$ microfarad, 3500 V | $R_{13} = 5000$ ohm, 6 W, wire resistor |
| $C_5 = 0,5$ microfarad, 3500 V | ECC40 = twin triode |
| $C_6 = 1,0$ microfarad, 500 V | GRG 250/3000 = thyatron tube |
| $C_7 = 0,05$ microfarad, 1500 V | V22/7000 = rectifier tube |
| $C_8 = 16$ microfarad, 450/500 V (electrolytic) | 6x4 = rectifier tube |
| $C_9 =$ variable according to Table 1 | T = Tesla transformer. Primary : 10 turns on 110 mm diameter, wire diameter 3 mm, secondary : 250 turns on 80 mm diameter, wire diameter 1 mm |
| $C_{10} =$ variable according to Table 1 | $T_1 =$ transformer with a ratio of 2:1, primary self-inductance 25 H min. |
| $C_{11} = 16$ microfarad, 450/500 V (electrolytic) | $T_2 =$ transformer 220/25 V |
| $C_{12} = 4$ microfarad, 500 V | $T_3 =$ transformer 220/2×320 V, max. 40 mA, 3×6,3 V, max. 1 A. |
| $C_{13} = 6$ microfarad, 500 V | $T_4 =$ transformer 220/1600 V, max. 20 mA, 6,3 V, max. 1 A, 2,5 V, max. 5A. |
| K1-K6 = switches | I = arc gap |
| $L_1 = 0,35$ mH | |
| $L_2 = 0,35$ mH | |
| $L_3 =$ iron cored twin choke, min. 20+20 H, max. 500+500 ohms | |
| R = 75 ohm, 10 A rheostat | |
| $R_1 = 0,03$ megohm, 12 W, wire resistor | |
| $R_2 = 0,01$ megohm, 1 W, carbon resistor | |
| $R_3 = 0,05$ megohm, 1 W, carbon resistor | |
| $R_4 = 0,02$ megohm, 2 W, potentiometer | |

1. Arc circuit

Arc circuit 1 supplied from the a. c. mains is of conventional design. The high frequency and high voltage currents induced in the secondary coil of the Tesla transformer T ignite arc gap I connected to the a. c. mains. The resistance R serves for limiting the current in arc gap I . C_3 is a tuning condenser, L_1 , L_2 and C_1 are filter elements holding back the high frequency currents from the mains.

2. Thyatron tube controlled ignitor circuit

The condenser C_4 in the anode circuit of the thyatron tube is charged to a high potential by voltage source 6 indicated in Fig. 1. From voltage supply 5a a negative potential divided on the resistors R_4 and R_5 biases the thyatron tube to cutoff. If now the grid of the thyatron tube obtains a positive voltage pulse sufficiently large for the tube to fire, the condenser C_4 discharges through the tube and the primary coil of the Tesla transformer T . The current flowing through the primary coil of the Tesla transformer induces high frequency and high voltage currents in the secondary.

3. Pulse generating circuit

In the circuit shown in Fig. 1 the impulse generator marked 3 is a modification of the basic circuit of the well known multivibrator for our purpose. The

TABLE I

Values of R_8 , R_9 , C_9 and C_{10} belonging to the different frequencies of the impulse generating circuit marked 3 in Fig. 1.

| Igniting voltage pulse
frequency per sec. | R_8
megohm | R_9
megohm | C_9
microfarad | C_{10}
microfarad |
|--|-----------------|-----------------|---------------------|------------------------|
| $1/1 \cdot 50$ | 0.2 | 0.2 | 0.02 | 0.017 |
| $1/2 \cdot 50$ | 0.6 | 0.4 | 0.02 | 0.017 |
| $1/3 \cdot 50$ | 0.8 | 0.8 | 0.02 | 0.017 |
| $1/4 \cdot 50$ | 1.0 | 1.2 | 0.02 | 0.017 |
| $1/5 \cdot 50$ | 1.8 | 1.6 | 0.02 | 0.017 |
| $1/6 \cdot 50$ | 2.2 | 2.0 | 0.02 | 0.017 |
| $1/7 \cdot 50$ | 2.6 | 2.4 | 0.02 | 0.017 |
| $1/8 \cdot 50$ | 3.4 | 3.2 | 0.02 | 0.017 |
| $1/9 \cdot 50$ | 4.2 | 4.0 | 0.02 | 0.017 |
| $1/10 \cdot 50$ | 0.6 | 0.4 | 0.1 | 0.08 |
| $1/15 \cdot 50$ | 0.8 | 0.8 | 0.1 | 0.08 |
| $1/20 \cdot 50$ | 1.0 | 1.2 | 0.1 | 0.08 |
| $1/25 \cdot 50$ | 1.8 | 1.6 | 0.1 | 0.08 |
| $1/30 \cdot 50$ | 2.2 | 2.0 | 0.1 | 0.08 |
| $1/45 \cdot 50$ | 2.6 | 2.4 | 0.1 | 0.08 |
| $1/30 \cdot 50$ | 3.4 | 3.2 | 0.1 | 0.08 |
| $1/45 \cdot 50$ | 4.2 | 4.0 | 0.1 | 0.08 |
| $1/50 \cdot 50$ | 5.0 | 5.0 | 0.1 | 0.08 |

circuit employed here differs from the conventional in that it contains the earth-symmetrical reactance L_3 in its cathode circuit. This is necessary because, synchronizing the multivibrator of conventional circuit the negative voltage pulses in its output are large in amplitude while the amplitude of the positive voltage pulses required to fire the thyatron is small. By the change made here large positive voltage pulses can be obtained if the output is connected to the cathode of the multivibrator tube. The multivibrator is synchronized from the 50 c/s mains through transformers T_1 and T_2 and the phase-shifting circuit 4. The synchronizing voltage is fed into the left-hand tube cathode circuit of the multivibrator circuit. When synchronized this circuit can produce voltage pulses only at integral subharmonics of the mains frequency. In multivibrator circuit 3 the values of the elements R_8 , R_9 , C_9 and C_{10} are chosen so that the multivibrator operates at a desired frequency. Corresponding values are listed in Table I. A differentiating network C_7 — R_3 connected to the cathode of the right-side tube of the multivibrator transforms the voltage pulse obtained from the tube into a very steep positive voltage pulse. The GRG type thyatron tube is controlled by this pulse being applied to its grid.

4. Phase-shifting circuit

In Fig. 1 circuit 4 enables the moments at which voltage pulses are produced by the multivibrator to be shifted compared to the mains voltage in order to ignite the arc at a desired position. In the above arrangement the phase shift is approximately 180° .

5, 5a, 6. Voltage supplies

In Fig. 1 the thyatron tube bias is provided by circuit 5a. The direct voltage supplying the pulse generator is obtained from circuit 5. By circuit 6 the condenser in the thyatron controlled ignitor circuit is charged to a potential of about 2200 V.

The oscillograms presented in Fig. 2 have been made to illustrate the operation of the apparatus shown in Fig. 1. The photographs represent the voltage conditions appearing in the analytical gap marked *I* in the circuit shown in Fig. 1. In all the figures the direction of the time scale is from right to left. Picture a) of Fig. 2 shows the voltage conditions in arc gap *I* for the case where the frequency of the multivibrator is equal to that of the mains. The sine base wave is the voltage curve of the mains in all the figures. Whenever the mains voltage reaches its maximum value, the high frequency and high voltage currents ignite the arc. At this time the voltage of the arc gap decreases from the mains voltage to that of the arc discharge. Near the end of the half period the arc extinguishes.

Pictures b)—h) of Fig. 2 show similar conditions for the cases where the frequency of the multivibrator is $1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/5$, $1/6$, $1/7$ and $1/9$ of the mains frequency. The lack of oscillograms with longer intervals between the arcs is only due to preparing difficulties. It should be mentioned as a point of interest that the author has been able to obtain frequencies at which the interval between two subsequent arcs was 25 seconds. The amplitude value of the mains voltage is 300 V in all the figures.

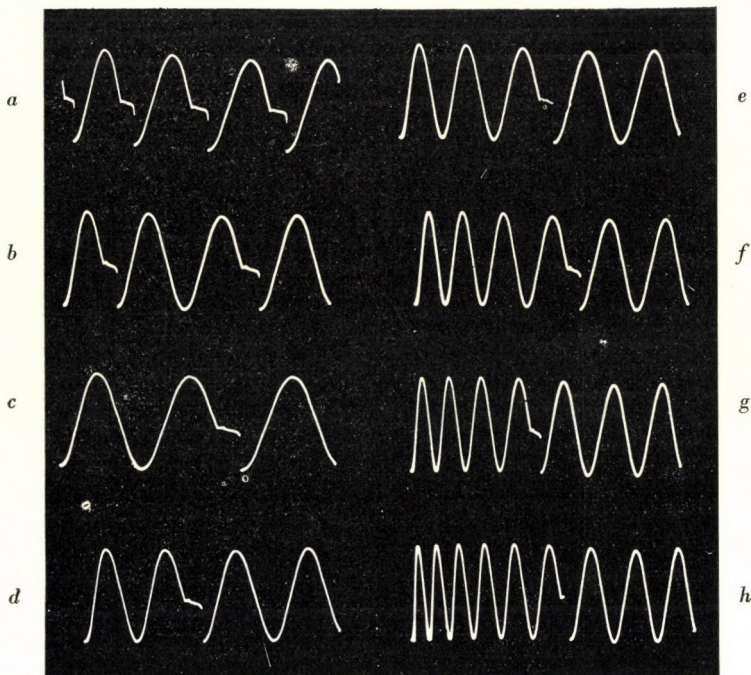


Fig. 2

Voltage conditions in arc gap I of Fig. 1. Frequencies of the impulse generator :

| | | | |
|------------|----------------|------------|----------------|
| In picture | a. 1/1.50/sec; | In picture | e. 1/5.50/sec. |
| » | b. 1/2.50/sec; | » | f. 1/6.50/sec. |
| » | c. 1/3.50/sec; | » | g. 1/7.50/sec. |
| » | d. 1/4.50/sec; | » | h. 1/9.50/sec. |

The direction of the time scale is from right to left. The sine base wave is the voltage curve of the 50 c/s mains. The voltage amplitude is 300 V.

The oscillograms of Fig. 3 are presented to illustrate how the apparatus can be set by varying only the phase-shift within states given in Table I and Fig. 2 respectively. The curves were photographed at a frequency of $1/3.50$ /sec of the multivibrator, i. e. with an arc occurring every third period of the a. c.

mains. As for the intermediate curve of Fig. 3 the arc will be ignited about the middle of the sine half wave. The effect of the phase-shift on the duration of the arc is illustrated by the upper and lower curves of Fig. 3. The possibility of setting the apparatus like this suggests wider flexibility.

The oscillograms of Fig. 2 and 3 show that by means of the interrupted arc source described here highly reproducible conditions are available. Evaluating the above oscillograms it must be kept in mind that though several hundred curves are superimposed (exposure time for taking the oscillograms was 30 sec)

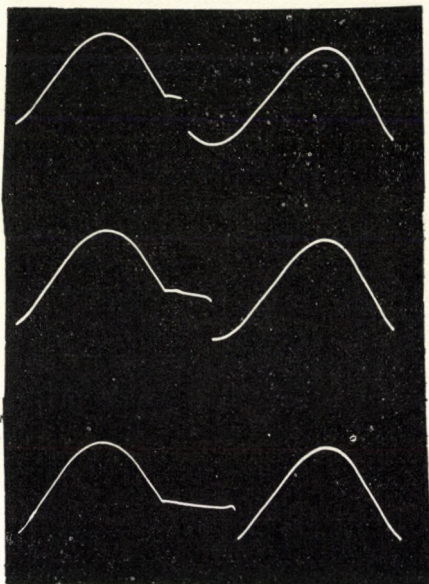


Fig. 3

The voltage course in arc gap *I* of the circuit shown in Fig. 1 if the arc is ignited at different phase positions. The frequency of the impulse generator is $1/3.50$ /sec. The amplitude of the voltage is 300 V. The sine base wave is the voltage curve of the 50 c/s mains. The time scale goes from right to left

the sharpness of the curves is excellent. High reproducibility, however, is a well known feature of electronically controlled systems. Another favourable characteristic of the arc source discussed here is that the number of discharges per second can be varied in an easy, quick, and reliable manner. The number of arcs per second can be adjusted by choosing appropriate values for R_8 , R_9 , C_9 and C_{10} in Fig. 1. The apparatus once set keeps working regularly for hours. By properly adjusting the number of discharges per second it is possible to prevent the electrodes from glowing. Comparatively high intensity arcs can be operated without heating the electrodes detrimentally.

Some notes on the transfer of igniting currents to the arc circuit

There are no difficulties in producing an effective spark of a few centimeters' length on the poles of the Tesla transformer T (Fig. 1) if the ratio of the transformer is made sufficiently large. In this case, however, some difficulties appear in the transfer of the igniting spark to spark gap I .

One way of transferring the igniting currents to the arc circuit is that the arc current also flows through the secondary of the Tesla transformer by which the high voltage and high frequency currents are transferred to the arc circuit. An example of this can be seen in Fig. 1. This is the most usual way of transfer ([3], [9], [11], [12], [13], [14], [16], [18], [19], [20], [21], [24], [25], [26], [29], [39]). In this arrangement as regards the Tesla transformer

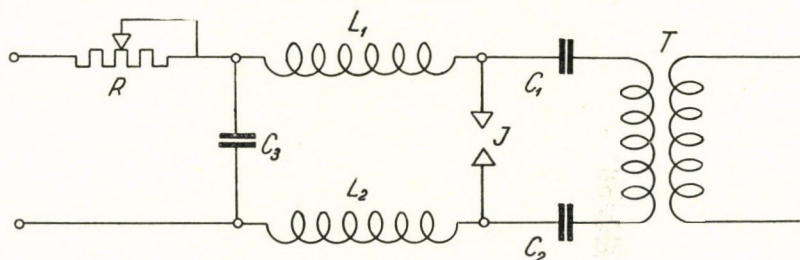


Fig. 4

One of the ways of transferring the high voltage and high frequency igniting currents to arc gap I in interrupted arc sources.

T —Tesla transformer, C_1 , C_2 , C_3 —condensers, L_1 , L_2 —self-inductances, R —ohmic resistance. The part on the right-hand side of arc gap I is the igniting circuit, the left side part is the arc circuit

the following requirements should be kept in mind [18]: The secondary coil must be of low ohmic resistance and self-inductance so that the arc current can pass through it. At the same time the ratio of the Tesla transformer must be sufficiently large so that a secondary voltage can be obtained, which is high enough to ignite the arc reliably. Under such conditions the electric data of the Tesla transformer T are fixed to a certain extent and it is the charging voltage of the condenser C_4 that must be accommodated to the circumstances.

The other way of transferring the high voltage and high frequency current to the arc gap is shown in Fig. 4 ([1], [2], [10], [15], [17], [22], [28], [28a], [28b], [30], [31], [32]). In this case the arc current does not pass through the secondary of the Tesla transformer. Thus the data of the transformer seem to have no direct influence on the operation and dimensions of the apparatus. In fact, this is not the case. In order to make the igniting currents in the circuit of Fig. 4 flow through arc gap I as well as to prevent them from getting into the mains supplying the arc circuit, effective filtration is necessary. This is done by the chokes L_1 and L_2 and the condenser C_3 . Obviously, the necessary self-

inductance of these coils depends on the frequency of the igniting currents, i. e. the higher their frequency the less self-inductance is needed for effective filtration. By means of a Tesla transformer whose ratio and number of secondary windings is large, a low frequency of the igniting current is obtained. To filter this a high self-inductance is necessary, otherwise most of the high frequency igniting currents will flow through the filter-circuit, and the igniting voltage in the arc gap will be very low. Therefore, in order to obtain effective filtration one has to make the self-inductance of the chokes L_1 and L_2 high, in consequence of which the results obtained will be practically worse than those of the former method where the high frequency voltage induced in the secondary coil of the transformer almost entirely appeared in the arc gap. The result of these considerations is that in order to obtain a high voltage igniting spark, the charging voltage of the condenser C_4 of Fig. 1 must be made comparatively high.

Comparing all these points the data of the Tesla transformer have been formed as follows :

Primary : 10 turns on 110 mm diameter, wire diameter 3 mm. Secondary : 250 turns on 80 mm diameter, wire diameter 1 mm. For the rest the design of the Tesla transformer is the same as the one we described earlier ([1], [2]). With these data satisfying igniting conditions could be obtained at a charging voltage of 2200 V of the condenser.

Experiments are being made to accommodate the apparatus treated here to produce low voltage condensed spark discharges as well. A description of these experiments will appear soon.

Acknowledgements

The results described here were obtained in co-operation with the United Incandescent Lamp and Electric Co. Budapest, by whom the first impulse generator was built for us. Our thanks are due to Mr. *E. Rédl* of the scientific staff for his valuable suggestions and support in this matter. The circuit of the impulse generator was devised by Mr. *Á. Kemény*, who also helped us with the experiments. We take this opportunity to thank him for his work. We are also indebted to Mr. *B. Vorsatz* and Mr. *Z. Sibalszky* for their co-operation in the experiments.

REFERENCES

1. *Á. Bardócz*, Interrupted Arc for Spectrum Analysis, *Acta Physica Hungarica*, **1**, 247, 1952.
2. *Á. Bardócz*, Interrupted arc source for spectrographic analysis (in Hungarian), *Elektrotechnika* **44**, 174, 1951.
3. *K. Pfeilsticker*, Der Abreissbogen mit Hochfrequenzzündung, *Zs. Elektrochem.* **43**, 719, 1937.
4. *N. S. Sventitsky*, Interrupted Arc for Spectral Analysis, *Zavodskaya Lab.* **6**, 325, 1937.

5. N. S. *Sventitsky*, Quantitative Spectrographic Analysis of Brass and Bronze, *Zavodskaya Lab.* **7**, 1371, 1938.
6. N. S. *Sventitsky*, Stabilization of A. C. Arc Used for Quantitative Spectrographic Analysis, *Zavodskaya Lab.* **8**, 470, 1940.
7. N. S. *Sventitsky*, A. C. Arc as a Light Source for Quantitative Spectrographic Analysis, *Bull. Acad. Sci. USSR. Sér. Phys.* **5**, 222, 1941.
8. N. S. *Sventitsky*, Present-day Sources of Light for Spectrographic Analysis, *Bull. Acad. Sci. USSR. Sér. Phys.* **9**, 677, 1945.
9. N. S. *Sventitsky*, The Steeloscope and its Applications (in Russian), Государственное издательство технико - теоретической литературы, Москва, Ленинград. 1948.
10. J. *Calker*, Über einige Erfahrungen bei spektralanalytischen Untersuchungen mit einem Abreissbogen begrenzter Bogenlänge, *Zs. anorg. allg. Chemie* **234**, 179, 1937.
11. W. *Gerlach* und W. *Rollwagen*, Fortschritte in der spektralanalytischen Methodik, *Metallwirtschaft* **16**, 1083, 1937.
12. H. *Hemmendinger*, Time Effects and Arc Intensities, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 149, 1942.
13. J. L. *Saunderson* and V. J. *Caldecourt*, Accessory Equipment for Spectrochemical Analysis, *J. Opt. Soc. Am.* **34**, 116, 1944.
14. J. *Mika*, F. *Macher* and B. *Vorsatz*, Der Niederspannungsfunken als Lichtquelle der quantitativen Spektralanalyse, *Anal. Chim. Acta* **3**, 228, 1949.
15. T. *Török*, Spectrographic Analysis of Minor Constituents in Aluminium and its Alloys (in Hungarian), *Magyar Kémiai Folyóirat*, **57**, 196, 1951.
16. R. *Schmidt*, A normalized D. C. Interrupted Arc for Spectrochemical Analysis, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **60**, 378, 1941.
17. M. F. *Hasler* and H. W. *Dietert*, A New Spectroscopic Source Unit, *J. Opt. Soc. Am.* **33**, 218, 1943.
18. R. *Schmidt* and A. *Schuringa*, An Interrupted Direct Current Arc for Spectrochemical Analysis, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **64**, 349, 1945.
19. V. J. *Caldecourt* and J. L. *Saunderson*, A Combination Arc-Spark Source for Magnesium Analysis, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 99, 1946.
20. The Dow Chemical Co., Magnesium Laboratory Methods, Spectrographic Analysis, 1946.
21. D. A. *Sinclair*, A Condensed Arc Source Unit for Spectrochemical Analysis, *J. Opt. Soc. Am.* **33**, 547, 1948.
22. W. *Marti*, Ein Generator für rechteckförmige, bogenähnliche Stromimpulse, *Spectrochim. Acta* **4**, 43, 1950.
23. A. *Bardócz*, The Lighting Atoms and their Practical Uses (in Hungarian), *Elektrotechnika* **33**, 141 and 149, 1940; **34**, 129, 1941.
24. *Carl Zeiss*, Jena, Funkenerzeuger nach Feussner, Abreissbogengerät nach Pfeilsticker, *Mess.* 264 B.
25. *Carl Zeiss*, Jena, Bedienungsanweisung für Funkenerzeuger nach Feussner Modell II, Abreissbogengerät nach Pfeilsticker Mess. 277/II.
26. *Carl Zeiss*, Jena, Funkenerzeuger nach Feussner, Abreissbogengerät nach Pfeilsticker, *Mess* 41—425.
27. *Carl Zeiss—H. Kaiser*, Anordnung zur Funkenerzeugung für die Spektralanalyse, German patent No. 735 033, 1943.
28. J. H. *Enns* and R. A. *Wolfe*, An Air Interrupter Type Spectrographic Light Source, *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 298, 1949.
- 28a. A. *Walsh*, A General-Purpose Source Unit for the Spectrographic Analysis of Metals and Alloys, *Bull. Brit. Non-Ferrous Met. Res. Assoc.* No **201**, 60, 1946; *Metal Industry* **68**, 243, 264, 293, 1946.
- 28b. A. *Walsh*, Spectrographic Analysis of Uranium, *Spectrochim. Acta* **4**, 47, 1950.
29. O. *Findeisen*, Abreissbogen nach Pfeilsticker, *Zs. Metallkunde* **30**, 213, 1938.
30. C. *Braudo* and H. R. *Clayton*, An Improved Spectrographic Source, *J. Soc. Chem. Ind.* **66**, 259, 1947.
31. C. *Braudo*, J. D. *Craggs* and G. C. *Williams*, On the Excitation Temperature in a Spectroscopic Spark Source, *Spectrochim. Acta* **3**, 546, 1949.
32. The British Aluminium Co. Ltd., Analysis of Aluminium and its Alloys, 1949.
33. R. J. *Dwyer*, A Variable Frequency Electronic Interrupter for Direct Current Arc, *J. Opt. Soc. Am.* **40**, 180, 1950.
34. F. *Kemmler*, Anordnung zum Erzeugen elektrischer Bogenentladungen regelbarer Frequenz und Intensität für spektralanalytische Zwecke, German Patent No. 712 654, 1941.
35. Z. *Nähring*, Neuerungen auf dem Gebiet der Spektralanalyse, *Messtechnik* **18**, 113, 1943.

36. *W. Meyer-Eppler and W. Koehler*, Versuche an einem mit pulsierendem Gleichstrom betriebenen Abreissbogen, Arch. Elektrotechnik **35**, 603, 1941.

37. *W. C. Heraeus—K. Pfeilsticker*, Method and Apparatus for Spectrum Excitation, U. S. patent, No 2,212,950, 1938.

38. *Carl Zeiss—H. Kaiser*, Einrichtung zur Erzeugung eines Abreissbogens zur Spektralanalyse, German patent No. 699 052, 1940.

39. *W. C. Heraeus—K. Pfeilsticker*, Verfahren zum Anregen von Spektren, German patent No. 709 179, 1941.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СВЕТОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА. II. ДУГОВОЙ ВОЗБУДИТЕЛЬ ПОСТОЯННОГО ТОКА, С ПИТАНИЕМ ОТ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА И ИМЕЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОЕ УПРАВЛЕНИЕ

А. Бардоц

Резюме

В статье описывается служащий для спектрального анализа дуговой возбудитель постоянного тока с электронным управлением и с питанием от сети переменного тока: Прерывистый дуговой возбудитель, имеющий обычную схему, может зажигаться с переменным темпом, т. е. число дуг в единицу времени может быть изменено. Зажигание высокого напряжения и высокой частоты происходит при помощи тиратрона с использованием трансформатора Тесла. Темп зажигания устанавливается управлением сетки тиратрона. Сетка управляется импульсами тока, получающимися от мультивибратора.

ELEKTRONENLEITUNG IN VERFÄRBTEN ALKALIHALOGENIDKRISTALLEN

Von

J. BOROS und Z. SIBALSZKY

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von Z. Gyulai. — Eingegangen: 26. VI. 1952.)

1. Es wurde die Leitfähigkeit von verfärbten NaCl-, KBr- und KCl-Kristallen als Funktion der Temperatur gemessen. Bei sämtlichen Kristallarten ergaben sich Temperaturkoeffizientenwerte, die den F -Zentren entsprechen. Es kann also festgestellt werden, dass bei den Halbleitern die Störterme auf elektrischem Wege bestimmbar sind.

2. Ausser den F -Zentren wurden auch Energiewerte gewonnen, die aus optischen Messungen (Absorption, Phosphoreszenzemission) erhältlich sind.

3. Die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur kann meistens durch gebrochene Geraden dargestellt werden, deren Brüche scharf sind.

4. Bei NaCl-Kristallen wurden neben den F - und F' -Zentren Werte gemessen, die vier von Gyulai durch Absorptionsmessungen an blauen Steinsalzkristallen ermittelten Absorptionsmaxima entsprechen.

5. An Kristallen, die durch Strom entfärbt wurden, können gleichfalls den F -Zentren entsprechende Werte erhalten werden.

6. Da die Angaben der optischen und thermischen Elektronenabtrennung miteinander übereinstimmen, so muss die Frage aufgeworfen werden, ob es nicht einfacher ist, auch die elektrische Leitung der Kristalle elektronisch aufzufassen.

1. Auf Grund der Untersuchungen von Pohl und Mitarbeitern ist bekannt, dass in verfärbten Alkalihalogenidkristallen bei innerem lichtelektrischem Effekt Elektronenleitung auftritt. Diese Kristalle können also im verfärbten Zustand als elektronische Halbleiter angesehen werden.

Gudden und andere Forscher hatten schon längst darauf hingewiesen, dass auf Grund der Wilsonschen Theorie eine elektrische und optische Bestimmung der sog. Störterme zu erwarten ist. Diese Erwartung wurde jedoch bisher durch die Versuchsergebnisse kaum erfüllt. Eine solche experimentelle Bestätigung wurde dann durch den einen der Verfasser der vorliegenden Arbeit im Falle von V_2O_5 -Einkristallen gegeben [1]. Bei diesen ergab sich als Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ein Wert von 0,40 eV, wobei dieser Wert auch auf Grund von Absorptionsmessungen erhalten wurde. Es muss hier bemerkt werden, dass die Möglichkeit, die Störterme auf elektrischem und optischem Wege zu bestimmen, von Gudden [2] und anderen bereits aufgegeben wurde. Bei den verschiedenen Forschern hat sich nämlich die Meinung herausgebildet, dass der Mechanismus der Elektronenabtrennung bei optischer Absorption ganz anders ist als in thermischen Fällen. Diese Auffassung wurde besonders durch die Messergebnisse von Smakula gestützt [3]. Smakula mass an verfärbten Alkalihalogenidkristallen die Elektronenbeweglichkeit und be-

rechnete deren Temperaturkoeffizienten aus der Formel $v = v_0 e^{-\frac{\Delta B}{kT}}$. Diesen Wert ΔB nannte er »thermische Abtrennungsarbeit«. Wenn man diese Abtrennungsarbeitswerte mit den Werten der Absorptionsmaxima der F -Zentren der Halogenide vergleicht, so findet sich in keinem einzigen Falle eine Übereinstimmung der beiden Werte.

Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass *Smakula* seine Berechnungen mit der Formel $v = v_0 e^{-\frac{\Delta B}{kT}}$ ausführte. In Wirklichkeit wird bei Halbleitern die *Fermische* Statistik angewandt, wobei dann mit der Formel $v = v_0 e^{-\frac{\Delta B}{2kT}}$ zu rechnen ist. Wenn man diese Formel heranzieht, so ergibt sich für ΔB der doppelte Wert. Wird mit dem doppelten Wert des *Smakulaschen* ΔB gerechnet, dann erhält man tatsächlich Grössen, die auch auf optischem Wege (Absorption, Phosphoreszenzemission) ermittelt werden können. So bekommt man z. B. im Falle von NaCl $2 \times 0,94 = 1,88$ eV. Auf optischem Wege gelangt man hingegen bei blauem Steinsalz zu einem Wert von 1,94 eV. Im Falle von KCl-Kristallen ergibt sich $2 \times 1,00 = 2,00$ eV, während optisch aus der Phosphoreszenzemission ein Wert von 2,02 eV ermittelt werden kann. Es muss hier erwähnt werden, dass wenn man gelbes, additiv verfärbtes NaCl oder violette KCl-Kristalle auf ungefähr 500—600 °C erhitzt, die Kristalle blau werden, worauf sich dann an diesen für das Absorptionsmaximum die obigen Werte errechnen lassen. Die von *Smakula* gewonnenen Angaben sind also entsprechend zu korrigieren [4].

2. In der Literatur gibt es viele Messergebnisse [5], die auf entsprechende Elektronenvoltwerte umgerechnet werden können, wobei dann die bereits erwähnten optischen Elektronenabtrennungsarbeiten in vielen Fällen mit den thermischen (aus Leitungsmessungen bestimmten) Werten übereinstimmen werden. Solche Werte aus der Literatur sind in Tabelle I enthalten, während die Leitungsangaben von *Kassel*, *Gyulai*, *Vézi*, *Tomka*, *Phipps*, *Lansing*, *Cooke* und *Boros* stammen.

3. Die in der Literatur und Tabelle I angeführten elektrischen Angaben beziehen sich auf unverfärbte Kristalle. Das Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war daher, da ja die optischen Angaben auf verfärbte Kristalle Bezug haben, gleichfalls an verfärbten Kristallen Messungen vorzunehmen.

Da sich die verfärbten Kristalle bei höheren Temperaturen entfärben, wurden die Messungen bei verhältnismässig rascher Erhitzung durchgeführt (bei einer Temperaturzunahme von rund 1°/Min.), in der Hoffnung, dass dabei die Entfärbung nicht zu gross sein werde. Nach den Messungen von *Gyulai* betrug die Wirkung der Entfärbung bei einer konstanten Temperatur von 240 °C ungefähr 10% des Leitungsstromes je Stunde.

Es wurde auch versucht, die Entfärbung der Kristalle als Folge des Stromes zu vermeiden, u. zw. durch Anwendung von Wechselstrom (Dreh-

TABELLE I

Auf optischem und elektrischem Wege gewonnene Literaturangaben über die Störterme bei Alkalihalogenidkristallen

| Kristall | Elektrisch
gewonnener
Wert eV * | Optisch
gewonnener Wert | | Name des Forschers, Färbungsweise usw. |
|----------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---|
| | | m μ | eV | |
| NaCl | 1,73 | 720 | 1,73 | röntgenisiertes Steinsalz, <i>Otmer</i> |
| | 1,93 | 642 | 1,93 | röntgenisiertes Steinsalz, <i>Savostianowa</i> |
| | 1,94 | 639 | 1,94 | natürliches blaues Steinsalz, <i>Gyulai</i> |
| | 1,94 | 640 | 1,94 | mit Radium bestrahltes Steinsalz, <i>Przibram</i> |
| | 1,95 | 636 | 1,96 | röntgenisiertes Salz, <i>Savostianowa</i> |
| | | 588 | 2,11 | röntgenisiertes Salz, <i>Savostianowa</i> |
| | | 581 | 2,13 | additiv verfärbtes Salz, <i>Molwo</i> |
| | | 579 | 2,14 | additiv verfärbtes Salz, <i>Savostianowa</i> ,
mit Radium bestrahlt, <i>Przibram</i> |
| | 2,34 | 530 | 2,34 | violettes Steinsalz, <i>Gyulai</i> |
| | | 524 | 2,36 | blaues Steinsalz, <i>Gyulai</i> |
| | 2,40 | 520 | 2,38 | mit Radium bestrahltes Steinsalz, <i>Przibram</i> |
| | 2,57 | 483 | 2,57 | mit Radium bestrahltes Steinsalz, <i>Przibram</i> |
| | 2,66 | 464 | 2,67 | F-Zentrum, <i>Gyulai</i> , <i>Otmer</i> , etc. |
| | 2,76 | 439 | 2,82 | violettes Steinsalz, <i>Gyulai</i> |
| | | 438 | 2,83 | blaues Steinsalz, <i>Gyulai</i> |
| | | 438 | 2,83 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| | | 3,06 | 403 | 3,08 |
| | 367 | | 3,38 | violettes Steinsalz, <i>Gyulai</i> |
| | 3,41 | 364 | 3,41 | blaues Steinsalz, <i>Gyulai</i> |
| | KBr | 1,99 | 630 | 1,97 |
| 2,48 | | 498 | 2,49 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| 2,69 | | 453 | 2,74 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| 2,86 | | 435 | 2,85 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| 3,00 | | 416 | 2,97 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| 3,10 | | 401 | 3,09 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| KCl | | 815 | 1,52 | F ⁺ -Zentrum, <i>Otmer</i> , <i>Molnár</i> |
| | | 727 | 1,71 | Absorption, <i>Molnár</i> , <i>Seitz</i> |
| | 1,91 | 665 | 1,86 | Absorption, <i>Molnár</i> |
| | 2,06 | 605 | 2,05 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| | 2,20 | 566 | 2,19 | F-Zentrum, <i>Otmer</i> , etc. |
| | | 472 | 2,63 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| | 2,64 | 470 | 2,64 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| | | 430 | 2,88 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| | 3,01 | 412 | 3,02 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| | 3,12 | 397 | 3,12 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> |
| 3,30 | 380 | 3,26 | Phosphoreszenzemission, <i>Roos</i> | |

* Die aus den Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Werte ergeben sich aus Literaturangaben von *Kassel*, *Gyulai*, *Vézi*, *Tomka*, *Phipps*, *Lansing*, *Cooke*, *Boros*. Vgl. Literaturverzeichnis.

kommutator). Kontrollmessungen bestätigten, dass die auftretenden Stromänderungen nicht wesentlich waren.

Die Messungen erfolgten an F -Zentren enthaltenden NaCl-, KBr- und KCl-Kristallen, wobei die elektrische Leitfähigkeit der Kristalle sowie die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gemessen wurde.

Wenn die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur auf Grund der für Halbleiter gültigen Formel $K = Ae^{-\frac{\Delta B}{2kT}}$ berechnet wird (wo K spezifische Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur und ΔB die Abtrennungsarbeit bedeuten), dann lassen sich die den F -Zentren entsprechenden Werte der Abtrennungsarbeit ΔB ermitteln. Die Bestimmung der spezifischen Leitfähig-

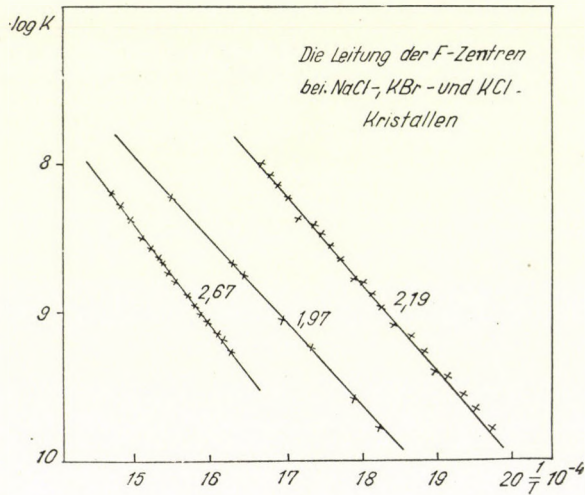


Abb. 1

keit geschah durch Messung des Stroms und der Spannung. Die untersuchten Kristalle besaßen eine Oberfläche von $0,5 \text{ cm}^2$ und eine Dicke von 2–3 mm. Die Seitenflächen der Kristalle wurden mit Graphit bestrichen, und die Temperatur des elektrischen Ofens wurde mit dem *Haereusschen* Thermoelement aus Konstantan-Chromnickel gemessen, wobei ein Siemens-Präzisionsmillivoltmeter Verwendung fand. Die Messung des Leitungsstromes geschah mit einem Spiegelgalvanometer von 10^{-10} A Empfindlichkeit. Die Versuche wurden bei Temperaturen zwischen 200 und $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeführt.

A) *NaCl-Kristalle*. Die verwendeten Kristalle waren natürliche Steinsalzkristalle. Ein Teil von ihnen war vor einigen Jahren mit Röntgenstrahlen bestrahlt worden, ein anderer Teil wurde vor den Messungen mit Röntgenstrahlen behandelt, und ein dritter Teil wurde in Na-Dampf verfärbt. Das Absorptionsmaximum der F -Zentren lag bei $465 \text{ m}\mu$, was $2,67 \text{ eV}$ entspricht.

Bei solchen Kristallen hatte *Ottmer* bei $720 \text{ m}\mu - 1,73 \text{ eV}$ — Nebenmaxima (F' -Zentren) gefunden. Die den F' -Zentren entsprechenden, aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werte sind in Tabelle II zusammengefasst. Die Werte für B wurden nach der *van t'Hoff*schen Formel $K = Ae^{-\frac{B}{T}}$ ausgerechnet, die von den »festen Ionenleitern« her gut bekannt ist. Die so erhaltenen Werte wurden dann auf eV-Einheiten umgerechnet, u. zw. entsprechend der Formel für Halbleiter. Neben diesen Angaben enthält Tabelle II auch den Durchschnittsfehler bei der jeweiligen Messung der Abtrennungsarbeit. Dieser beläuft sich in den meisten Fällen auf etwa 2%, was als recht gute Messgenauigkeit anzusprechen ist, wenn man die Natur der Messungen in Betracht zieht. Auf Abb. 1 ist das Leitfähigkeit-Temperaturverhältnis für F -Zentren bei NaCl und den anderen Kristallen dargestellt. Die Darstellung erfolgte auf die bekannte Weise: es wurden die Werte von $-\log K$ und $1/T$ auf die Koordinatenachsen aufgetragen.

TABELLE II

Elektrisch gemessene, den F -Zentren entsprechende Werte der Abtrennungsarbeit an NaCl-Kristallen

| Kristall Nr. | B | B (in eV) | Durchschnittlicher Fehler |
|--------------|--------|-------------|---------------------------|
| 16 | 15 440 | 2,66 | $\pm 0,04$ |
| 17 | 15 440 | 2,66 | $\pm 0,05$ |
| wiederholt | 15 540 | 2,68 | $\pm 0,05$ |
| » | 15 540 | 2,68 | $\pm 0,05$ |
| 18 | 15 430 | 2,66 | $\pm 0,04$ |
| wiederholt | 15 430 | 2,66 | $\pm 0,04$ |
| 19 | 15 540 | 2,68 | $\pm 0,04$ |
| 22 | 15 440 | 2,66 | $\pm 0,05$ |
| wiederholt | 15 440 | 2,66 | $\pm 0,05$ |
| 23 | 15 640 | 2,69 | $\pm 0,05$ |
| 25 | 15 430 | 2,66 | $\pm 0,04$ |
| 29 | 15 440 | 2,66 | $\pm 0,04$ |

Die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur kann in den meisten Fällen nicht durch eine einzige Gerade dargestellt werden, sondern durch ein Diagramm, das aus zwei, drei oder vier, in stumpfen Winkeln aufeinander folgenden geraden Abschnitten besteht. Die Brüche der Geraden sind sehr scharf und können auch in der Literatur in zahlreichen Abhandlungen angetroffen werden [6].

Werden die auf diese geraden Abschnitte bezüglichen B -Werte ausgerechnet, dann erhält man für die Abtrennungsarbeit dieselben Werte, welche schon *Gyulai* als Absorptionsmaxima an blauen und violetten Steinsalzkristallen, sowie andere Forscher [7] an verschiedenen gefärbten Kristallen ermittelt hatten. Tabelle III gibt eine Zusammenfassung dieser Werte, unter denen auch die dem F' -Zentrum entsprechende Angabe 1,73 eV anzutreffen ist. Es soll hier auch erwähnt werden, dass bei den NaCl- sowie auch bei den KCl-Kristallen, die Temperaturkoeffizienten, deren Werte den F - bzw. F' -Zentren entsprechen, häufig nebeneinander in Erscheinung treten, ähnlich wie dies bei Absorptionsmessungen parallel vorzukommen pflegt. Abb. 2 führt dieses Ergebnis im Falle von NaCl- und KCl-Kristallen vor.

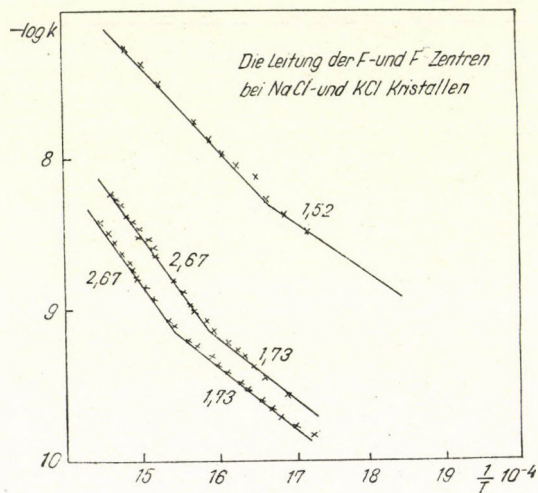


Abb. 2

Unter den in Tabelle III angeführten Grössen für die Abtrennungsarbeit befinden sich auch die vier Angaben, die Absorptionsmaxima entsprechen und von *Gyulai* an blauen Steinsalzkristallen festgestellt wurden: 1,94, 2,36, 2,83 und 3,41 eV. Ausserdem stehen dort auch noch einige andere Werte, die aber ebenfalls aus optischen Messungen bekannt sind. In der Tabelle ist angegeben, wie sie erhalten werden können, sowie auch der Name des Verfassers. Zu diesen Ergebnissen ist noch folgendes zu bemerken: die Abtrennungsarbeit der Leitung bei niedriger Temperatur an (unverfärbtem) Steinsalz ist 10 300 (nach *Smekal*). Wenn man diesen Wert umrechnet, so erhält man 1,78 eV. Die Differenz zwischen diesem und dem dem *Ottmerschen* F' -Zentrum entsprechenden Wert beträgt 0,05 eV. Die mit verfärbten Kristallen erzielten Ergebnisse stimmen besser mit dem *Ottmerschen* Nebenmaximum überein. Von den von *Gyulai* an blauem Steinsalz gefundenen vier Maxima sind drei Werte 1,94 2,36 und 3,41 sehr häufig anzutreffen, der vierte — 2,83 eV — ist jedoch überaus selten.

Zum Werte 3,41 eV ist noch zu bemerken, dass *Vészi* [8] in seiner Dissertation auch Zahlen von 19 800-19 900 erhielt, wobei er zu seinen Versuchen künstliche, unverfärbte Kristalle verwendete. Zu den gleichen Ergebnissen gelangte er auch bei Anwendung von NaCl-Pastillen, und auch bei Versuchen an zehn verschiedenen Präparaten erhielt er bei sieben von ihnen bei hoher Temperatur ähnliche Werte. In seiner Dissertation sind diese nicht ausgerechnet, es sind nur die zusammengehörigen Temperatur- und spezifische Leitfähigkeitswerte tabellarisch zusammengestellt. Wenn man jetzt die *B*-Werte ermittelt und die Formel für Halbleiter anwendet, so erhält man den gleichen Wert, 3,41 eV, zu dem man schon bei den verfärbten Kristallen gelangt war. Dieselben Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn die Angaben der *Landolt—Börnsteinschen* Tabellen umgerechnet werden. Diese zeigen die Resultate der amerikanischen Forscher *Phipps, Lansing* und *Cooke* [9] an. Auch aus ihren Messungen ergibt sich der Wert 3,41 eV, sowie bei niedrigen Temperaturen auch noch 1,94 eV. Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man die im Aufsatz von *Smekal* [10] angeführten Angaben umrechnet. In diesem Falle stimmen die so erhaltenen Werte mit denen überein, die man bei verfärbten Kristallen bekommt, wobei es unter ihnen auch welche gibt, die den *F*-Zentren entsprechen. Die im Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität, Budapest, ausgeführten Untersuchungen haben zahlreiche solche Ergebnisse gezeitigt, worüber in nächster Zukunft in einer gesonderten Arbeit berichtet werden soll.

Nach diesen Ergebnissen ist zweifelsohne die Frage aufzuwerfen, ob es nicht notwendig sei, das bisherige Bild über die Eigenleitung von Alkalihalogeniden einer Revision zu unterziehen. Die jetzt herrschende Auffassung über die Leitung bedarf — nach der Meinung der Verfasser — deshalb einer Revision, weil die Vielfalt der Abtrennungsarbeiten sowie ihre Übereinstimmung mit den optischen Angaben nicht mit der alten Ansicht über die Ionenleitung erklärt werden können. In Tabelle III findet sich auch noch der Wert 23 000 (3,97 eV), der auch bei der Leitung von reinen Kristallen bei hoher Temperatur wohlbekannt ist. Diesen Wert kann man an reinen Kristallen nur bei höheren Temperaturen (über 500 °C) erhalten. Eine optische Grösse, die diesem Werte entsprechen würde, ist in der Literatur nicht vorhanden. Der höchste Wert, der bei der Absorption gewonnen werden kann, beträgt — abgesehen von den sog. *U*-Zentren — 3,41 eV. Die Summe der Werte 3,41 und 3,97 ergibt 7,38 eV, was in grosser Näherung der Entfernung der Leitungsbande von der Valenzbande entspricht [11]. Das in einer Entfernung von 3,41 eV von der unteren Kante der Leitungsbande befindliche Störniveau spielt also eine zweifache Rolle. Bei Überschussleitung befördert es einerseits Elektronen in die Leitungsbande. Andererseits könnte man die dem Wert von 3,97 eV entsprechende Abtrennungsarbeit so erklären, dass das eben erwähnte Niveau aus der Valenzbande Elektronen aufnimmt. In diesem Falle nimmt die Valenzbande an der Leitung teil, d. h. es tritt eine »Defektleitung« auf. Die Richtigkeit dieser An-

TABELLE III

Elektrisch gemessene Werte der Abtrennungsarbeit an NaCl-Kristallen

| Kristall Nr. | B | B (in eV) | | Optisch gefundener Wert | |
|--------------|-------------------------------|-----------|--------|---|---|
| | mit durchschnittlichem Fehler | | | | |
| 16 | 10 050 | 1,73 | + 0,02 | 1,73
Absorptionsmaximum
<i>Ottmer</i> | |
| 17 | 9 910 | 1,71 | + 0,04 | | |
| wiederholt | 9 750 | 1,69 | + 0,04 | | |
| 18 | 10 180 | 1,75 | + 0,03 | | |
| wiederholt | 10 180 | 1,75 | + 0,03 | | |
| 19 | 10 000 | 1,72 | + 0,03 | | |
| 22 | 10 090 | 1,74 | + 0,03 | | |
| 23 | 10 170 | 1,75 | + 0,03 | | |
| wiederholt | 9 920 | 1,71 | + 0,03 | | |
| 24 | 10 000 | 1,72 | + 0,03 | | |
| 25 | 10 000 | 1,72 | + 0,03 | | |
| 29 | 10 000 | 1,72 | + 0,03 | | |
| 17 | 11 220 | 1,93 | + 0,04 | 1,94
Absorptionsmaximum
<i>Gyulai, Savostianowa, Przibram</i> | |
| wiederholt | 11 260 | 1,94 | + 0,04 | | |
| 19 | 11 270 | 1,94 | + 0,04 | | |
| 21 | 11 170 | 1,93 | + 0,04 | | |
| 26 | 10 950 | 1,89 | + 0,05 | | |
| 28 | 11 170 | 1,93 | + 0,04 | | |
| wiederholt | 11 170 | 1,93 | + 0,04 | | |
| 16 | 12 500 | 2,15 | + 0,05 | 2,15 Absorptionsmaximum
<i>Przibram, Savostianowa</i> | |
| 17 | 12 300 | 2,11 | + 0,05 | | |
| 17 | 13 600 | 2,34 | + 0,04 | 2,34 Absorptionsmaximum an
violetten Kristallen, <i>Gyulai</i>
2,36 Absorptionsmaximum an
blauen Kristallen, <i>Gyulai</i> | |
| 19 | 13 610 | 2,34 | + 0,06 | | |
| 20 | 13 450 | 2,32 | + 0,06 | | |
| wiederholt | 13 450 | 2,32 | + 0,06 | | |
| 21 | 13 610 | 2,34 | + 0,06 | | |
| 23 | 13 540 | 2,33 | + 0,06 | | |
| 24 | 13 770 | 2,37 | + 0,05 | | |
| 28 | 13 600 | 2,34 | + 0,05 | | |
| 24 | 14 850 | 2,56 | + 0,06 | | 2,57 Absorptionsmaximum,
<i>Przibram</i> |
| 28 | 14 930 | 2,57 | + 0,05 | | |
| 29 | 14 930 | 2,57 | + 0,05 | | |
| 20 | 16 660 | 2,87 | + 0,06 | 2,83 Absorptionsmaximum an
blauen und violetten Kristal-
len, <i>Gyulai</i> , Phosphoreszenz-
emission, <i>Roos</i> | |
| wiederholt | 16 660 | 2,87 | + 0,06 | | |
| 23 | 16 420 | 2,83 | + 0,05 | | |
| 17 | 17 970 | 3,10 | + 0,09 | 3,07 Phosphoreszenzemission,
<i>Roos</i> , lichtelektrisches Maxi-
mum, an violetten Kristallen,
<i>Gyulai</i> | |
| 19 | 17 830 | 3,07 | + 0,07 | | |
| 24 | 17 830 | 3,07 | + 0,07 | | |
| 17 | 19 830 | 3,42 | + 0,06 | 3,41 Absorptionsmaximum,
lichtelektrisches Maximum,
an blauem Steinsalz, <i>Gyulai</i> | |
| wiederholt | 19 830 | 3,42 | + 0,06 | | |
| 20 | 19 840 | 3,43 | + 0,07 | | |
| 21 | 19 830 | 3,42 | + 0,08 | | |
| wiederholt | 19 830 | 3,42 | + 0,08 | | |
| 23 | 19 820 | 3,42 | + 0,09 | | |
| 29 | 19 660 | 3,39 | + 0,08 | | |
| 17 | 23 000 | 3,97 | + 0,08 | Ergänzungsterm
3,41 | |
| 20 | 23 000 | 3,97 | + 0,08 | | |

nahme scheint durch die Tatsache bestätigt zu werden, dass *Gyulai* den Wert 3,97 eV bei lichtelektrischen Messungen an blauem Steinsalz als »quantenhaftes Maximum« erhielt.

Schliesslich noch eine Bemerkung: nach den Messungen blieben die Kristalle alle farbig. An einzelnen Kristallen wurden die Messungen mehrmals wiederholt.

TABELLE IV

Elektrisch gemessene, den *F*-Zentren entsprechende Werte der Abtrennungsarbeit an KBr-Kristallen

| Kristall Nr. | <i>B</i> | <i>B</i> (in eV) | Durchschnittlicher Fehler |
|--------------------|----------|------------------|---------------------------|
| 1 | 11 430 | 1,97 | $\pm 0,04$ |
| 5 | 11 380 | 1,96 | $\pm 0,04$ |
| 13 | 11 380 | 1,96 | $\pm 0,04$ |
| wiederholt | 11 450 | 1,97 | $\pm 0,04$ |
| mit Strom entfärbt | 11 450 | 1,97 | $\pm 0,04$ |
| 14 | 11 380 | 1,96 | $\pm 0,03$ |
| wiederholt | 11 380 | 1,96 | $\pm 0,03$ |
| mit Strom entfärbt | 11 380 | 1,96 | $\pm 0,04$ |

TABELLE V

An KBr-Kristallen gemessene Werte der Abtrennungsarbeit

| Kristall Nr. | <i>B</i> | <i>B</i> (in eV) | Auf andere Weise ermittelte Werte |
|--------------|----------|------------------|---|
| 11 | 9 580 | 1,65 $\pm 0,03$ | 1,68 Elektronenbeweglichkeit,
<i>Smakula</i> |
| 12 | 9 750 | 1,68 $\pm 0,03$ | |
| 13 | 9 620 | 1,66 $\pm 0,04$ | |
| 14 | 14 380 | 2,48 $\pm 0,04$ | 2,49 Phosphoreszenzemission,
<i>Roos</i> |
| 5 | 15 970 | 2,75 $\pm 0,04$ | 2,74 Phosphoreszenzemission |
| 12 | 15 750 | 2,71 $\pm 0,04$ | |
| entfärbt | 15 860 | 2,74 $\pm 0,04$ | |
| 13 | 16 550 | 2,85 $\pm 0,06$ | 2,85 Phosphoreszenzemission |
| entfärbt | 16 550 | 2,85 $\pm 0,07$ | |

B) *KBr-Kristalle*. Ein Teil dieser Kristalle stammt aus dem Physikalischen Institut in Göttingen, der Rest wurde im hiesigen Institut künstlich aus der Schmelze gezüchtet und additiv verfärbt. Das den *F*-Zentren entsprechende Absorptionsmaximum beträgt $630 \text{ m}\mu - 1,97 \text{ eV}$. In Tabelle IV sind die den *F*-Zentren entsprechenden Werte der Abtrennungsarbeit zusammengefasst. Die Kristalle Nr. 13 und Nr. 14 wurden nach der Messung mit Strom entfärbt und nach der Entfärbung neuerdings Messungen an ihnen durchgeführt. Bei diesen entfärbten Kristallen verlaufen die *van t'Hoffschen* Geraden parallel zu den Geraden der verfärbten Kristalle, während die Werte der spezifischen Leitfähigkeit geringer sind. An den entfärbten Kristallen ergeben sich dieselben

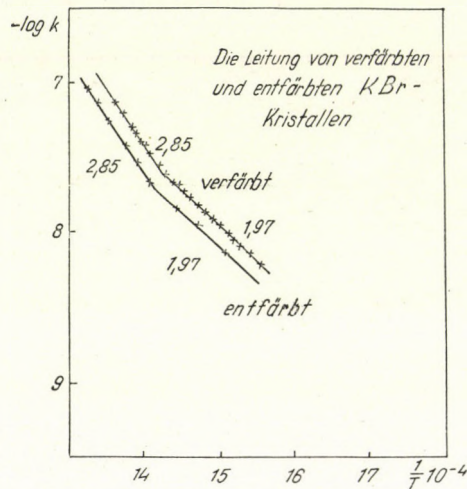


Abb. 3

Größen für die Abtrennungsarbeit wie an den verfärbten. Tabelle V zeigt eine Zusammenfassung von anderen Werten für die Abtrennungsarbeit. Einer von diesen entspricht dem Doppelten der von *Smakula* ermittelten Angabe, also $2 \times 0,84 = 1,68 \text{ eV}$. Andere Werte wieder stimmen mit Angaben überein, die *Roos* durch Phosphoreszenzemission erhalten hatte. Die entfärbten Kristalle verhalten sich auch hier wie die verfärbten: die Grösse der an ihnen festgestellten Abtrennungsarbeit ist gleich der an verfärbten Kristallen.

C) *KCl-Kristalle*. Ein Teil dieser Kristalle stammt gleichfalls aus Göttingen, wo sie auch verfärbt wurden. Der andere Teil wurde hier aus der Schmelze gezüchtet und additiv verfärbt. Der den *F*-Zentren entsprechende Wert beträgt $564 \text{ m}\mu - 2,19 \text{ eV}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefasst und auf Abb. 1 und 2 dargestellt. In Tabelle VI können ebenfalls die den *F*-Zentren entsprechenden Werte gefunden werden sowie auch das *Ottmersche* Nebenmaximum (*F'*-Zentren), das in manchen Fällen neben den *F*-Zentren liegt. Des weiteren

sind dort auch Werte angegeben, die von anderen Forschern ermittelt wurden [12]. Kristall Nr. 15 wurde mit Strom entfärbt. Nach neuerlicher Messung ergab sich bei ihm wiederum der dem F -Zentrum entsprechende Wert.

TABELLE VI
An KCl-Kristallen gemessene Werte der Abtrennungsarbeit

| Kristall Nr. | B | B (in eV) | Auf andere Weise ermittelte Werte |
|-----------------|--------|-------------|---|
| 9 | 9 010 | 1,55 | 1,52 Absorptionsmaximum, <i>Ottmer, Seitz, Molnár</i> |
| wiederholt | 8 850 | 1,52 | |
| wiederholt | 8 850 | 1,52 | |
| 10 | 8 850 | 1,53 | |
| 8 | 10 000 | 1,72 | 1,70 Absorptionsmaximum, <i>Pick</i> |
| 10 | 10 000 | 1,72 | 1,71 Absorptionsmaximum, <i>Seitz, Molnár</i> |
| 3 | 10 850 | 1,87 | 1,86 Absorptionsmaximum, <i>Seitz, Molnár</i> |
| 9 | 10 750 | 1,85 | |
| 15 | 10 750 | 1,85 | |
| 3 | 10 550 | 2,07 | 2,05 Phosphoreszenzemission |
| 3 | 12 560 | 2,16 | 2,19 Absorptionsmaximum der F -Zentren |
| 8 | 12 430 | 2,14 | |
| 9 | 12 750 | 2,20 | |
| wiederholt | 12 630 | 2,18 | |
| 15 | 12 540 | 2,16 | |
| wiederholt | 12 650 | 2,18 | |
| entfärbt | 12 630 | 2,18 | |
| dies wiederholt | 12 630 | 2,18 | |
| 8 | 15 220 | 2,62 | 2,63 Phosphoreszenzemission |
| 15 | 15 260 | 2,63 | |
| wiederholt | 15 300 | 2,64 | |
| 3 | 16 660 | 2,87 | 2,87 Phosphoreszenzemission |

Gyulai [6] erhielt bei solchen entfärbten Kristallen gleichfalls derartige Werte: 12 500 ~ 2,16 eV, 12 780 ~ 2,20 eV. Ausserdem fand er noch Grössen, die sich auch bei verfärbten Kristallen ergeben: 11 980 ~ 2,06 eV, 15 320 ~ 2,64 eV.

Die Messungen wurden im Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität, Budapest, durchgeführt. Es soll hier dem Direktor des Institutes, Prof. Z. Gyulai, der beste Dank für sein freundliches Interesse und für seine wertvollen Ratschläge ausgesprochen werden.

LITERATUR

1. J. Boros, ZS. f. Phys. **126**, 721, 1949.
2. B. Gudden und W. Schottky, Phys. ZS. **36**, 717, 1935.
3. A. Smakula, Gött. Nachr. 55, 1934.
4. De Boer, Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen. S. 211.
5. E. Eysank, Sitz. Ber. D. Wien. Ak. d. Wiss. A. II. a. **145**, 387, 1936.
Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926.
E. Moho, Gött. Nachr. 252, 1932.
R. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 788, 1928.
K. Przibram, ZS. f. Phys. **102**, 331, 1936.
W. Roos, Ann. d. Phys. (5) **20**, 783, 1934.
M. Savostianowa, ZS. f. Phys. **64**, 262, 1930.
F. Seitz, Rev. Mod. Phys. **18**, 384, 1946.
6. Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **113**, 28, 1939. Phipps and Partridge, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 1331, 1929. A. Smekal, Hb. d. Phys. XXIV/2. S. 882.
7. E. Eysank, Sitz. Ber. d. Wien. Ak. II. a. **145**, 387, 1936. Przibram; ZS. f. Phys. **102**, 331, 1936. M. Savostianowa, ZS. f. Phys. **63**, 262, 1930.
8. G. Vészi, Dissertation, Göttingen, 1926.
9. Phipps, Lansing and Cooke, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 112, 1926.
10. A. Smekal, Hb. d. Phys. XXIV/2. S. 882.
11. De Boer, Elektronenemission und Adsorption. S. 182.
12. O. Pick, Ann. d. Phys. (5) **51**, 365, 1938.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ЦВЕТНЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

И. Борош и З. Шибальски

Резюме

1. Измерялась проводимость окрашенных кристаллов NaCl, KBr и KCl в зависимости от температуры. Для всех видов кристаллов получены значения температурных коэффициентов, соответствующие центрам F. Следовательно, можно установить, что у полупроводников мешающие термы могут быть определены электрическим способом.
2. Наряду с центрами F получены и величины энергии, которые могут быть получены на основе оптических измерений (абсорбция, эмиссия фосфоресценции).
3. Зависимость проводимости от температуры в большинстве случаев может быть представлена ломанными прямыми, где места перелома образуют острый угол.
4. У кристаллов NaCl наряду с центрами F и F' получены величины, которые, соответствуют четырем абсорбционным максимумам абсорбционных измерений, проведенных Дьюлаи на синей каменной соли.
5. У кристаллов, обесвеченных током, могут быть также получены соответствующие центрам F величины.
6. Ввиду совпадения данных оптического и термического выделений электронов, необходимо поставить вопрос, не проще ли толковать электрическую проводимость кристаллов также с электронной теорией? Измерения проводились в Экспериментальном физическом институте будапештского Технического Института.

STUDIES ON THE THEORY OF CASCADES

By

L. JÁNOSSY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, BUDAPEST, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS
(RECEIVED 10. X. 1952)

The present article gives a generalized derivation of the G -equations which were given in a more special form previously. In the second part of the paper it is shown that many known results of the cascade theory — including results concerned with the lateral spread of showers — can be simply obtained from the generalized G -equations.

Introduction

§ 1. The electron-photon cascades discovered among cosmic rays present an interesting type of stochastic process and much work has been done in the last fifteen years developing the theory of these cascades. The physical aspects of the problem are relatively simple and the problem arising is rather a formidable mathematical problem than a physical one.

The methods employed are summarized in *Belenky's* book [1] and also to some extent in my own book [2] and by *Rossi and Greisen* [3].

Recently attention has been drawn to the fact that besides electron-photon cascades also cascades of nucleons are important; the latter cascades must be assumed to develop at first inside single atomic nuclei, the members of such a cascade, emerging out of one nucleus, may hit other nuclei and start there new cascades and thus a complex process may arise.

In the present paper I intend to give a general treatment of cascade processes; I start here from a somewhat more general aspect than is done in most treatments. This method I have developed and published in a number of papers [5], [6], [7], [8], [9]; the methods are not new from the point of view of statistical theory, what may be new is that I show that these well known methods can be applied in quite a straightforward manner to the complex cascade problem. The present paper gives this method and its applications in a consistent way, it contains besides some results not published previously.

Part I

Definitions

§ 2. We treat thus the following type of stochastic process. A primary particle falls on an absorber and suffers collisions in the course of its passage. As the result of each collision the primary itself loses energy and gives rise

to secondaries in each collision. The secondaries may be of the same type as the primary but need not necessarily be so. In any case at least some of the secondaries are themselves capable of colliding inside the absorber and thus give rise to tertiaries and so on. To fix ideas we mention the main types of cascades we are concerned with.

1. *Electron-photon cascade.* The primary, say an electron, emits photons; the photons are absorbed giving rise to electron pairs and the process continues. Besides this main feature of the electron-photon cascade one has to consider energy loss of the electrons through ionization and energy loss of photons through Compton effect, which effects are important for the not too energetic parts of the cascade. Effects of further processes of smaller importance can of course also be taken care of in the course of the calculation.

2. *Nucleon cascade.* Primary a nucleon; on colliding with a nucleon in an atomic nucleus it loses energy and gives rise to a recoil nucleon. In the course of the collision one or perhaps more than one meson may be emitted. The mesons themselves interact with nucleons though weaker than nucleons themselves.

In the following we shall not confine ourselves to any particular type of cascade, but deal with the following model.

A particle of energy E may suffer along a path dx a catastrophic collision in which it changes its energy giving also rise to secondaries so that the particles (primary and secondaries) after the collision can be found with energies in intervals

$$E_1, dE_1; E_2, dE_2; \dots; E_k, dE_k.$$

The probability for this to happen is

$$W_k(E; E_1, E_2, \dots, E_k) dE_1 dE_2 \dots dE_k dx. \quad (1)$$

Collisions of different multiplicities may occur in a cascade and thus W_k 's for several values of k have to be given. We note that $W_1(E; E_1)$ refers to a collision in which the energy of the primary reduces from E to E_1 without giving rise to a secondary. Such collisions do not contribute to the development of a cascade and have to be treated separately. We may occasionally also make use of a probability $W_0(E)$ signifying a process where the primary disappears without giving rise to secondaries.

The above expression refers to cascades of one type of particle only. The probability function can be generalized easily to cascades of more than one type of particle. In the latter case the W -function depends on the type of the primary and also on the types of the secondaries. We have thus

$$W_k(E; E_1, E_2, \dots, E_k; t; t_1, t_2, \dots, t_k) dE_1 dE_2 \dots dE_k dx \quad (2)$$

which is the probability that a primary of energy E and type t gives rise to

a secondary of energy E_1 type t_1 etc. along a path dx . The t 's can have certain discrete values $t = 1, 2, \dots, N$ corresponding to N types of particles occurring in the cascade. (E. g. in the electron-photon cascade we may put $t = 1$ to correspond to an electron, and $t = 2$ to correspond to a photon.)

In some cases one has to consider apart from the catastrophic collisions leading to abrupt changes of energy also a continuous rate of energy loss given by say

$$\frac{dE}{dx} = O(E, t), \quad t = 1, 2, \dots, N, \quad (3)$$

where the variable t indicates that the loss may be different for the various types of particles occurring in the cascade. The loss of type (3) can of course always be included in the probability expression (1), it is only necessary for the purpose to make the numerical value of W_1 very large for very small loss; however, this procedure is often inconvenient and it is easier to distinguish between processes (1) and (3) in the course of calculation.

We shall assume at first that the secondaries proceed in the same direction as the primary, thus we shall assume the cascade to be a one-dimensional process; later we shall also deal with the problem of lateral spread.

§ 3. Dealing with the W -functions one may assume that one of the secondaries is the primary itself. From the descriptive point of view it is sometimes simpler to treat the collisions as if the primary did disappear and gave rise to entirely new particles. However, we shall not use this description but we shall always assume that E_1 is the reduced energy of the primary, E_2 that of the "first" secondary, E_3 that of the "second" secondary etc. From the physical point of view this may be a fictitious distinction, however, one meets difficulties in writing down the correct diffusion equations if one does not maintain the individuality of the particles throughout the calculation. The fact that the particles are physically indistinguishable is taken care of by the fact that W_k is taken to be symmetric with respect to the energies of the particles of equal type. According to this the probability that out of the k particles one should be near E_1 , another near E_2 , etc. is according to our conception given by

$$\sum_{(k)} W_k(E; E_1, E_2, \dots, E_k) = k! W_k(E; E_1, E_2, \dots, E_k),$$

where $\sum_{(k)}$ signifies summation over all permutations of the energies E_1, E_2, \dots, E_k .

For the sake of simplicity we shall use in the following vector notation, thus write

$$E^k \text{ for } E_1, E_2, \dots, E_k \text{ and } t^k \text{ for } t_1, t_2, \dots, t_k.$$

Similarly

$${}^l E^m \text{ for } E_{l+1}, E_{l+2}, \dots, E_m, m > l$$

and

$${}^l t^m \text{ for } t_{l+1}, t_{l+2}, \dots, t_m.$$

This type of notation will also be used for other quantities in a similar way. We denote further

$$dE_1 dE_2 \dots dE_k = d\mathbf{E}^k$$

and

$$dE_{l+1} dE_{l+2} \dots dE_m = d^l \mathbf{E}^m.$$

As the vectors \mathbf{E}^k and \mathbf{t}^k occur always together, we may denote them together by one symbol, i. e. we shall write

$$\mathbf{F}^k \text{ for } \mathbf{E}^k, \mathbf{t}^k$$

and in the case of one particle only we write F_l , signifying a particle of type t_l and energy E_l .

Integration into the differential $d\mathbf{F}^k$ should be understood to be integration into $d\mathbf{E}^k$ and summation over all possible values of \mathbf{t}^k . Using this notation we shall write

$$W_k(F; \mathbf{F}^k) d\mathbf{F}^k dx \quad (2a)$$

instead of the expression (2) and

$$\frac{dF}{dx} = -O(F) \quad (3a)$$

instead of (3), and we denote

$$\int_{\mathbf{F}^k} a(\mathbf{F}^k) d\mathbf{F}^k = \sum_{t_1=1}^N \sum_{t_2=1}^N \dots \sum_{t_k=1}^N \int_0^\infty \dots \int_0^\infty a(\mathbf{F}^k) dE_1 dE_2 \dots dE_k.$$

Distribution functions

§ 4. A cascade can be described by a probability distribution

$$\Phi(E, t; \mathbf{E}^k, \mathbf{t}^k; x) \text{ or } \Phi(F; \mathbf{F}^k; x), \quad (4)$$

where Φ is the probability for the following process to happen; a cascade is initiated by a primary of energy E , type t , and after having passed a distance x the cascade contains exactly k particles; the first particle having an energy $> E_1$ being of type t_1 , the second an energy $> E_2$ being of type t_2 , ... the last an energy $> E_k$ of type t_k .

The functions Φ with all possible numbers of energy variables give a full description of the cascade process. Nevertheless it is useful to introduce an even more general distribution. For this purpose we consider k energy intervals each corresponding to a specified type of particle:

$$\left. \begin{array}{l} S_1, S_2, \dots, S_k \\ t_1, t_2, \dots, t_k \end{array} \right\} \text{ denoted } \mathbf{S}^k.$$

These intervals need not be connected ones, and they may or may not overlap each other; the t 's need not be all different, nor need they contain all possible types of particles. We shall, as before, denote

$$\left. \begin{array}{l} S_{l+1}, S_{l+2}, \dots, S_m \\ t_{l+1}, t_{l+2}, \dots, t_m \end{array} \right\} \text{ by } {}^l S^m, \quad m > l.$$

The generalized definition of Φ will thus be

$$\Phi(F; S^k; x). \quad (4a)$$

The latter quantity expresses the probability that a primary F , i. e. a particle of an energy E , type t , gives rise to a cascade which, at a depth x contains

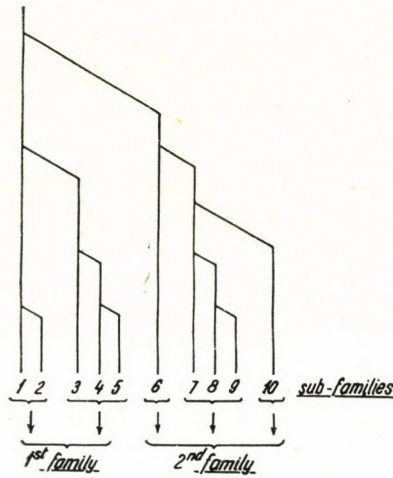


Fig. 1. Scheme of the development of a shower (collisions leading to one secondary only).

exactly k particles. The first of the particles to be of the type t_1 and to be found inside the interval S_1 , the second particle to be of the type t_2 and to be found in the interval S_2 , ... the k 'th particle to be of the type t_k and to be found in the interval S_k .

Equ. (4) is a special case of (4a). The expression (4) is obtained from (4a) if we specify S^k to contain the following k intervals:

$$S_1 = (E_1, \infty), S_2 = (E_2, \infty), \dots, S_k = (E_k, \infty).$$

§ 5. The function Φ so defined makes explicit use of a labelling of the particles. It is quite immaterial what kind of labelling we use; however, we have to introduce one way of labelling and then to stick to it so as to avoid ambiguity in the course of the calculations. The following labelling, illustrated

in Fig. 1 and Fig. 2, will be always adopted below. We label the particles found in a given cascade at a definite depth x , making use of the hierarchy of production.

No. 1 is the primary, the primary after any of its collisions is being taken to be the particle corresponding to the first component of the vector F^k in $W_k(F;F)$. The function W_k is a function of $k+1$ discrete variables $t; t_1, \dots, t_k$ and of $k+1$ continuous variables $E; E_1, \dots, E_k$. The values of W_k for $t \neq t_1$ correspond, according to our definition of the primary, to such a collision where the type of the primary changes from t to t_1 . Collisions with change of type of the primary must be assumed e. g. in the case of pair production, where a photon primary gives rise to two electrons but no photon remains. Thus for the purpose of labelling we have to denote the one of the electrons of the pair as the primary.

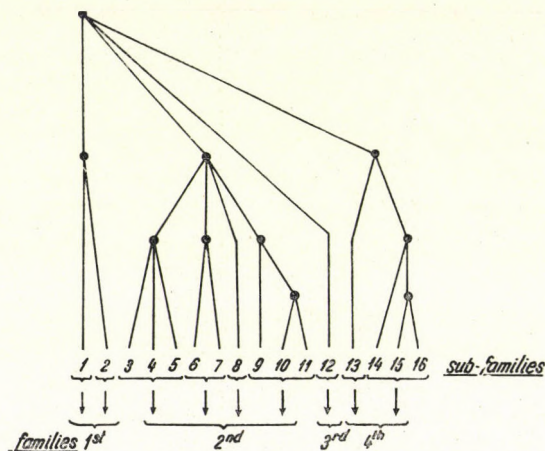


Fig. 2. Scheme of the development of a shower (multiple collisions).

If the cascade contains more than one particle then we have to proceed with the labelling. We split for this purpose the particles of the cascade into a number of families according to the secondaries arising out of the first catastrophic collision of the primary with multiplicity larger than one. Supposing this collision gave rise to $k > 1$ particles; each of these k particles (which include the primary) can be regarded as the primary of a secondary cascade. Suppose now that the family of the primary has n_1 particles, that of the first secondary n_2 particles, . . . that of the last secondary n_k particles. We label now the primary with 1, reserve the labels 2 to n_1 for the remaining particles of the first family. Similarly we label with n_1+1 the first secondary and reserve the labels n_1+2 to n_1+n_2 for the rest of the second family. And so on. Those families which contain one particle only are thus completely labelled. To distribute the remaining labels we repeat the procedure several times as follows. Suppose e. g. that the first family contained several particles. Then we consider this family by itself as

a complete cascade, subdivide it into families and label the first member of each family. Those sub-families which contain more than one particle have to be subdivided again, the process must go on until only families containing one particle only remain. This seemingly complicated labelling is illustrated in Figs. 1 and 2.

The labelling so described gives a classification of cascades in a unique way. The various families, sub-families, etc. here introduced characterize in fact cascades of a qualitatively different mode of development, the complication in the labelling is a consequence of the complexity of the phenomenon.

Although the functions Φ here introduced can be determined successively (see § 9, 10), it would be quite a hopeless task to tabulate them because of the large number of variables involved, but even if — in form of an encyclopedia — such a tabulation would succeed it would contain a completely indigestible material and would thus be entirely void of interest. The quantities which are of physical interest are certain moments and averages built out of these functions.

The real problem of the cascade theory is firstly to select such moments of the actual distributions which are of real interest, and secondly to develop methods of determining the so selected moments through a minimum of computational work and in any case without the need of explicit evaluation of the distributions themselves.

Diffusion equations

a. One-particle distribution

§ 6. We derive in the following explicit expressions for the Φ 's. The expressions can be obtained successively starting with one-particle cascades and proceeding to two-, three-, etc. particle cases. We derive first the diffusion equations for $\Phi(F; S^1; x)$, i. e. the probability that along a path x no secondaries are given rise to, but that the energy of the primary at the depth x is to be found in an interval S_1 and that it is of type t_1 .

The rate of change of the primary energy is given by equation (3) if we consider continuous loss only. For the moment we exclude catastrophic collisions which do not give rise to secondaries, thus we put $W_1(F, F') = 0$. Therefore the energy of the primary at a depth x , provided no catastrophic collision has taken place, is $F(x)$, where

$$x = \int_{F(x)}^F \frac{dE'}{O(E', t)}. \quad (5)$$

If no catastrophic collision has taken place in the interval 0 to x , then the energy of the primary is necessarily $F(x)$ and we may therefore write

$$\Phi(F; S^1; x) = \Delta(F(x); S^1) \varphi(F, x), \quad (6)$$

where

$$\Delta(F'; S^1) = \begin{cases} 1 & \text{if } E' \text{ is inside } S_1 \text{ and } t = t', \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases}$$

$\varphi(F, x)$ is the probability that no catastrophic collision has taken place. The probability for the first such collision to take place in the interval $x, x + dx$ is

$$\alpha(F(x)) \varphi(F, x) dx \quad (7)$$

with

$$\alpha(F') = \sum_{k>0} \int_{\mathbf{F}^k} W_k(F'; \mathbf{F}^k) d\mathbf{F}^k.$$

Explicitely we may write

$$\alpha(E', t') = \sum_k \sum_{t_1, t_2, \dots, t^k=1}^N \int_{\mathbf{E}^k} W_k(E', t'; \mathbf{E}^k, t^k) d\mathbf{E}^k.$$

We have therefore with help of (7)

$$\frac{\partial \varphi(F, x)}{\partial x} = -\alpha(F(x)) \varphi(F, x)$$

and

$$\varphi(F, x) = \exp \left\{ - \int_0^x \alpha(F(x')) dx' \right\}. \quad (8)$$

Thus

$$\Phi(F; S^1; x) = \Delta(F(x); S^1) \exp \left\{ - \int_0^x \alpha(F(x')) dx' \right\}. \quad (9)$$

In the particular cases $O(F) = 0$, where the loss of energy is only catastrophic, we have $F(x) = F$ and thus

$$\Phi(F; S^1; x) = \Delta(F, S_1) \exp \{ -\alpha(F) x \}.$$

The expression for $\Phi(F; S^1; x)$ is more complicated if we admit catastrophic collisions without production of secondaries; we shall deal with this problem presently.

§ 7. Considering catastrophic collisions without production of secondaries, we obtain a diffusion equation for the primary energy as follows. The probability that the first collision occurs in the interval $\xi, \xi + d\xi$ leading to a final energy (including type) in the interval $\mathbf{F}^1, \mathbf{F}^1 + d\mathbf{F}^1$ is given by

$$\varphi(F, \xi) W_1(F(\xi); \mathbf{F}^1) d\mathbf{F}^1 d\xi.$$

To get the probability of a state where the final energy is inside the interval S_1 (of type t_1) we have to add the probabilities for all those (exclusive) processes which lead to this specified final state. For this purpose we have to add the probabilities of processes where the first collision occurs in different intervals $d\xi$, further for each $d\xi$ the cases where the intermediate energy is in various intervals dF' and finally we have to add the probability for the transition to take place *without* collision. We have thus

$$\begin{aligned} \Phi(F; S^1; x) &= \\ &= \varphi(F, x) \Delta(F(x); S^1) + \int_0^x \int_{F'} \varphi(F, \xi) W_1(F(\xi), F') \Phi(F'; S^1; x - \xi) d\xi dF'. \end{aligned} \quad (10)$$

The integration over F' includes also summation into the N possible values of t' .

From the above equation $\Phi(F; S^1; x)$ can be determined by numerical integration. Indeed, first we note that $\Phi(F; S^1; 0) = \Delta(F; S^1)$. Further suppose that $\Phi(F; S^1; x')$ is already known numerically for the intervals $0 \leq E' \leq E$ for all values of t and $0 \leq x' \leq x$, then we can determine $\Phi(F'; S^1; x + h)$ from (10) with an error of the order of h^2 , provided we put under the integral approximately

$$\Phi(F'; S^1; x') \approx \Phi(F'; S^1; x) \text{ for } x + h \geq x' \geq x.$$

Thus using sufficiently small steps, we can determine Φ for all values of x and F .

The equation (10) can be rewritten into a somewhat more convenient form provided

$$\begin{aligned} O(F) = O(E, t_k) &= \underline{\beta} = \text{const.} \\ \underline{\beta} &= \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k. \end{aligned} \quad (11)$$

In the latter case we have

$$F(x) = F - \beta_F x,$$

where $F = E, t$ and β_F is the rate of continuous loss suffered by the particles of type t . Thus the above equation stands for N equations, according to the N possible values of t and thus of β_F .

Further

$$\varphi(F, \xi) = a(F - \beta_F x) / a(F),$$

where

$$a(F') = \exp \left\{ \frac{1}{\beta_{F'}} \int_c^{E'} \alpha(E'', t') dE'' \right\} \quad (c \text{ arbitrary}),$$

t' is the type of particle to which $F' = E', t'$ refers. Multiplying now (10) with $a(F)$, we have

$$\begin{aligned}
 a(F) \Phi(F; \mathbf{S}^1; x) &= a(F - \beta_F x) \Delta(F - \beta_F x; \mathbf{S}^1) + \\
 &+ \int_0^x \int_{F'} a(F - \beta_F \xi) W_1(F - \beta_F \xi, F') \Phi(F'; \mathbf{S}^1; x - \xi) d\xi dF'. \quad (12)
 \end{aligned}$$

We note the identities

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F} \right) A(F - \beta_F x) = 0$$

and

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F} \right) \int_0^x A(F - \beta_F \xi) B(x - \xi) d\xi = A(F) B(x),$$

where A and B are sufficiently well-behaved functions. Applying thus the operator $\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F}$ to both sides of (12) we have

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F} \right) a(F) \Phi(F; \mathbf{S}^1; x) = \int_{F'} a(F) W_1(F, F') \Phi(F'; \mathbf{S}^1; x) dF';$$

by definitions of $a(F)$ and $\alpha(F)$ we have

$$\beta_F \frac{\partial a(F)}{\partial F} = \alpha(F) a(F).$$

Thus dividing the above equation by $a(F)$ we find

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F} + \alpha(F) \right) \Phi(F; \mathbf{S}^1; x) = \int_{F'} W_1(F, F') \Phi(F'; \mathbf{S}^1; x) dF'. \quad (13)$$

Equation (13) is somewhat simpler than (10).

We note (as mentioned in a similar case before) that in case of N different types of particles (13) represents a system of N simultaneous equations. The equations are obtained separately by inserting for F its components E, t , with $t = 1, 2, \dots, N$ successively and simultaneously inserting for β_F its corresponding component.

In the following we shall need the probability density corresponding to $\Phi(F; \mathbf{S}^1; x)$ with respect to the final energy. We shall denote the latter $\Phi_{F'}(F, F', x)$ thus

$$\Phi_{F'}(F, F', x) dF'$$

is the probability to find at the depth x the primary in the interval $F', F' + dF'$. This density function may not always exist everywhere, as the sharp value

of the primary energy gives rise to a singularity throughout the cascade. However, the above density will always be used integrated over F' ; in such cases we can always make use of the following substitution

$$\int \Phi_{F'}(F, F', x) f(F') dF' = \int \Phi(F, F', x) \frac{\partial f(F')}{\partial F'} dF'.$$

b. k-particle distribution

§ 8. The two-particle distribution can be directly derived from the one-particle case as follows. Whenever a cascade ends with two particles, the primary has to travel a certain distance $\xi < x$ without production of secondaries, suffer a collision in the interval $\xi, \xi + d\xi$, where it gives rise to its first secondary, and both primary and secondary have to proceed without further catastrophic collision leading to secondary production. The probability for this to happen is

$$\Phi_{F'}(F, F', \xi) W_2(F'; \mathbf{F}^2) \Phi(\mathbf{F}_1; {}^0\mathbf{S}^1; x - \xi) \Phi(F_2; {}^1\mathbf{S}^2; x - \xi) d\xi dF' d\mathbf{F}^2,$$

where it is supposed that the collision reduces the primary to an energy inside the interval F_1, dF_1 , gives rise to a secondary in the interval F_2, dF_2 and the final cascade falls into the interval \mathbf{S}^2 . Adding the probabilities for the various — exclusive — processes which each lead to the same final state, we find

$$\begin{aligned} \Phi(F; \mathbf{S}^2; x) &= \\ &= \int_0^x \int_{F' \mathbf{F}^2} \Phi_{F'}(F, F', \xi) W_2(F'; \mathbf{F}^2) \Phi(F_1; {}^0\mathbf{S}^1; x - \xi) \Phi(F_2; {}^1\mathbf{S}^2; x - \xi) dF' d\mathbf{F}^2 d\xi. \end{aligned} \quad (14)$$

Inserting solutions of (10) for the expression $\Phi_{F'}(F, F', x)$ and $\Phi(F; \mathbf{S}^1; x)$, we obtain thus an explicite expression for $\Phi(F; \mathbf{S}^2; x)$.

§ 9. The recursion can be continued. In the simplest case, where each collision is supposed to lead to exactly one secondary only besides the primary; i. e. $W_k = 0$ for $k > 2$, we have the following recursion;

$$\begin{aligned} \Phi(F; \mathbf{S}^k; x) &= \\ &= \sum_{l=1}^{k-1} \int_0^x \int_{F' \mathbf{F}^l} \Phi_{F'}(F, F', \xi) W_2(F'; \mathbf{F}^2) \Phi(F_1; {}^0\mathbf{S}^l; x - \xi) \Phi(F_2; {}^l\mathbf{S}^k; x - \xi) dF' d\mathbf{F}^2 d\xi. \end{aligned} \quad (15)$$

We note that every cascade containing k particles can uniquely be brought into one of the $k - 1$ types occurring under the sum in (15); thus we have counted each possible type once and only once. Once the solution of (10) is known, (15) provides a full recursion and we can thus in principle write down explicite expressions for all Φ 's. Carrying out this procedure one finds that the

number of terms increases so rapidly with increasing value of k that these explicit expressions become quite useless. We note that the many terms in such explicit expressions correspond to the many types of possible families, which lead to a specified final distribution; this is illustrated by an example in Fig. 1.

§ 10. In complete analogy to the recursion (15) where we have considered only collisions leading to one secondary, we may write down the general recursion formula. We have thus

$$\begin{aligned} \Phi(F; S^k; x) &= \\ &= \sum_{\nu=2}^k \sum_{\substack{0=k_0 < k_1 < k_2 < \dots \\ \dots < k_{\nu-1} < k_{\nu}=k}} \int_0^x \int_{F'}^{F^{\nu}} \Phi_{F'}(F, F', \xi) W_{\nu}(F'; \mathbf{F}^{\nu}) \prod_{l=0}^{\nu-1} \Phi(F_l; {}^{k_l}S^{k_{l+1}}; x - \xi) \\ &\quad dF' d\mathbf{F}^{\nu} d\xi; \quad k \geq 2. \end{aligned} \quad (16)$$

If we want to include also the case $k = 1$, i. e. collisions without production of secondaries, then we can group the showers according to the first catastrophic collision in the interval $d\xi$, whether or not this collision gives rise to secondaries, thus we have

$$\begin{aligned} \Phi(F; S^k; x) &= \Delta(F; S^k) \varphi(F, x) + \\ &+ \sum_{\nu=1}^k \sum_{\substack{0=k_0 < k_1 < \dots \\ \dots < k_{\nu}=k}} \int_0^x \int_{F^{\nu}} \varphi(F, \xi) W_{\nu}(F(\xi); \mathbf{F}^{\nu}) \prod_{l=0}^{\nu-1} \Phi(F_{\nu}; {}^{k_l}S^{k_{l+1}}; x - \xi) d\mathbf{F}^{\nu} d\xi. \end{aligned} \quad (17)$$

In the latter expression we take

$$\Delta(F; S^k) = \begin{cases} 1 & \text{if } k = 1, E \text{ inside } S_1 \text{ and } t = t_1 \\ 0 & \text{if one or more of the above} \\ & \text{conditions are not satisfied.} \end{cases}$$

Just as in the case of the one-particle cascade, the integration into x can be eliminated, provided $O(F) = \beta_F$. As the result of a simple calculation we find

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F} + \alpha(F) \right) \Phi(F; S^k; x) &= \\ &= \sum_{\nu=1}^k \sum_{\substack{0=k_0 < k_1 < \dots \\ \dots < k_{\nu-1} < k_{\nu}=k}} \int_{F^{\nu}} W_{\nu}(F; \mathbf{F}^{\nu}) \prod_{l=0}^{\nu-1} \Phi(F_{\nu}; {}^{k_l}S^{k_{l+1}}; x) d\mathbf{F}^{\nu}. \end{aligned}$$

The latter equation represents again a system of N equations, this system can, at least in principle, be solved by step by step integration into x .

c. Distribution of unspecified number of particles

§ 11. We proceed to determine the probabilities that in each of the intervals S_1, S_2, \dots, S_k there should be a specified number of particles. In each interval S_l we consider only particles of type t_l . We thus consider the probability

$$\Psi(F; \mathbf{S}^k; \mathbf{p}; x), \quad (18)$$

where \mathbf{p} stands for the k non-negative integers

$$p_1, p_2, \dots, p_k.$$

Ψ is the probability that the primary of energy E type t has given rise to exactly p_l particles (of type t_l) in the energy interval S_l ; $l = 1, 2, \dots, k$. When dealing with the distribution (18), it is convenient to choose the intervals S_1, S_2, \dots to be non-overlapping and so that they together fill the whole of the accessible interval of energies. Thus the intervals should be so chosen that a particle of any type t_l and of any energy E_l should belong to one and only one of the intervals S_k .

So as to get the diffusion equations for the Ψ 's we have to express these quantities in terms of the Φ 's considered further above. For this purpose we consider all possible sets of intervals which can be built up of the fixed intervals

$$S_1, S_2, \dots, S_k.$$

Thus we consider a fixed vector \mathbf{S}^k and build out of its given components a new vector in the following way;

$$\mathbf{T}_{\underline{\alpha}} = (S_{\alpha_1}, S_{\alpha_2}, \dots, S_{\alpha_\mu}),$$

where each of the α_v 's can take up the values $1, 2, \dots, k$. For a fixed \mathbf{S}^k (containing exclusive intervals only), at a fixed depth x , every actual shower uniquely corresponds to one of the set of intervals $\mathbf{T}_{\underline{\alpha}}$. Indeed consider a shower which at the depth x contains μ particles, the first in the interval S_{α_1} , the second in the interval S_{α_2}, \dots , the last in the interval S_{α_μ} , then the whole of the shower can be said to be in the generalized interval $\mathbf{T}_{\underline{\alpha}}$ with $\underline{\alpha} = \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_\mu$.

The probability for a shower started by a primary F to be at the depth x in the interval $\mathbf{T}_{\underline{\alpha}}$ is $\Phi(F; \mathbf{T}_{\underline{\alpha}}; x)$. We introduce now a generating function

$$G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u}) = \sum_{\underline{\alpha}} u_{\underline{\alpha}} \Phi(F; \mathbf{T}_{\underline{\alpha}}; x), \quad (19)$$

where

$$\mathbf{u} = u_1, u_2, \dots, u_k$$

are k independent variables and

$$u_{\underline{\alpha}} = u_{\alpha_1} u_{\alpha_2} \dots u_{\alpha_\mu} \quad (20)$$

is a product built of these variables.

For a fixed vector $\underline{\alpha}$ we can collect in the product (20) all those u_{α_l} 's which are equal u_1 , then we can collect those which are equal to u_2 and so on. Thus we can always rearrange (20) to read

$$u_{\underline{\alpha}} = u_1^{p_1} u_2^{p_2} \dots u_k^{p_k} = \mathbf{u}^{\mathbf{p}},$$

thus in this way to every $\underline{\alpha}$ there corresponds a vector \mathbf{p} . Of course there are in general very many different $\underline{\alpha}$ -vectors corresponding to the same \mathbf{p} -vector. This correspondence has the following clear significance:

Each final state of a shower corresponds to one $\underline{\alpha}$ -vector, as already explained. All those different $\underline{\alpha}$ -states which belong to the same \mathbf{p} -vector have in common that the $\mathbf{T}_{\underline{\alpha}}$ interval vector has exactly p_1 S_1 -components each containing one particle of type t_1 , it has p_2 S_2 -components each containing one particle of type t_2 , ... and finally it has p_k S_k -components each containing one particle of type t_k . Thus all the states belonging to the same \mathbf{p} -vector have exactly p_1 particles of type t_1 in S_1 , p_2 particles of type t_2 in S_2 , ... finally p_k particles of type t_k in S_k . We see thus with help of (18)

$$\sum_{(\mathbf{p})} u_{\underline{\alpha}} \Phi(F; \mathbf{T}_{\underline{\alpha}}; x) = \mathbf{u}^{\mathbf{p}} \Psi(F; \mathbf{S}^k; \mathbf{p}; x), \quad (21)$$

where the sum has to be extended over all those $\underline{\alpha}$ -vectors which belong to the same \mathbf{p} -vector. The generating function defined in (19) can thus be expressed as

$$G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u}) = \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{u}^{\mathbf{p}} \Psi(F; \mathbf{S}^k; \mathbf{p}; x). \quad (22)$$

The summation has to be extended over all possible values of the vector \mathbf{p} i. e.

$$\sum_{(\mathbf{p})} = \sum_{p_1, p_2, \dots, p_k=0}^{\infty}.$$

With help of the generating function moments of the distribution can be derived in the usual way.

§ 12. The diffusion equation for the generating function can be derived from (17) immediately. Indeed, introduce in (17)

$$\mathbf{T}_{\underline{\alpha}} \text{ instead of } \mathbf{S}^k,$$

further introduce the vectors

$$\underline{\alpha}(l, m) = (\alpha_{l+1}, \alpha_{l+2}, \dots, \alpha_m), \quad l < m.$$

Then ${}^l S^m$ occurring in (17) can be replaced by $\mathbf{T}_{\underline{\alpha}(l, m)}$.

We multiply now equation (17) with $u_{\underline{\alpha}}$; if $\underline{\alpha}$ has μ components, we may write

$$u_{\underline{\alpha}} = u_{\underline{\alpha}(k_0, k_1)} u_{\underline{\alpha}(k_1, k_2)} \cdots u_{\underline{\alpha}(k_{\nu-1}, \mu)},$$

where the k_l 's are integers obeying

$$0 = k_0 < k_1 < k_2 < \dots < k_{\nu-1} < k_{\nu} = \mu$$

and the resulting equation can be written

$$u_{\underline{\alpha}} \Phi(F; \mathbf{T}_{\underline{\alpha}}; x) = u_{\underline{\alpha}} \varphi(F, x) \Delta(F(x); \mathbf{T}_{\underline{\alpha}}) + \sum_{\nu=1}^{\mu} \sum_{\substack{0=k_0 < k_1 < \dots < k_{\nu} = \mu}}^x \int_{\mathbf{F}^{\nu}} \varphi(F, \xi) W_{\nu}(F(\xi); \mathbf{F}^{\nu}) \prod_{l=0}^{\nu-1} u_{\underline{\alpha}(k_l, k_{l+1})} \Phi(F_{l+1}; \mathbf{T}_{\underline{\alpha}(k_l, k_{l+1})}; x - \xi) d\xi d\mathbf{F}^{\nu}. \quad (23)$$

We proceed now to sum (23) over all values of $\underline{\alpha}$, i. e. we apply the following summation

$$\sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{\mu}=1}^k$$

to both sides of (23).

We sum first the term before the integral thus

$$\varphi(F, x) \sum_{\underline{\alpha}} u_{\underline{\alpha}} \Delta(F(x); \mathbf{T}_{\underline{\alpha}}) = \varphi(F, x) \sum_{\alpha=1}^k u_{\alpha} \Delta(F(x), S_{\alpha});$$

since for $\mu > 1$ the Δ -function is zero by its definition the summation into μ disappears. The sum on the right hand side reduces to one term only, as there is one and only one $\underline{\alpha}$ for which $F(x)$ is inside S_{α} , we have

$$\varphi(F, x) \sum_{\underline{\alpha}} u_{\underline{\alpha}} \Delta(F(x); \mathbf{T}_{\underline{\alpha}}) = \varphi(F, x) u_{F(x)}.$$

For the sake of simplicity we write schematically for the second term of the right hand expression the following;

$$\sum_{\nu=1}^{\mu} \sum_{\substack{0=k_0 < k_1 < \dots < k_{\nu} = \mu}}^x \int_{\mathbf{F}^{\nu}} D(\nu) \prod_{\lambda=0}^{\nu-1} A(\sigma_{k_{\lambda+1}}, \dots, \sigma_{k_{\lambda+1}}, \nu, \lambda) d\mathbf{F}^{\nu} d\xi.$$

We interchange summations and integrations and thus our problem is reduced to evaluate the following sum:

$$B = \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{\mu}=1}^k \sum_{\nu=1}^{\mu} D(\nu) \sum_{\substack{0=k_0 < k_1 < \dots < k_{\nu} = \mu}} \prod_{\lambda=0}^{\nu-1} A(\sigma_{k_{\lambda+1}}, \dots, \sigma_{k_{\lambda+1}}, \nu, \lambda), \quad (24)$$

where

$$A(\alpha_{k_\lambda+1}, \dots, \alpha_{k_{\lambda+1}}, \nu, \lambda) = \mu_{\underline{\alpha}(k_\lambda, k_{\lambda+1})} \Phi(F_\lambda; \mathbf{T}_{\underline{\alpha}(k_\lambda, k_{\lambda+1})}; x - \xi; \mathbf{u})$$

and

$$D(\nu) = \varphi(F, \xi) W_\nu(F(\xi); \mathbf{F}^\nu). \tag{25}$$

To carry out the summation indicated in (24) we introduce as a first step new summation variables, namely

$$k_{\lambda+1} - k_\lambda = l_\lambda, \quad \lambda = 0, 1, \dots, \nu - 1;$$

thus

$$k_\lambda = \sum_{\lambda'=1}^{\lambda} l_{\lambda'}.$$

Separating the summations into ν and μ we may write

$$A = \sum_{\nu, \mu=1}^{\infty} C_{\nu\mu},$$

where

$$C_{\nu\mu} = \begin{cases} 0 & \text{if } \nu > \mu \\ D(\nu) \sum_{0=k_0 < k_1 < \dots < k_p = \mu} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_\mu=1}^k \prod_{\lambda=0}^{\nu-1} A(\alpha_{k_\lambda+1}, \dots, \alpha_{k_{\lambda+1}}, \nu, \lambda), & \text{if } \nu \leq \mu. \end{cases}$$

With help of the l 's the $C_{\nu\mu}$ for $\mu \leq \nu$ can be written as follows;

$$C_{\nu\mu} = D(\nu) \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_\mu=1}^k \sum_{l_1, l_2, \dots, l_p=1}^{l_1+l_2+\dots+l_p=\mu} \prod_{\lambda=0}^{\nu-1} A(\alpha_{k_\lambda+1}, \dots, \alpha_{k_\lambda+l_\lambda}, \nu, \lambda).$$

We interchange again the order of the summations in the last expression and get thus

$$C_{\nu\mu} = D(\nu) \sum_{l_1, l_2, \dots, l_p=1}^{l_1+l_2+\dots+l_p=\mu} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{k_1}=1}^k \sum_{\alpha_{k_1+1}, \dots, \alpha_{k_1+l_1}=1}^k \dots$$

$$\dots \sum_{\alpha_{k_{p-1}+1}, \dots, \alpha_\mu=1}^k \prod_{\lambda=0}^{\nu-1} A(\alpha_{k_\lambda+1}, \dots, \alpha_{k_\lambda+l_\lambda}, \nu, \lambda); \quad \mu \geq \nu,$$

each of the α summations above affect one of the factors A only, thus these

summations can be brought under the product sign. Further changing the notation of the suffixes we have

$$C_{\nu\mu} = D(\nu) \sum_{l_1+l_2+\dots+l_\nu=\mu}^{l_1+l_2+\dots+l_\nu=\mu} \prod_{\lambda=0}^{\nu-1} \left(\sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{l_\lambda}} A(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{l_\lambda}, \nu, \lambda) \right), \quad \mu \geq \nu.$$

Summing further over all values of μ , we find

$$\sum_{\mu=\nu}^{\infty} C_{\nu\mu} = D(\nu) \sum_{l_1, l_2, \dots, l_\nu=1}^{\infty} \prod_{\lambda=1}^{\nu} \left(\sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{l_\lambda}} A(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{l_\lambda}, \nu, \lambda) \right).$$

As before, each of the l summations affects only one of the factors under the product sign. Thus we may bring the summations under the product, and we have

$$\sum_{\mu=\nu}^{\infty} C_{\nu\mu} = D(\nu) \prod_{\lambda=1}^{\nu} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_l} A(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_l, \nu, \lambda) \right),$$

the double sum under the product is equivalent to a summation over all values of $\underline{\alpha}$, thus, summing finally over ν , we have

$$B = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\mu=\nu}^{\infty} C_{\nu\mu} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \prod_{\lambda=1}^{\nu} \left(\sum_{\underline{\alpha}} A(\underline{\alpha}, \nu, \lambda) \right);$$

inserting the values of A and D from (25) we find thus after integration over \mathbf{F}^ν and ξ the diffusion equation in terms of the generating function. We find thus

$$G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u}) = u_{F(x)} \varphi(F, x) + \int_0^x d\xi \sum_{\nu>0} \varphi(F, x - \xi) \int_{\mathbf{F}^\nu} W_\nu(F(x - \xi); \mathbf{F}^\nu) \prod_{l=1}^{\nu} G(F_l; \mathbf{S}^k; \xi; \mathbf{u}) d\mathbf{F}^\nu. \quad (26)$$

Equation (26) stands for N simultaneous equations corresponding to the N -type of particles considered: these equations are obtained by inserting successively for both \mathbf{u}_F and F their corresponding components, corresponding to the same type of particle. Equation (26) can be simplified in the same way as already shown for other forms of the diffusion equation, if we assume (11) and thus

$$F(x) = F - \beta_F x,$$

where β_F is the rate of continuous loss of the particle of the same types as F is taken to correspond to. So as to obtain the simplification we divide (26) by $\varphi(F, x)$ and apply the operator

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F}\right),$$

we get thus

$$\begin{aligned} \varphi(F, x) \left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F}\right) \left(\frac{G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u})}{\varphi(F, x)}\right) &= \\ &= \sum_{\nu > 0} \int_{\mathbf{F}^\nu} W_\nu(F; \mathbf{F}^\nu) \prod_{l=1}^{\nu} G(F_l; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u}) d\mathbf{F}^\nu + \\ &+ \varphi(F, x) \int_0^x \left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F}\right) \int_{\mathbf{F}^\nu} \left\{ \frac{\varphi(F, x - \xi)}{\varphi(F, x)} W_\nu(F - \beta_F(x - \xi); \mathbf{F}^\nu) \right\} \\ &\quad \cdot \prod_{l=1}^{\nu} G(F_l; \mathbf{S}^k; \xi; \mathbf{u}) d\xi d\mathbf{F}^\nu, \end{aligned}$$

since

$$\frac{\varphi(F, x - \xi)}{\varphi(F, x)} = \exp \left\{ \frac{1}{\beta_F} \int_{F - \beta_F x - \beta_F \xi}^{F - \beta_F x} \alpha(F') dF' \right\}.$$

We see that on the right hand side the integrand contains F and x only in the combination $F - \beta_F x$, thus the operator $\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F}$ annihilates the integrand. Note that

$$\varphi(F, x) \left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F}\right) \frac{1}{\varphi(F, x)} = - \left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F}\right) \ln \varphi(F, x) = \alpha(F),$$

therefore

$$\varphi(F, x) \left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F}\right) \left(\frac{G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u})}{\varphi(F, x)}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F} + \alpha(F)\right) G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u}).$$

We have finally instead of (26)

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \beta_F \frac{\partial}{\partial F} + \alpha(F)\right) G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u}) = \sum_{\nu > 0} \int_{\mathbf{F}^\nu} W_\nu(F; \mathbf{F}^\nu) \prod_{l=1}^{\nu} G(F_l; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u}) d\mathbf{F}^\nu. \quad (27)$$

Equation (27) is the generalization of the G -equation [6] I have given some time ago.¹

¹ In the original publication, in the equation corresponding to our equation (26) the term $u_{F(x)} \varphi(F, x)$ was omitted by mistake. This omission did not affect the results since only an equation corresponding to our equation (27) was made use of, the latter was given correctly.

Further generalizations

§ 13. In the actual derivation of the G -equation (26) no use was made of the fact that E is an energy. E and similarly F play simply the role of some parameters characterizing the primary. We can make use of this feature of the derivations and write down immediately equations for quantities other than energy. There is no difficulty e. g. to introduce instead of the energy of the particles the three components of their momentum, and thus to obtain equations governing angular distribution simultaneously with the energy distributions.

In the latter case a new feature of the equations is that a particle can in the course of successive collisions reverse its direction, therefore a primary can give rise to particles *behind* itself and therefore we have to integrate into ξ from $-\infty$ to $+\infty$ and not from 0 to x . The latter form is inconvenient and is not suitable to get the solution by means of step by step integration. This difficulty can be overcome by introducing as independent variable instead of the coordinate x , the time t . Then the integrations are to be taken always over the time interval 0 to t and the G -functions give the distribution of particles at the time t and not their distribution when crossing a certain y - z -plane. The coordinates of particles can be taken then as stochastic variables, and they may be included in the definitions of the intervals S_l . One might e. g. consider the particles at a time t which are at this instant between two planes $x = a$ and $x = b$.

In the present article we shall not treat this case but shall confine ourselves only to cases where the angular spread of particles is sufficiently small so that back scattering can be neglected in good approximation.

For the sake of completeness we write down explicitly G -equations which apply to lateral distribution, assuming small angular deviations only.

We write thus $A = \tan \vartheta$ where ϑ is the angle between the direction of the primary and the x -axis, further we write Z for the original displacement of the primary from the x -axis along the z -axis. Thus the state of the primary can now be expressed by a vector

$$\mathfrak{S} = F, A, Z. \quad (28)$$

Similarly we generalize the interval vector S^k so as to contain k such intervals that for each interval S_ν , $\nu = 1, 2, \dots, k$, not only energy and the type of particle should be fixed but also the interval should be fixed in which the spatial displacement of the particle should lie and another interval shall be fixed in which its angular displacement should lie. Thus suppose we have N types of particles, we divide the accessible energy interval into n sections, the possible displacements into m sections, the possible angular deviations into l sections, thus we deal with

$$k = N n m l$$

generalized intervals S_ν .

As an example we may have $k = 16$, with the intervals defined as follows:

$$\begin{aligned}
 N &= 2 && \text{proton or neutron} \\
 n &= 2 && \text{energy } \left\{ \begin{array}{l} \text{above} \\ \text{below} \end{array} \right\} Mc^2 \\
 m &= 2 && \text{linear displacement } \left\{ \begin{array}{l} \text{more} \\ \text{less} \end{array} \right\} \text{ than } 1 \text{ cm} \\
 l &= 2 && \text{angular deviation } \left\{ \begin{array}{l} \text{more} \\ \text{less} \end{array} \right\} \text{ than } 30^\circ.
 \end{aligned}$$

According to the above distinction every particle of a proton-neutron cascade can be uniquely classified to belong to one of 16 possible categories denoted with $S_1, S_2, \dots, S_{16} = S^{16}$.

The generating function with the generalized variables can thus be written

$$\begin{aligned}
 G(\mathfrak{F}, S^k; x; \mathbf{u}) \\
 = \sum \mathbf{u}^{\mathbf{p}} \Psi(\mathfrak{F}, S^k, \mathbf{p}; x), \quad \mathbf{p} = p_1, p_2, \dots, p_k,
 \end{aligned} \tag{29}$$

where $\Psi(\mathfrak{F}, S^k, \mathbf{p}; x)$ is the probability that a primary defined by \mathfrak{F} produces secondaries, so that at the depth x there should be exactly p_l particles in the interval S_l with $l = 1, 2, \dots, k$. Each interval specifies energy between certain limits, type of particle, displacement and angular displacement.

The G -equation for this generalized process can be derived exactly in the way as was done in the more specialized case; it is in fact mainly a question of notation to write down the more general equation.

§ 14. To get thus the new equations we have, like in the derivation of (26), to treat separately the cases where no catastrophic collisions occur. The probability density for the primary to have changed from a state \mathfrak{F} into one around \mathfrak{F}' without catastrophic collision, may be written

$$\Gamma\varphi(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}'; x).$$

This function can be determined in the usual way, as will be shown in § 16. The part of the generating function referring to no catastrophic collision can thus be written

$$g(\mathfrak{F}, S^k; x; \mathbf{u}) = \int_{\mathfrak{F}'} \varphi(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}'; x) u_{\mathfrak{F}} d\mathfrak{F}'. \tag{30}$$

For $x = 0$ we have

$$g(\mathfrak{F}, S^k; x = 0, \mathbf{u}) = u_{\mathfrak{F}}.$$

In particular for $\mathbf{u} \equiv 1$, we have $u_{\mathfrak{F}} \equiv 1$, and

$$g(\mathfrak{F}, S^k; x; 1) = \int_{\mathfrak{F}'} \varphi(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}'; x) d\mathfrak{F}' = \varphi(\mathfrak{F}; x), \quad (31)$$

where the last expression is the probability that no catastrophic collision has occurred along x , while an arbitrary change of \mathfrak{F} may have occurred. $u_{\mathfrak{F}}$ is a discontinuous variable, it is for every value of \mathfrak{F}' equal to a component u_l of u in such a manner that \mathfrak{F}' is inside the interval S_l .

The G -equation can thus be written if we exclude the possibility of scattering back of particles :

$$G(\mathfrak{F}, S^k; x; \mathbf{u}) = g(\mathfrak{F}, S^k; x; \mathbf{u}) + \int_0^x \int_{\mathfrak{F}'} \varphi(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}'; \xi) \sum_{\nu \geq 1} \int_{\mathfrak{F}^\nu} W_\nu(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}^\nu) \prod_{l=1}^{\nu} G(\mathfrak{F}_l, S^k; x - \xi; \mathbf{u}) d\xi d\mathfrak{F}' d\mathfrak{F}^\nu. \quad (32)$$

$W_\nu(\mathfrak{F}', \mathfrak{F}^\nu)$ is the probability density corresponding to collisions where a primary \mathfrak{F} gives rise to ν secondaries $\mathfrak{F}_1, \mathfrak{F}_2, \dots, \mathfrak{F}_\nu$. Secondaries as well as the primary are described by energy, type, displacement and angle.

Part II

§ 15. In part I we have given general methods for the determination of the generating functions describing a cascade. The G -equations (26) or (32) determine the G -functions uniquely, provided the "no-collision function" φ and the collision cross-sections are known. Indeed the G -equations determine both the values for $x = 0$ and also permit, at least in principle, to determine the G -function for all other x -values as a result of step by step integration. Although this step by step integration is possible in principle, it is practically not feasible in this general form, because of the large number of variables occurring in the G , and because the G -equations have such a form that the integration can only be carried out simultaneously for *all values of all variables*. The amount of work involved in such a numerical procedure is prohibitive.

In spite of this difficulty the G -equations are of considerable practical use. From the G -equations we can namely derive equations for many different moments of a distribution and the computation of such moments is by no means impracticable.

The equations for these moments as derived from the G -equations are mostly equivalent to equations which were derived by different authors separately, with help of special considerations. Our method has the advantage that it gives a general frame which includes most of the results obtained previously and derives them from one point of view only.

The no-collision distribution

§ 16. We give in the following the explicit expressions for $\varphi(\mathfrak{F}; \mathfrak{F}'; x)$, i. e. for the probability that a primary \mathfrak{F} along a path x suffers no catastrophic collision and is scattered in such a way that at the depth x it is in the vicinity of \mathfrak{F}' .

The diffusion equation may be written

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(\mathfrak{F}; \mathfrak{F}'; x)}{\partial x} = & - \left(\alpha(\mathfrak{F}') + \int_{\mathfrak{F}''} w(\mathfrak{F}', \mathfrak{F}'') d\mathfrak{F}'' \right) \varphi(\mathfrak{F}; \mathfrak{F}'; x) + \\ & + \int_{\mathfrak{F}''} w(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') \varphi(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}; x) d\mathfrak{F}'', \end{aligned} \quad (33)$$

where

$$w(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') dx$$

is the probability of a non-catastrophic change $\mathfrak{F}'' \rightarrow \mathfrak{F}'$ along dx . We suppose that this change has only an appreciable probability provided it is small. We can write equation (33) in another form, namely:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(\mathfrak{F}; \mathfrak{F}'; x)}{\partial x} = & - \alpha(\mathfrak{F}') \varphi(\mathfrak{F}; \mathfrak{F}'; x) + \\ & + \int_{\mathfrak{F}''} \left\{ w(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') \varphi(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}; x) - w(\mathfrak{F}', \mathfrak{F}'') \varphi(\mathfrak{F}; \mathfrak{F}'; x) \right\} d\mathfrak{F}''. \end{aligned} \quad (34)$$

As w is only important for $\mathfrak{F}'' \sim \mathfrak{F}'$, we can develop φ into powers of $\mathfrak{F}'' - \mathfrak{F}'$ and get thus for the integral

$$\begin{aligned} \int_{\mathfrak{F}''} = & \frac{\partial \varphi}{\partial F'} \int (F' - F'') w(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') d\mathfrak{F}'' + \\ & + \frac{\partial \varphi}{\partial Z} \int (Z' - Z'') w(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') d\mathfrak{F}'' + \\ & + \frac{\partial \varphi}{\partial A} \int (A' - A'') w(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') d\mathfrak{F}'' + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial A^2} \int (A' - A'')^2 w(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') d\mathfrak{F}'' + \\ & + \text{higher terms.} \end{aligned}$$

If we take w to be symmetric with respect to A' and A'' , then the factor of $\frac{\partial \varphi}{\partial A}$ is zero: thus the dependence of φ on A is governed by the second moment. The other integrals can be worked out from their physical significance. The factor of $\frac{\partial \varphi}{\partial F'}$ is the rate of continuous energy loss, thus equal to $-O(F')$

(we neglect the fact that $-O(F)$ is the rate of energy loss in the *direction of motion* of the particle, and therefore the loss along dx is $-O(F)dx/\cos \vartheta$ and not simply $-O(F) dx$). The factor of $\frac{\partial \varphi}{\partial Z}$ is simply A , since the average displacement dZ along dx , if the initial direction was A , is $A dx$. The factor of $\frac{\partial \varphi}{\partial A}$ is zero on account of symmetry (we consider only small angles where $\vartheta \sim \tan \vartheta = A$). Finally the factor of $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial A^2}$ is the rate of mean square angular scattering, this is a function of energy, and is known from the theory of scattering. Thus we have for our equation :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\alpha(F') - A' \frac{\partial \varphi}{\partial Z'} + O(F') \frac{\partial \varphi}{\partial F'} + \frac{1}{2} \sigma^2(F') \frac{\partial^2 \varphi}{\partial A'^2}. \quad (35)$$

We have written in all cross-sections F' instead of \mathfrak{F}' ; this amounts to neglecting a factor $1/\cos \vartheta$; and thus the use of F' involves again the assumption of small angles of scattering only.

§ 17. We proceed to solve equ. (35). From the latter equation terms due to catastrophic collision and those expressing continuous energy loss can be separated. Indeed writing

$$\varphi(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}' ; x) = \varphi_0(F, x) \psi(A, Z ; A', Z' ; x) \delta(F(x) - F'),$$

where $\varphi(F, x)$ is the function given in equ. (8), the δ -function describes the continuous change of energy (we have neglected straggling of energy loss by neglecting terms containing higher derivatives into F). We find for ψ

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -A' \frac{\partial \psi}{\partial Z'} + \frac{1}{2} \sigma^2(x) \frac{\partial^2 \psi}{\partial A'^2}, \quad (36)$$

where we wrote $\sigma(x)$ instead of $\sigma(F(x))$. The normalized solution of (36) corresponding to an initial direction A and an initial displacement Z is obtained as

$$\psi(A, Z ; A', Z' ; x) = \psi_0(A'', Z'', x) \quad (37)$$

with

$$\left. \begin{aligned} A'' &= A' - A, \\ Z'' &= Z' - A - xZ. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

A'' is the change of direction of the particle and Z'' is the displacement of the particle with respect to its initial tangent: both quantities are independent of the system of coordinates. The explicit expression for ψ_0 is thus

$$\left. \begin{aligned} \psi_0(A'', Z'', x) &= \frac{1}{4\pi \sqrt{\Delta}} \exp \left\{ -\frac{\alpha_1 A''^2 - 2\alpha_2 A'' Z'' + \alpha_3 Z''^2}{4\Delta} \right\}; \\ \Delta &= \alpha_1 \alpha_3 - \alpha_2^2, \\ \alpha_k &= \frac{1}{2} \int_0^x (x - x')^{3-k} \sigma^2(x') dx', \quad k = 1, 2, 3. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

In particular for $\sigma^2(x) = \text{const.} = \sigma^2$ we have

$$\alpha_1 = \frac{\sigma^2}{6} x^3, \quad \alpha_2 = \frac{\sigma^2}{4} x^2, \quad \alpha_3 = \frac{\sigma^2}{2} x, \quad \Delta = \frac{\sigma^2}{48} x^4; \quad (40)$$

thus

$$\psi_0(A'', Z'', x) = \frac{\sqrt{3}}{\pi J^2 x^2} \exp \left\{ -\frac{2}{\sigma^2} \left(\frac{A''^2}{x} - \frac{3A''Z''}{x^2} + \frac{3Z''^2}{x^3} \right) \right\}. \quad (41)$$

(41) was given by Fermi (quoted from Rossi and Greisen).

For later application we write down the Laplace transform of ψ_0 with respect to A'' and Z'' , namely

$$\begin{aligned} L_{\mu\nu} \{ \psi_0(x) \} &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\mu A'' - \nu Z'') \psi_0(A'', Z'', x) dA'' dZ'' \\ &= \exp \{ \alpha_3 \mu^2 + 2\sigma_2 \mu\nu + \alpha_1 \nu^2 \}. \end{aligned} \quad (42)$$

Summarizing we find that in the approximation of small angles the non-collision function can be written

$$\varphi(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}' ; x) = \varphi(F, x) \delta(F(x) - F') \psi_0(A' - A, Z' - Z - Ax, x). \quad (43)$$

The explicit expression for $\varphi(F, x)$ is given in equ. (8), that for ψ_0 in equ. (39).

§ 18. We shall see later that the G -equations are suitable for determining the Laplace transform of G (or of its derivatives) with respect to the displacement of the *primary*. What is physically interesting is not so much the transform with respect to the parameters of the primary but the transform with respect to those of the secondaries. Fortunately there is a simple connection between the two, and we shall derive this connection presently.

Denote (see equ. (46) of § 19)

$$\mathfrak{S}_1(A, Z ; A', Z' ; x) dA' dZ'$$

the average number of particles (specified arbitrarily as to energy and type) at the depth x arising from a primary with initial direction A and initial displacement Z . For sufficiently small values of A , Z and A' , Z' we expect in good approximation that the average \mathfrak{S}_1 should depend only on the quantities A'' and Z'' given in (38). Thus we can write

$$\mathfrak{S}_1(A, Z ; A', Z' ; x) = \mathfrak{S}_0(A'', Z'', x).$$

We denote the Laplace transform of \mathfrak{S}_0 by

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\mu A'' - \nu Z'') \mathfrak{S}_0(A'', Z'', x) dA'' dZ'' = L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_0(x) \}.$$

Similarly we denote the Laplace transform of \mathfrak{S}_1 with respect to A, Z or alternatively with respect to A', Z' by

$$L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_1(A', Z', x) \} \quad \text{and} \quad L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_1(A, Z, x) \}.$$

The variables which *remain* after the transformation are shown inside the bracket. Working out these Laplace transforms remembering that

$$L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_0(x) \} = L_{-\mu, -\nu} \{ \mathfrak{S}_0(x) \},$$

we find

$$L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}(A, Z, x) \} = \exp(-(\mu + \nu x) A - \nu Z) L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_0(x) \}, \quad (44)$$

$$L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}(A', Z', x) \} = \exp(-(\mu + \nu x) A' - \nu Z') L_{\mu + \nu x, \nu} \{ \mathfrak{S}_0(x) \}.$$

Thus we have

$$L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_1(A, Z, x) \}_{A=Z=0} = L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \mathfrak{S}_1(A', Z', x) \}_{A'=Z'=0}.$$

The left hand expression is the generating function of the moments of the secondary distribution, while the right hand expression is the function which is obtained from the Laplace transform of the G -equation.

The physically interesting moments are thus obtained from those which can be obtained conveniently from the G -equation in the following way;

$$\begin{aligned} \langle A'^k \rangle &= \frac{\partial^k}{\partial \mu^k} L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_1(A, Z, x) \}_{A=Z=0, \mu=\nu=0} = \\ &= \frac{\partial^k}{\partial \mu^k} L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \mathfrak{S}_1(A' = 0, Z' = 0, x) \}_{\mu=\nu=0} = \langle A^k \rangle, \end{aligned} \quad (45a)$$

while for the moments of Z and Z'

$$\begin{aligned} \langle Z'^k \rangle &= \frac{\partial^k}{\partial \nu^k} L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}(A, Z, x) \}_{A=Z=0, \mu=\nu=0} = \\ &= \frac{\partial^k}{\partial \nu^k} L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \mathfrak{S}(A' = 0, Z' = 0, x) \}_{\mu=\nu=0} = \sum_{l=0}^k \binom{k}{l} \langle A^l Z^{k-l} \rangle (-x)^l. \end{aligned} \quad (45b)$$

Similarly

$$\langle A'^k Z'^m \rangle = \sum_{l=0}^k \binom{m}{l} \langle A^{k+l} Z^{m-l} \rangle (-x)^l.$$

Thus we see that the moments with respect to the secondaries can be derived from those with respect to the primary. In particular, we get e. g. for the average square spread

$$\langle Z'^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle - 2x \langle AZ \rangle + x^2 \langle A^2 \rangle.$$

Similarly we get for the correlation between A' and Z'

$$\langle A'Z' \rangle = -2x \langle AZ \rangle ;$$

similar expressions are valid for the higher moments.

It may look surprising at first sight that the actual spread $\langle Z'^2 \rangle$ is larger than $\langle Z^2 \rangle$ the "spread of the primary". This is however clearly the case for the following reason. Consider a particle which is scattered through an angle a and displaced by an amount z away from its initial tangent. For such a particle we have (in the approximation of small angles)

$$A - A' = a, \quad Z + Ax - Z' = z.$$

We can displace the track of the particle as a whole in space and in particular we may consider it in the following special orientations.

1. We shift the initial tangent into the x -axis, we thus have

$$A = Z = 0; \quad A' = -a, \quad Z' = -z.$$

2. We may shift the final tangent of the track into the x -axis, we have then

$$A = a, \quad Z = z - ax; \quad A' = 0, \quad Z' = 0.$$

The probability for a particle starting along the track to follow it along the whole length depends only on the shape of the track, but is independent of its orientation.

We see thus from the first case

$$\langle A'^2 \rangle = \langle a^2 \rangle, \quad \langle Z'^2 \rangle = \langle z^2 \rangle,$$

while from the second case we see

$$\begin{aligned} \langle A^2 \rangle &= \langle a^2 \rangle = \langle A'^2 \rangle, \\ \langle Z^2 \rangle &= \langle (z - ax)^2 \rangle = \langle z^2 \rangle - 2x \langle az \rangle + x^2 \langle a^2 \rangle \\ &= \langle Z'^2 \rangle - 2x \langle A'Z' \rangle + x^2 \langle A'^2 \rangle \leq \langle Z'^2 \rangle. \end{aligned}$$

The above equation is equivalent to equ. (45a,b), except that we have derived it here only for the scattering of a single particle.

1. First moments with respect to u

§ 19. Differentiating the G -function into u we can get various moments of the distributions. In particular we have

$$\left(\frac{\partial}{\partial u_l} G(\mathfrak{F}, S^k; x; \mathbf{u}) \right)_{\mathbf{u}=1} = \mathfrak{C}_1(\mathfrak{F}; S_l, x) \quad (46)$$

as the expression representing the average number of particles at the depth x inside the interval S_l . For simplicity we shall drop the variable S_l where not essential and write simply $\mathfrak{S}_1(\mathfrak{F};x)$.

The diffusion equation determining $\mathfrak{S}_1(\mathfrak{F};x)$ can be obtained from (32) by differentiation: we get thus

$$\mathfrak{S}_1(\mathfrak{F};x) = a(\mathfrak{F};x) + \int_0^x \int_{\mathfrak{F}'} b(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}'; \xi) \mathfrak{S}_1(\mathfrak{F}'; x - \xi) d\xi d\mathfrak{F}' \quad (47)$$

with

$$a(\mathfrak{F};x) = \int_{\mathfrak{F}'} \varphi(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}'; x) \Delta(\mathfrak{F}'; S_l) d\mathfrak{F}' \quad (48)$$

and

$$b(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}'; x) = \int_{\mathfrak{F}''} \varphi(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}''; x) W^{(1)}(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') d\mathfrak{F}'' \quad (49)$$

with

$$W^{(1)}(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') = W_1(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') + \sum_{\nu > 1} \nu \int_{\mathfrak{F}^{\nu-1}} W_\nu(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}', \mathfrak{F}^{\nu-1}) d\mathfrak{F}^{\nu-1}. \quad (50)$$

$W^{(1)}$ is the probability density for a collision where at least one secondary (possibly the primary) around \mathfrak{F}' emerges.

Equation (47) governs the change of the average number of particles in an arbitrarily defined interval S_l as function of x . The coefficients a and b can be derived from the collision probabilities and the non-collision function φ .

§ 20. To derive formulae which can be used for numerical computation we have to separate the dependence of \mathfrak{S}_1 on the components E, t, A, Z of \mathfrak{F} . In the non-collision function as given in (43) the dependence on A and Z appears already separated from that on E (both factors depend explicitly on x and t).

The collision cross-section $W^{(1)}(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}')$ depends apart from F and F' on the difference $A - A'$. Further, as no sudden change of Z can arise as the effect of a catastrophic collision, we may write in general for the form of the cross-section

$$W^{(1)}(\mathfrak{F}, \mathfrak{F}') = W^{(1)}(F, F', A - A') \delta(Z - Z'). \quad (51)$$

The Laplace transform of $W^{(1)}$ with respect to the parameters A and Z of the primary can be written

$$L_{\mu\nu} \{ W^{(1)}(F; \mathfrak{F}') \} = L_\mu \{ W^{(1)}(F, F') \} \exp(-\mu A' - \nu Z'), \quad (52)$$

where we have written

$$L_\mu \{ W^{(1)}(F, F') \} = \int_{-\infty}^{+\infty} W^{(1)}(F, F', A'') \exp(-\mu A'') dA''. \quad (53)$$

In particular we may use the notation

$$L_0 \{ W^{(1)}(F, F') \} = W^{(1)}(F, F'). \quad (54)$$

The latter is the collision cross-section, averaged over all angles of emission.

§ 21. So as to separate the dependence on the variables A and Z we take the Laplace transform (47) with respect to A and Z . Thus interchanging suitably the order of integrations, we consider the following equation

$$L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_1(F, x) \} = L_{\mu\nu} \{ a(F, x) \} + \int_0^x d\xi \int_{\mathfrak{F}''} L_{\mu\nu} \{ b(F; \mathfrak{F}'; \xi) \mathfrak{S}_1(\mathfrak{F}'; x - \xi) \} d\mathfrak{F}', \quad (55)$$

where we have used for the Laplace transform as before the notation

$$L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_1(F, x) \} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\mu A - \nu Z) \mathfrak{S}_1(\mathfrak{F}; x) dA dZ \quad (56)$$

and similar notation for other functions. The essential of this notation is that we write after the L the transformation parameters of all the transformed variables and write down inside the bracket all the variables which have not been transformed.

It is an essential feature of our procedure that we take Laplace transforms with respect to the parameters of the primary, and keep S_l fixed. This procedure leads to mathematically simpler expressions than transformations with respect to final values.

The Laplace transform of a can be evaluated as follows; applying the transformation on both sides of (48) we have with help of (43) and (44)

$$L_{\mu\nu} \{ a(\mathfrak{F}; x) \} = \varphi(F, x) \int_{\mathfrak{F}'} \delta(F(x) - F') L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \psi_0(x) \} \exp \{ -(\mu - \nu x) A' - \nu Z' \} \Delta(\mathfrak{F}'; S_l) d\mathfrak{F}'.$$

The integration into F amounts to replacing F' by $F(x)$; the integrations into A' and Z' lead to the Laplace transform of the discontinuous function Δ .

Thus we have

$$L_{\mu\nu} \{ a(\mathfrak{F}, x) \} = \varphi(F(x) L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \psi_0(x) \} \cdot L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \Delta(F(x), S_l) \}.$$

We assume now that the interval S_l is very narrow with respect to the variables A' and Z' . Thus we specialize the interval S_l so that it should contain only values $|A'| \leq 1/2 \Delta A$ and $|Z'| \leq 1/2 \Delta Z$, i. e. only directions nearly parallel to the x -axis and particles moving nearly along the x -axis. Thus, provided we neglect higher order terms of ΔA and ΔZ , we find

$$L_{\mu\nu} \{ \Delta(F(x), S_l) \} = \Delta(F(x), S_l) \Delta A \Delta Z,$$

and the complete expression for the transform is

$$L_{\mu\nu} \{ a(F, x) \} = \varphi(F, x) L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \psi_0(x) \} \Delta(F(x), S_t) \Delta A \Delta Z. \quad (57)$$

The second term of (55) can be worked out similarly.

Applying a transformation $L_{\mu\nu}$ with respect to A and Z to (49), we find with help of (43)

$$\begin{aligned} L_{\mu\nu} \{ b(F; \mathfrak{F}'; x) \} &= \int_{\mathfrak{F}''} L_{\mu\nu} \{ \varphi(F; \mathfrak{F}''; x) \} W^{(1)}(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') d\mathfrak{F}'' = \\ &= \varphi(F, x) L_{\mu-\nu x} \{ \psi_0(x) \} \int_{\mathfrak{F}''} \delta(F(x) - F'') \exp \{ -(\mu - \nu x) A'' - \nu Z'' \} \cdot \\ &\quad \cdot W^{(1)}(\mathfrak{F}'', \mathfrak{F}') d\mathfrak{F}'' . \end{aligned}$$

With help of (52) we get further

$$\begin{aligned} L_{\mu\nu} \{ b(F'; \mathfrak{F}'; x) \} &= \\ &= \varphi(F, x) L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \psi_0(x) \} \cdot L_{\mu-\nu x} \{ W^{(1)}(F(x), F') \} \exp \{ -(\mu - \nu x) A' - \nu Z' \} \end{aligned}$$

Introducing the latter expression into (53) we obtain with help of (57) for the transformed equation :

$$\begin{aligned} L_{\mu\nu} \{ \mathfrak{S}_1(F, x) \} &= \varphi(F, x) L_{\mu+\nu x, \nu} \{ \psi_0(x) \} \Delta(F(x), S_t) \Delta A \Delta Z + \\ &+ \int_0^x d\xi \int_{F'} \varphi(F, \xi) L_{\mu+\nu\xi, \nu} \{ \psi_0(\xi) \} L_{\mu+\nu\xi} \{ W^{(1)}(F(\xi), F') \} \cdot \\ &\quad \cdot L_{\mu+\nu\xi, \nu} \{ \mathfrak{S}_1(F', x - \xi) dF' \} . \quad (58) \end{aligned}$$

The coefficients in the above equation can be expressed in terms of the collision cross-sections, thus this equation is suitable to determine the Laplace transform of \mathfrak{S}_1 by means of step by step integration into x .

To derive from (58) well known formulae we divide the equation by $\Delta A \Delta Z$ and introduce

$$\mathfrak{S}_1(\mathfrak{F}; x) / \Delta A \Delta Z = \mathfrak{s}_1(F, x).$$

The latter function expresses the density of particles around $A' = Z' = 0$, caused by primaries incident in directions A and with displacement Z .

The diffusion equation for the average number of particles can be written, if we replace μ by $\mu - \nu x$

$$\begin{aligned} L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \mathfrak{s}_1(F, x) \} &= \varphi(F, x) L_{\mu\nu} \{ \psi_0(x) \} \Delta(F(x), S_t) + \\ &+ \int_0^x d\xi \int_{F'} \varphi(F, \xi) L_{\mu-\nu(x-\xi), \nu} \{ \psi_0(\xi) \} L_{\mu-\nu(x-\xi)} \{ W^{(1)}(F(\xi), F') \} \cdot \\ &\quad \cdot L_{\mu-\nu(x-\xi)} \{ \mathfrak{s}_1(F', x - \xi) \} dF' . \quad (59) \end{aligned}$$

§ 22. We deduce from the above equation a few well known formulae.
1. We put $\mu = \nu = 0$ and write

$$L_{00} \{ \bar{s}_1(F, x) \} = \bar{s}_1(F, x);$$

since $L_{00} \{ \psi_0(x) \} = 1$ we find

$$\bar{s}_1(F, x) = \varphi(F, x) \Delta(F(x), S_l) + \int_0^x \varphi(F, \xi) d\xi \int_{F'} W^{(1)}(F(\xi), F') \bar{s}_1(F', x - \xi) dF'. \quad (60)$$

The above equation could have been derived directly from the G -equation (26). Equation (60) depends only on two variables F and x and can be integrated numerically. In the literature the following cases which are included in (60) are treated in greater detail:

No continuous loss, e. g. $F(x) = F$.

Total collision cross-section independent of energy. Thus

$$W^{(1)}(F, F') = \frac{1}{F} W^{(1)}\left(\frac{F'}{F}\right) = \frac{1}{E} W^{(1)}\left(\frac{E'}{E}, t, t'\right);$$

in the latter case

$$\varphi(F, x) = \exp\{-\alpha(t)x\}$$

and

$$\Delta(F(x), S_l) = \begin{cases} 1, & \text{if the primary is inside } S_l \\ 0, & \text{if the primary is outside } S_l. \end{cases}$$

Multiplying (60) with $\exp(\alpha(t)x)$, differentiating into x and multiplying after differentiation by $\exp(-\alpha(t)x)$, we find thus

$$\frac{\partial \bar{s}_1(E, t, x)}{\partial x} = -\alpha(t) \bar{s}_1(E, t, x) + \sum_{t'=1}^N \int W^{(1)}\left(\frac{E'}{E}, t', t\right) \bar{s}_1(E', t', x) dE'. \quad (61)$$

The above equation represents a system of N simultaneous equations which we obtain putting $t = 1, 2, \dots, N$. We get a further simplification by applying a Mellin transform with respect to E .

We write¹

$$M_s \{ \bar{s}_1(t, x) \} = \int_0^\infty E^{s-1} \bar{s}_1(E, t, x) dE,$$

and introduce

$$\int_0^\infty \varepsilon^{-s} W(\varepsilon, t', t) d\varepsilon = a(s, t', t).$$

¹As we use the Mellin transform with respect to the *primary* energy, the transform exists for negative values of s . In the usual treatment the transform is taken with respect to the final energies, and positive values of s are considered.

Thus

$$\int_0^\infty E^{s-2} W^{(1)}\left(\frac{E'}{E}, t', t\right) dE = E'^{s-1} a(s, t', t).$$

Thus the Mellin transform of (61) can be written

$$\frac{\partial}{\partial x} M_s \{ \tilde{s}_1(t, x) \} = \sum_{t'=1}^N (-\alpha(t) \delta_{tt'} + a(s, t', t)) M_s \{ \tilde{s}_1(t', x) \}.$$

In particular we write down two cases.

The nucleon cascade. Neglecting the difference between neutrons and protons we have only one kind of particle ; we can thus drop all the t 's and have

$$\frac{\partial}{\partial x} M_s \{ \tilde{s}_1(x) \} = (-a + a(s)) M_s \{ \tilde{s}_1(x) \}, \tag{62}$$

where we have written for simplicity

$$a(s) \text{ instead of } a(s, 1, 1).$$

From (62) we get (note $\alpha = a(0)$).

$$M_s \{ \tilde{s}_1(x) \} = M_s \{ \tilde{s}_1(0) \} \exp \{ (a(s) - a(0)) x \}.$$

Supposing now that the interval S_1 contains the particles with energy exceeding unity. Then

$$\tilde{s}_1(E, 0) = \begin{cases} 1 & \text{for } E > 1 \\ 0 & \text{for } E \leq 1 \end{cases}$$

and

$$M_s \{ \tilde{s}_1(0) \} = \frac{1}{s} .$$

$$\tilde{s}_1(E, x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{s_0 - i\infty}^{s_0 + i\infty} \frac{E^{-s}}{s} \exp \{ (a(s) - a(0)) x \} ds. \tag{63}$$

Taking the inverse Mellin transform of (63) we get thus

$$\tilde{s}_1(E, x) = \frac{s}{2\pi i} \int_{s_0 - i\infty}^{s_0 + i\infty} \frac{E^{-s}}{s} \exp \{ (a(s) - a(0)) x \} ds. \tag{64}$$

The latter integral can be evaluated approximately by the saddle point method. We find thus the well known approximate parameter representation :

$$\left. \begin{aligned} \tilde{s}_1(E, x) &= \frac{\exp \{ (a(s) - a(0)) x \}}{E^s \sqrt{-2\pi \left(\frac{1}{s^2} + a''(s) \right)}} \\ & \\ & \text{with} \\ & x = \frac{a'(s) - \frac{1}{s}}{\ln E} . \end{aligned} \right\} \tag{65}$$

Similar expressions are obtained for the electron-photon cascade using asymptotic cross-sections and neglecting ionization loss. Let us denote with $t = 1$ an electron, and with $t = 2$ a photon. We have then to insert for $W_\nu(E, t; E_1, t_1, \dots, E_\nu, t_\nu)$ the following values :

Electron gives rise to a photon :

$$W_2(E, 1; E_1, 1, E_2, 2) = W_2(E, 1; E_2, 2, E_1, 1) =$$

$\frac{1}{2}$ cross-section for the emission of a photon of energy E_2 by an electron of energy E , so that the electron energy is reduced to E_1 .

Photon gives rise to electron pair :

$$W_2(E, 2; E_1, 1, E_2, 1) =$$

$\frac{1}{2}$ cross-section of production of a pair by a photon of energy E , where one electron receives an energy E_1 and the other electron an energy E_2 .

We have thus according to (50)

$$W^{(1)}(E, t; E', t') = \begin{cases} W^{(1)}(E, 1; E', 1) = 2 \int W_2(E, 1; E', 1, E_2, 2) dE_2 & \text{for } t = 1, t' = 1. \\ W^{(1)}(E, 1; E', 2) = 2 \int W_2(E, 1; E_1, 1, E', 2) dE_1 & \text{for } t = 1, t' = 2. \\ W^{(1)}(E, 2; E', 1) = 2 \int W_2(E, 2; E', 1, E_2, 1) dE_2 & \text{for } t = 2, t' = 1. \\ W^{(1)}(E, 2; E', 2) = 0 & \text{for } t = 2, t' = 2. \end{cases} \quad (66')$$

The cross-section for $t = t' = 2$ is zero, since no process where a photon gives rise to another photon occurs.

Inserting into (66) the known cross-sections we get the well known representation of the average number of particles in electron-photon cascades in the so-called „approximation A ”.

Lateral spread

§ 23. a) Angular spread. Next we consider average spread. On account of the symmetry of scattering angles the first derivatives of $L_{\mu\nu}\{\psi_0(x)\}$ and also of $L_{\mu\nu}\{W^{(1)}(F, F')\}$ are zero for $\mu = \nu = 0$. Therefore differentiating (53) with respect to μ or ν inserting afterwards $\mu = \nu = 0$ we get

$$\mathfrak{A}_1(F, x) = \mathfrak{B}_1(F, x) = 0,$$

where

$$\mathfrak{A}_k(F, x) = \left(\frac{\partial^k}{\partial \mu^k} L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \mathfrak{S}_1(F, x) \} \right)_{\mu=\nu=0},$$

$$\mathfrak{B}_k(F, x) = \left(\frac{\partial^k}{\partial \nu^k} L_{\mu-\nu x, \nu} \{ \mathfrak{S}_1(F, x) \} \right)_{\mu=\nu=0}.$$

We get interesting equations for the second derivatives. We have thus with help of (42) (we write $\alpha_3(x,t)$ instead of α_3)

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_2(F,x) &= \varphi(F,x) \alpha_3(x,t) \Delta(F(x),S_t) + \\ &+ \int_0^x d\xi \int_{F'} \varphi(F,\xi) \{ [\alpha_3(\xi,t) W^{(1)}(F(\xi),F') + A^{(1)}(F(\xi),F')] \cdot \mathfrak{S}_1(F',x-\xi) + \\ &+ W^{(1)}(F(\xi),F') \mathfrak{A}_2(F',x-\xi) \} dF', \end{aligned} \quad (67)$$

where

$$A^{(1)}(F,F') = \left(\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} L_\mu \{ W^{(1)}(F,F') \} \right)_{\mu=0}$$

is the mean square angular spread in a catastrophic collision. Equation (67) is the diffusion equation governing the mean square angular spread in general. We proceed to specialize, and consider the special solution of (67) under the following restrictions :

1. The angles of emission are negligible, i. e.

$$A^{(1)}(F,F') = 0. \quad ^1$$

2. No continuous loss, i. e. $F(x) = F$.
3. The scattering cross-section is such that

$$\alpha_3(x,t) = \frac{\sigma_F^2}{E^2} x, \quad (\text{see equ. (40)}).$$

Under those specialized conditions we can write

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_2(F,x) &= \frac{\sigma_F^2 \exp(-\alpha(t)x)}{E^2} \mathfrak{S}_1(F,0) + \\ &+ \sigma_F^2 \int_0^x \int_{F'} \exp\{-\alpha(t)(x-\xi)\} \frac{(x-\xi)}{E^2} W^{(1)}(F,F') \mathfrak{S}_1(F',\xi) dF' + \\ &+ \int_0^x \int_{F'} \exp\{-\alpha(t)(x-\xi)\} W^{(1)}(F,F') \mathfrak{A}_2(F',\xi) dF' d\xi. \end{aligned}$$

The latter equation can be multiplied by $\exp(\alpha(t)x)$, differentiated and multi-

¹This approximation is taken as a rule in case of electron-photon cascades. Recently Messel and Green [10] have treated the angular spread of nucleon cascades based on the angles of emission.

plied by $\exp(-\alpha(t)x)$, we thus get

$$\frac{\partial \mathfrak{U}_2(F, x)}{\partial x} = -\alpha(t) \mathfrak{U}_2(F, x) + \int_{F'} W^{(1)}(F, F') \mathfrak{U}_2(F', x) dF' + \\ + \frac{\sigma_F^2}{E^2} \exp(-\alpha(t)x) \left\{ \mathfrak{s}_1(F, 0) + \int_0^x \exp(\alpha, \xi) \int_{F'} W^{(1)}(F, F') \mathfrak{s}_1(F', \xi) dF' d\xi \right\}.$$

With help of (61) we can combine the terms in the curly bracket and thus we get

$$\frac{\partial \mathfrak{U}_2(F, x)}{\partial x} = -\alpha(t) \mathfrak{U}_2(F, x) + \int_{F'} W^{(1)}(F, F') \mathfrak{U}_2(F', x) dF' + \frac{\sigma_F^2}{E^2} \mathfrak{s}_1(F, x). \quad (68)$$

Equation (68) is the inhomogeneous counterpart to (61) and thus the solution of (68) can be expressed in terms of the solution of (61). Indeed, taking the Mellin transforms of (68), we find

$$\frac{\partial}{\partial x} M_s \{ \mathfrak{U}_2(t, x) \} = \sum_{t'=1}^N (a(s, t, t') - \delta_{tt'} c(t')) M_s \{ \mathfrak{U}_2(t', x) \} + \sigma_F^2 M_{s-2} \{ \mathfrak{s}_1(t, x) \}.$$

The solution of the latter inhomogeneous system of differential equations is obtained as

$$M_s \{ \mathfrak{U}_2(x, t) \} = \sum_{t'=1}^N \int_0^x M_s \{ \mathfrak{s}_1^{(t')}(x - \xi) \} M_{s-2} \{ \mathfrak{s}_1(t', \xi) \} d\xi,$$

where $\mathfrak{s}_1^{(t')}(F, x)$ is a solution of (61) with the following initial condition

$$\mathfrak{s}_1^{(t')}(F, 0) \equiv \mathfrak{s}_1^{(t')}(E, t, 0) = \delta_{tt'} \sigma_F^2.$$

The Mellin transform can be reversed and thus we get the following explicit expression :

$$\mathfrak{U}_2(E, t, x) = \sum_{t'=1}^N \int_0^x \int_{E'} \mathfrak{s}^{(t')} \left(\frac{E}{E'}, t, x - \xi \right) \mathfrak{s}_1(E', t', \xi) \frac{dE'}{E'^3} d\xi. \quad (69)$$

The latter expression was given first by *Nordheim*. It is interesting to integrate the above equation over x from 0 to infinite and thus to calculate the angular spread averaged over all depths. One finds

$$\int_0^\infty \mathfrak{U}_2(E, t, x) dx = \sum_{t'=1}^N \int_{E'} \left\{ \int_0^\infty \mathfrak{s}_1^{(t')} \left(\frac{E}{E'}, t, x \right) dx \right\} \left\{ \int_0^\infty \mathfrak{s}_1(E', t', x) dx \right\} \cdot \frac{dE'}{E'^3}.$$

Displacements

§ 24. b. So as to obtain the equation governing the mean square spread of the shower particles, we have to take the second derivative of (59) with respect to ν and put $\mu = \nu = 0$. We find

$$\begin{aligned} \mathfrak{B}_2(F, x) &= \varphi(F, x) \alpha_1(x, t) \Lambda(F(x), S_l) + \\ &+ \int_0^x \varphi(F, \xi) \int_{F'} W^{(1)}(F(\xi), F') \mathfrak{B}_2(F', x - \xi) dF' d\xi + \\ &+ \int_0^x \varphi(F, \xi) \int_{F'} \{ (\alpha_3(\xi, t) (x - \xi)^2 + 2\alpha_2(\xi, t) (x - \xi) + \alpha_1(\xi, t)) W^{(1)}(F(\xi), F') + \\ &+ (x - \xi)^2 A^{(1)}(F(\xi), F') \} \mathfrak{B}_1(F', x - \xi) dF' d\xi. \end{aligned}$$

The solution of the above equation, in the same approximations as used above is found to be

$$\mathfrak{B}_2(E, t, x) = \sum_{t=1}^N \int_0^x \int_{E'} \mathfrak{B}_1^{(t')} \left(\frac{E}{E'}, t, x - \xi \right) \mathfrak{B}_1(E', t', \xi) \frac{dE'}{E'^3} \xi^2 d\xi. \quad (70)$$

2. Second moments with respect to u .

We write for the second derivative of G

$$\left(\frac{\partial^2 G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u})}{\partial^2 u_l} \right)_{\mathbf{u}=1} = \mathfrak{S}_2(F, S_l, x),$$

where $\mathfrak{S}_2(F, x)$ is the mean square number of particles in the interval S_l at the depth x initiated by a primary of energy E and type t . In considering these moments we neglect the transversal spread of the shower. Similarly we may write

$$\left(\frac{\partial^2 G(F; \mathbf{S}^k; x; \mathbf{u})}{\partial u^l \partial u^m} \right)_{\mathbf{u}=1} = \mathfrak{S}_{11}(F, S_l, S_m, x),$$

where \mathfrak{S}_{11} stands for the average value of the product of the number of particles in the intervals S_l and S_m . The correlation between these numbers is expressed by

$$K(F, S_l, S_m, x) = \mathfrak{S}_{11}(F, S_l, S_m, x) - \mathfrak{S}_1(F, S_l, x) \mathfrak{S}_1(F, S_m, x).$$

In the following we shall for the sake of simplicity — where no misunderstanding can arise — drop the intervals in the notation, thus write simply

$$\mathfrak{S}_2(F, x) \quad \text{and} \quad \mathfrak{S}_{11}(F, x).$$

Differentiating the G -equation (26) twice with respect to u_1 and putting afterwards $\mathbf{u} = \mathbf{1}$ we find

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_2(F, x) = & \int_0^x \int_{F'} \int_{F''} \varphi(F, \xi) W^{(2)}(F(\xi), F', F'') \mathfrak{S}_1(F', x - \xi) \mathfrak{S}_1(F'', x - \xi) dF' dF'' + \\ & + \int_0^x \int_{F'} \varphi(F, \xi) W^{(1)}(F(\xi), F') \mathfrak{S}_2(F', x - \xi) d\xi dF', \end{aligned} \quad (71)$$

where

$$W^{(2)}(F, F', F'') = W_2(F, F', F'') + \sum_{\nu > 0} \binom{\nu + 2}{2} \int_{\mathfrak{F}^\nu} W_{\nu+2}(F, F', F''; \mathfrak{F}^\nu) d\mathfrak{F}^\nu.$$

The above equation can be solved by numerical integration, provided the first moments are already known. The solution can be written down explicitly for the homogeneous equation without continuous loss. Indeed, let us assume

$$F(x) = F, \quad \varphi(F, x) = \exp(-\alpha(t)x). \quad (72)$$

$$W_2(F, F', F'') = \frac{1}{F^2} w\left(\frac{F'}{F}, \frac{F''}{F}, t, t', t''\right). \quad (73)$$

From (72) it follows that we can use instead of (26) equation (27). Thus we can write

$$\frac{\partial}{\partial x} \mathfrak{S}_2(F, x) + \alpha(t) \mathfrak{S}_2(F, x) = \int_{F'} W^{(1)}(F, F') \mathfrak{S}_2(F', x) dF' + Q(F, x), \quad (74)$$

where

$$Q(F, x) = \int_{F'} \int_{F''} W^{(2)}(F, F', F'') \mathfrak{S}_1(F', x) \mathfrak{S}_1(F'', x) dF' dF''. \quad (75)$$

We see that the above equation is the inhomogeneous counterpart to the homogeneous equation governing the change of $\mathfrak{S}_1(F, x)$. The inhomogeneous term contains the first moment, thus the second moment can be evaluated once the first order moment is known. It can be easily seen that similarly the n 'th moments can be derived in terms of the moments of degrees smaller than n .

The Mellin transform of (74) can be written

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \alpha(t)\right) M_s\{\mathfrak{S}_2(t, x)\} = \sum_{t'=1}^N a(s, t, t') M_s\{\mathfrak{S}_2(t', x)\} + M_s\{Q(t, x)\}.$$

The solution of the above equation is obtained in the usual way, we find

$$M_s\{\mathfrak{S}_2(t, x)\} = \sum_{t'=1}^N \int_0^x M_s\{\mathfrak{S}_1(t', t', x - \xi)\} M_s\{Q(t', \xi)\} d\xi, \quad (76)$$

where $\mathfrak{S}_1(t, t', x - \xi)$ refers to that solution of the homogeneous equation (71), which fulfils the initial condition

$$M_s \{ \mathfrak{S}_1(t, t', x = 0) \} = \begin{cases} 1 & \text{if } t = t'' \\ 0 & \text{if } t \neq t'' \end{cases}$$

Thus $\mathfrak{S}_1(E, t, t', x)$ is the solution, where

$$\mathfrak{S}_1(E, t, t', x = 0) = \delta(E - 1) \delta_{tt'}.$$

We may apply the reverse Mellin transform to (76): we get

$$\mathfrak{S}_2(t, x) = \sum_{t'=1}^N \int_0^x d\xi \int_0^E \mathfrak{S}_1\left(\frac{E}{E'}, t, t', x - \xi\right) Q(E', t', \xi) \frac{dE'}{E''} d\xi. \quad (77)$$

Finally with help of the definitions of Q we get an interesting explicit expression for the second moment, namely

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_2(E, t, x) = & \sum_{t'', t''', t''''=1}^N \int_0^x d\xi \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \mathfrak{S}_1\left(\frac{E}{E'}, t, t', x - \xi\right) W^{(2)}(E', t'; E'', t''; E''', t''') \cdot \\ & \cdot \mathfrak{S}_1(E'', t'', \xi) \mathfrak{S}_1(E''', t''', \xi) \frac{dE' dE'' E'''}{E'}. \end{aligned}$$

The latter expression is of an interesting form, it is however not suitable for actual numerical computation.

Useful formulae for computation are obtained by introducing expressions for the first moments into (76) and working out its inverse Mellin transform by means of saddle point integration. The rather tedious calculations have been carried out by various authors.

Appendix

In the following we reproduce a few numerical results obtained and communicated previously. The results here reproduced all refer to the so-called „approximation A'' ” of the theory of electron-photon cascades.

The approximation considers only collision radiation of electrons and emission of electron pairs by photons.

The respective cross-sections are as follows. Cross-section for the production of a photon, whose energy is in the interval $E', E' + dE'$, by a primary electron of energy E along a path dx

$$2W_2(E, 1; E', 2, E - E', 1) = H(E, E') \frac{E' dE'}{E^2} \cdot \frac{dx}{C(Z)}; \quad (78)$$

similarly the cross-section for the production of a pair of electrons by a photon of energy E along a path dx , where one of the electrons has an energy in the interval $E', E' + dE'$ is given by

$$2W_2(E, 2; E', 1, E - E', 1) = 2H(E', E) \frac{dE'}{E} \cdot \frac{dx}{C(Z)}, \quad (79)$$

where

$$H(E, E') = 1 - \left(\frac{4}{3} + \alpha_0 \right) \left(\frac{E}{E'} - \frac{E^2}{E'^2} \right);$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{9 \log 183 Z^{-1/3}} \quad (\text{taken to be } = 0,0246 \text{ in the course of calculation}),$$

$$1/C(Z) = \frac{4NZ^2}{137} r_0^2 \ln(183 Z^{-1/3}),$$

$$r_0 = e^2/m_e c^2 \text{ classical electron radius} \\ = 2,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm},$$

N is the number of atoms per cc of absorber and Z its atomic number.

$C(Z)$ is the so-called *cascade-unit*.

The cross-sections (78) and (79) are the so-called asymptotic cross-sections valid for

$$E(E - E')/E' \geq 137 m_e c^2 Z^{-1/3}.$$

From the above cross-sections the equations for the Mellin transforms of the average numbers can be derived (see equ. (61) for the general case. (64) and (65) give similar expressions for $N = 1$, and (67) for $N = 2$, applying in the case of electron-photon cascades). The specific difficulty in the treatment of the electron-photon cascade is that the cross-section for the emission of photons diverges for small E' ; this difficulty can be overcome by a limiting procedure; it can be shown that cutting off the cross-section at small energies one obtains results which converge towards a definite limit, when the cutting off energy is made to decrease indefinitely.

One finds thus (see for details e. g. [2], p. 213)

$$Q(\varepsilon, \zeta) = \frac{1}{2\pi i} \int_{s_0 - i\infty}^{s_0 + i\infty} \varepsilon^{s-1} \left(\frac{D - a_1}{a_2 - a_1} \exp(-a_1 \zeta) + \frac{a_2 - D}{a_2 - a_1} \exp(-a_2 \zeta) \right) \frac{ds}{s-1} \quad (80)$$

$$P(\varepsilon, \zeta) = \frac{1}{2\pi i} \int_{s_0 - i\infty}^{s_0 + i\infty} \varepsilon^{s-1} \frac{C}{a_2 - a_1} (\exp(-a_1 \zeta) - \exp(-a_2 \zeta)) \frac{ds}{s-1}, \quad (81)$$

where $Q(\varepsilon, \zeta)$ is the average number of electrons at a depth ζ cascade units

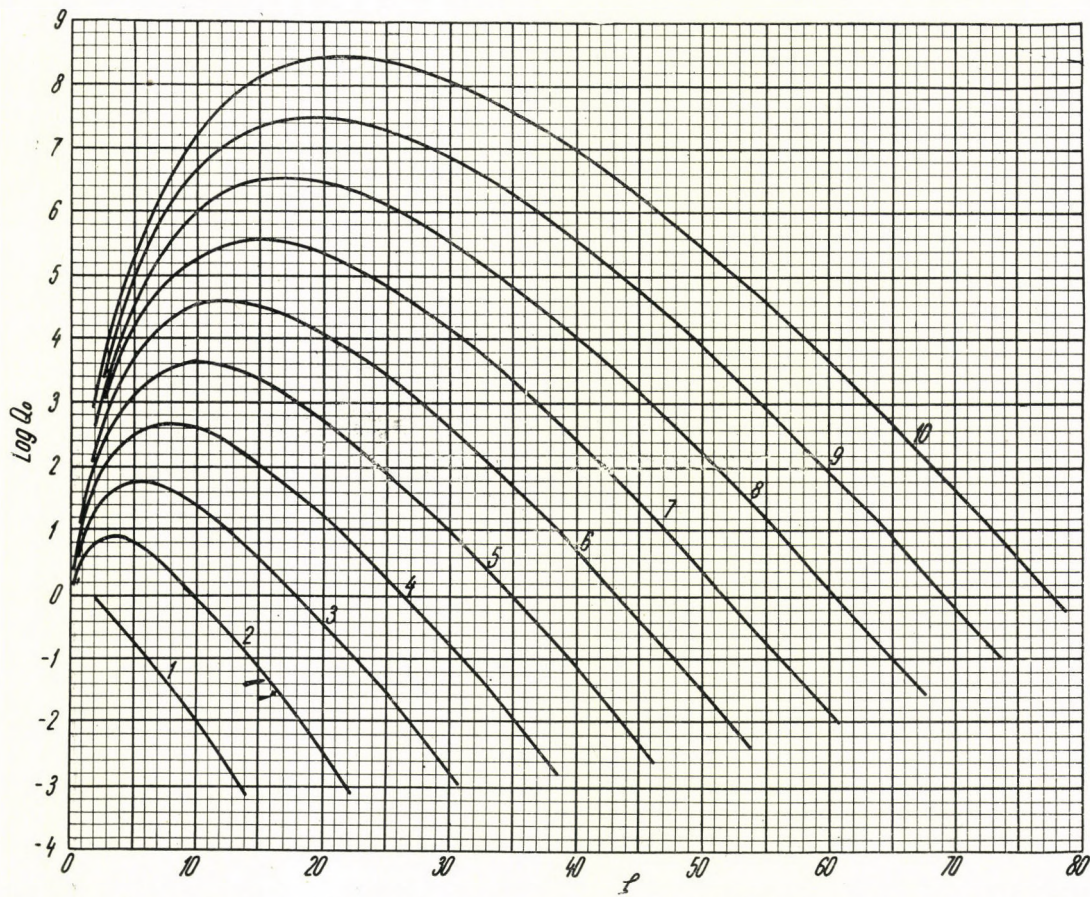


Fig. 3. Average number of electrons with energy greater than E produced by a primary electron of energy E_0 . The depth is measured in cascade units. The value of $\epsilon = \log_{10} \frac{E_0}{E}$ is attached to each curve.

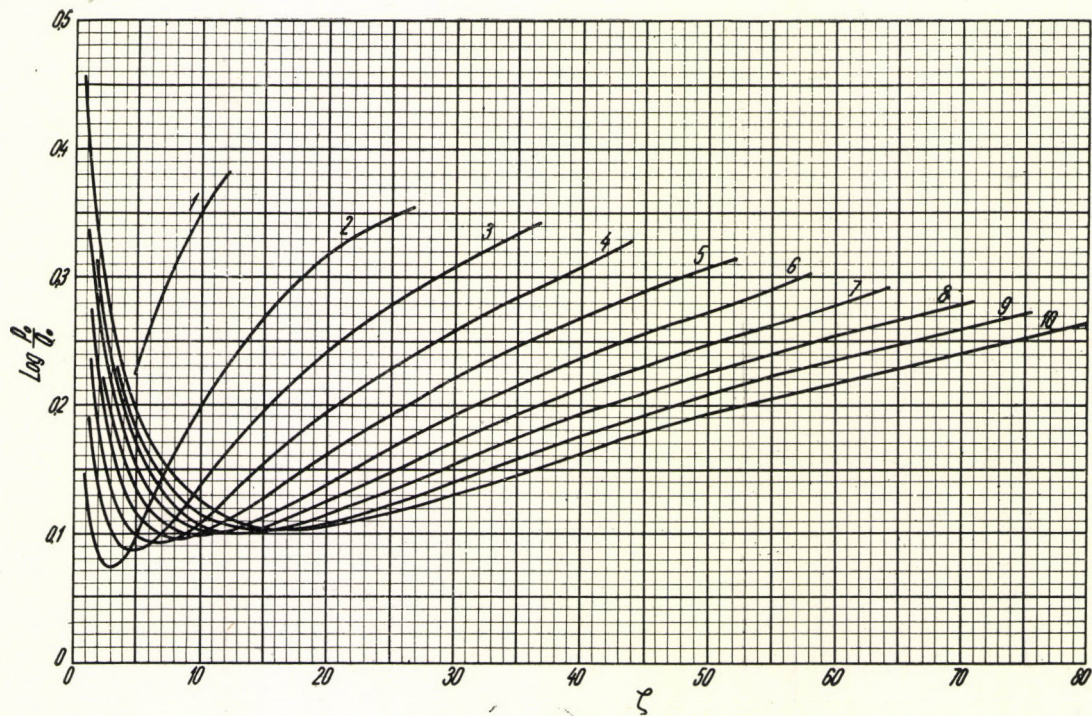


Fig. 4. The logarithm of the ratio of the average number of photons to the average number of electrons, with energy greater than E at a depth ζ cascade units, produced by a primary electron of energy E_0 . The value of $\varepsilon = \log_{10} \frac{E_0}{E}$ is attached to each curve.

with energies $> \varepsilon E$ given rise to by a primary electron of energy E . Similarly $P(\varepsilon, \zeta)$ is the average number of photons with energies exceeding εE given rise to in a similar way. And

$$A = \left(\frac{4}{3} + \alpha_0\right) (\Psi(s) - \Psi(1)) + \frac{1}{2} - \frac{1}{s(s+1)}; \quad \Psi(s) = \frac{d}{ds} \log(s!),$$

$$B = 2 \left(\frac{1}{s} - \left(\frac{4}{3} + \alpha_0 \right) \frac{1}{(s+1)(s+2)} \right),$$

$$C = \frac{1}{s+1} + \left(\frac{4}{3} + \alpha_0 \right) \frac{1}{s(s-1)},$$

$$D = \frac{7}{9} - \frac{1}{6} \alpha_0;$$

a_1, a_2 are the solutions of

$$\begin{vmatrix} A - a & B \\ C & D - a \end{vmatrix} = 0.$$

Finally, $\zeta = x/C(Z)$ the depth in cascade units. $\log_{10} Q$ and $\log_{10} P$ computed from (80) and (81) by means of saddle point integration are shown in Fig. 3 and Fig. 4 (taken from [2], p. 397 and 398).

With the same approximation as above the straggle of particles at a fixed depth can be evaluated. In Fig. 5 (compare [7]) we have plotted

$$\frac{\sigma^{(1,1,1)}}{\bar{n}^2 + \bar{n}} \text{ against } \zeta$$

for different energies. \bar{n} is the average number of electrons with energy $> \varepsilon E$, given rise to by a primary electron of energy E at a depth ζ . Further

$$\sigma^{(1,1,1)} = \bar{n}^2 - \bar{n}^2 - \bar{n}.$$

For a Poisson distribution $\sigma^{(1,1,1)} = 0$.

Fig. 5 shows that, provided the energies considered are not too near the primary energy, the fluctuation has a minimum at a certain depth ζ_0 , there the fluctuation has the same order of magnitude as that of the Poisson distribution, while at greater or at smaller depth the fluctuation exceeds the Poisson fluctuation.

In Fig. 6 we have plotted

$$\frac{\sigma^{(1,1,2)}}{\bar{n}m + \bar{n}} \text{ against } \zeta,$$

where m is the average number of photons and

$$\sigma^{(1,1,2)} = \bar{n}m - \bar{n}m$$

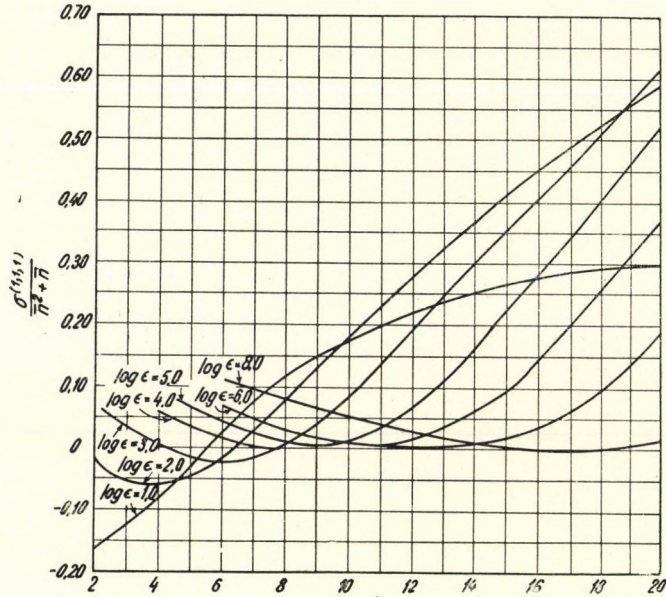


Fig. 5. Standard deviation. The coefficient $\sigma^{(1,1,1)}/\bar{n}^2 + \bar{n}$ for fixed energies; $-\log \epsilon = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ and 8 . ζ is the depth in cascade units.

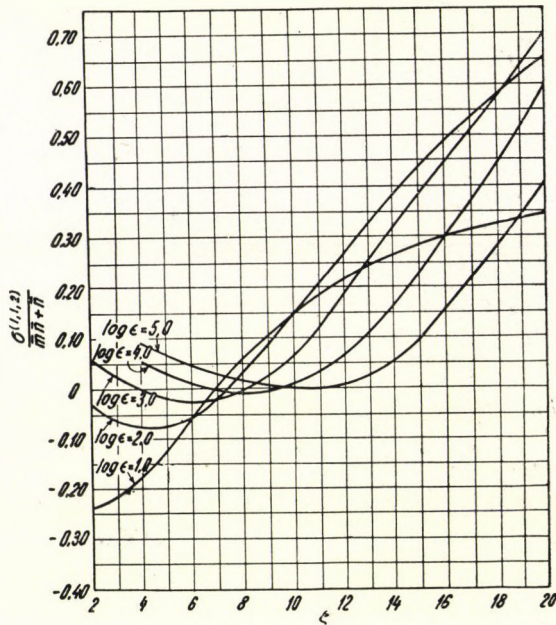


Fig. 6. Correlation coefficient. The coefficient $\sigma^{(1,1,2)}/(\bar{n}\bar{m} + \bar{n})$ for fixed energies; $-\log \epsilon = 1, 2, 3, 4$ and 5 . ζ is the depth in cascade units.

is the correlation coefficient between electrons and photons in a cascade. The correlation is zero at ζ_0 and for smaller and larger depths it is positive; except for high energies and small depths where it is negative.

Comparison of Figs. 3 and 4 with Figs. 5 and 6 shows that the depth ζ_0 at which the second moments show a minimum coincides with the maximum of the corresponding first moments.

The interpretation of the second moments is given in my paper [7].

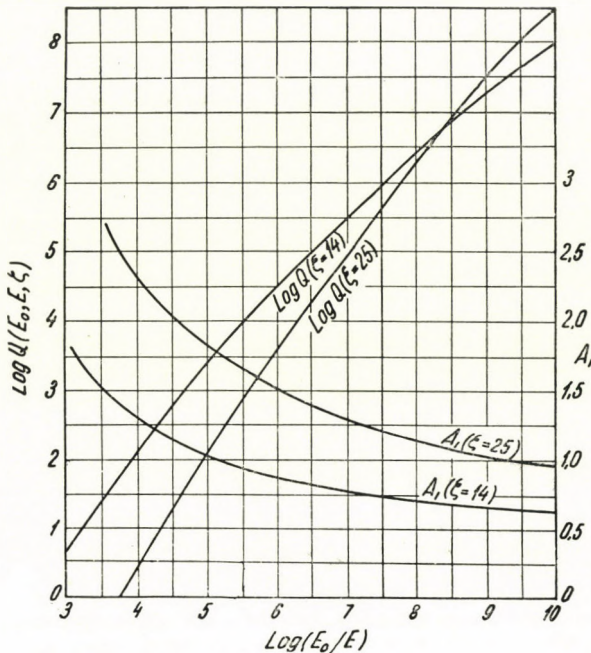


Fig. 7. Lateral spread of showers for $\zeta = 25, 14$, as function of energy. Corresponding values of $\log Q$ are also shown.

In Fig. 7 we have reproduced the mean square spread of electrons in a shower taken from [5]. (Compare also [4].) The calculation is based on "approximation A " and further the spread caused by the angles of emissions are neglected. Thus we have considered only the effects of elastic scattering of the electrons in the atmosphere. Further the change of air density with depth is also neglected. The scattering is thus determined from a formula equivalent to (70) of this paper.

In this approximation the mean square spread of particles of energy $> E$ is given by

$$\mathfrak{B}_2(E_0, \zeta) = \langle Z^2 \rangle = A_1^2 \left(\frac{E_1}{E} \right)^2 \text{ cascade units, } E_1 = 2 \times 10^7 \text{ eV.}$$

A_1 as function of energy and depth ζ is shown in Fig. 7 for $\zeta = 14$ and $\zeta = 25$, and also in Fig. 8 for different energies and depths. Both in Fig. 7 and Fig. 8 we have also plotted the number of particles which are subject to the spread determined by A_1 .

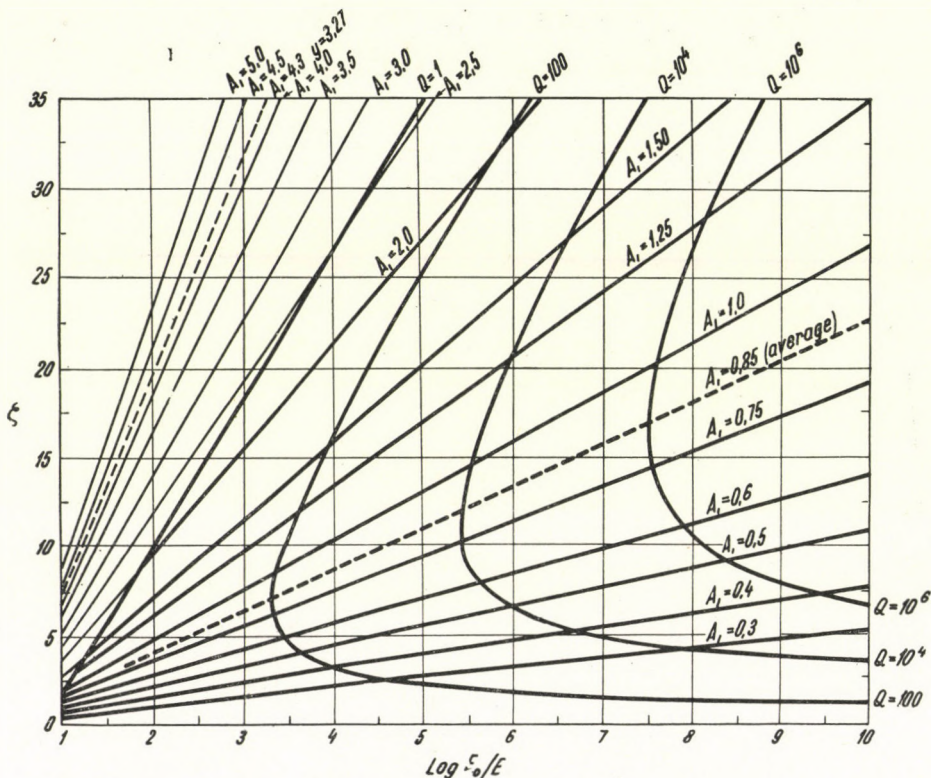


Fig. 8. The lateral spread of air showers. Straight lines give the location of constant spread in the $\log(E_0/E)$ - ζ - plane. Lines of constant shower size ($Q = 1, 10^2, 10^4, 10^6$) are also shown.

REFERENCES

1. С. З. Беленький, Лавинные Процессы в Космических Лучах (Cascade Processes in Cosmic Rays). Гостэхиздат, Москва, 1948.
2. L. Jánossy, Cosmic Rays, Clarendon Press, Oxford, 1950.
3. B. Rossi and K. Greisen, Rev. Mod. Phys. **13**, 240, 1941.
4. A. Borsellino, Nuovo Cim. **6**, No. 6, 1949.
5. L. Jánossy, Proc. Phys. Soc. **63**, 1009, 1950.
6. L. Jánossy, Proc. Phys. Soc. **63**, 241, 1950.
7. L. Jánossy and H. Messel, Proc. Phys. Soc. **63**, 1101, 1950.
8. L. Jánossy, Proc. Roy. Irish Acad. **53**, 181, 1950.
9. H. Messel, Proc. Roy. Irish Acad. **54**, 125, 1951.
10. H. Messel and H. S. Green, Phys. Rev. **87**, 738, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕОРИИ КАСКАДОВ

Л. Яноши

Резюме

В статье дается общий вывод уравнений G , которые уже были приведены в более специальной форме в предыдущих статьях. Вторая часть статьи показывает, что множество известных достижений теории каскадов — среди них также результаты, связанные с боковым растяжением атмосферных ливней — могут быть просто выведены из обобщенных уравнений G .

ÜBER EIN ANALYTISCHES NÄHERUNGSVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER EIGENFUNKTIONEN UND ENERGIEEIGENWERTE VON ATOMELEKTRONEN II. BERECHNUNG DER HÖHEREN ENERGIEZUSTÄNDE. DIE ELEKTRONENSTRUKTUR DES Se-ATOMS

Von

R. GÁSPÁR und P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Eingegangen : 28. IX. 1952.)

Es wird das im Teil I dieser Arbeit zur Bestimmung von Eigenfunktionen und Energieeigenwerten der in den tiefsten s -, p -, d -, ... Zuständen gebundenen Atomelektronen ausgearbeitete Verfahren mit Zuhilfenahme der in einer vorangehenden Arbeit gegebenen statistischen Formulierung des Besetzungsverbotens vollbesetzter Elektronenzustände zur Berechnung von höheren Energiezuständen der Atomelektronen erweitert. Das Verfahren wird zur Bestimmung der Eigenfunktionen und Energieeigenwerte der Elektronen des Se-Atoms angewendet.

Einleitung

Für die Theorie der Festkörper ist es wesentlich, die Elektronenstruktur der Atome zu kennen, aus denen der feste Körper aufgebaut ist. In einer vorangehenden Arbeit [1] konnte einer der Verfasser (*R. Gáspár*) zeigen, dass man aus den mit Hilfe der Methode des self-consistent field für neutrale Atome bestimmten Atompotentialen mittels einer einfachen Transformation die Atompotentiale für sämtliche Atome des periodischen Systems berechnen kann. Von diesem Grundgedanken ausgehend konnte die Lösung der sich auf die einzelnen Elektronen des Atoms beziehenden Schrödinger-Gleichung mit einer sehr einfachen Methode bestimmt werden, die aber in der dort entwickelten Form nur zur Berechnung der tiefsten s -, p -, d -, f ... Zustände des Atoms geeignet ist, da sie die Behandlung nur solcher Eigenfunktionen ermöglichte, deren radialer Teil keine Knoten aufweist. Wenn man auch Elektronenzustände mit höherer radialer Quantenzahl behandeln will, so muss man die Methode erweitern. Dies kann in einer sehr einfachen Weise dadurch geschehen, dass man auch hier das von einem der Verfasser (*P. Gombás*) in einer vorangehenden Arbeit [2] hergeleitete modifizierte Potential einführt, wodurch man der Orthogonalisierung der Eigenfunktionen der höheren Elektronenzustände auf die der tieferen entoben wird, was bedeutet, dass man auch für die höheren Elektronenzustände mit radialen Eigenfunktionen rechnen kann, die keine Knoten besitzen. Dies bedeutet — wie wir sehen werden — eine sehr grosse Vereinfachung.

Als erste Anwendung dieser erweiterten Methode haben wir Berechnungen für das Se-Atom durchgeführt, das sowohl vom rein theoretischen wie vom

praktischen Standpunkt aus betrachtet von Interesse ist. Auf Grund dieser Berechnungen bietet sich die Möglichkeit auch für das Se im festen Zustand Berechnungen durchzuführen, was bisher nicht möglich war, da für das Se-Atom Berechnungen mit der Methode des self-consistent field nicht vorhanden sind.

Das Se-Atom ist in die 6-te Kolonne des periodischen Systems eingereiht und besitzt die folgende Elektronenstruktur:

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^4.$$

Die äusserste Elektronenschale des Se-Atoms zeigt eine ähnliche Struktur, wie die äusserste Elektronenschale des in der selben Kolonne stehenden Sauerstoff-Atoms. Beiden ist gemein, dass aus der edelgasähnlichen Achterschale $(ns)^2 (np)^6$ zwei np Elektronen fehlen. Sie neigen deshalb, durch Aufnahme zweier Elektronen, zur Bildung zweifacher negativer Ionen, deren Stabilität aber nicht so gross ist, wie die der entsprechenden negativen Halogenionen, im Falle des Se^{--} wie die des Br^- -Ions. Erwähnenswert ist, dass das Se dasjenige Element mit kleinster Ordnungszahl der Sauerstoffgruppe ist, das eine abgeschlossene d -Elektronenschale und zwar eine abgeschlossene $3d$ -Schale besitzt.

Die Bestimmung des effektiven Potentials

Das Potential eines neutralen Atoms mit der Ordnungszahl Z kann — wie in [1] gezeigt wurde — in guter Näherung in der Form

$$V = \frac{Z_p e}{r} = \frac{Z e}{r} \frac{e^{-\lambda_0 x}}{1 + A_0 x} \quad (1)$$

geschrieben werden, wo $\lambda_0 = 0,1837$ und $A_0 = 1,05$ dimensionslose Konstanten sind; weiterhin bezeichnet e die positive Elementarladung, $Z_p e$ die effektive Kernladung des Atoms und r die Entfernung vom Kern. x bedeutet eine zu r proportionale Grösse und zwar ist

$$x = \frac{r}{\mu} \quad (2)$$

mit

$$\mu = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2Z} \right)^{1/3} a_0 = \frac{0,8853 a_0}{Z^{1/3}}, \quad (3)$$

wo a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. Wie aus (1) zu sehen ist, wird das Potential am Ort des Kerns wie Ze/r unendlich, und verschwindet für $r \rightarrow \infty$ wie $e^{-\lambda_0 x}/x^2$.

Die Lösung der Eielektron-Schrödinger-Gleichung mit dem Potential (1) ist im allgemeinen eine komplizierte Sache. Für den Fall aber, dass die radiale Eigenfunktionen keine Knoten besitzen, d. h. für den Fall der tiefsten s -, p -, d -, f -, ... Zustände kann eine brauchbare Näherungslösung der Schrödinger-Gleichung sehr einfach hergeleitet und die Energieeigenwerte mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die Berechnung der höheren Zustände mit Eigenfunktionen deren radialer Teil keine Knoten aufweist, kann aber nicht ohne weiteres geschehen, denn diese Eigenfunktionen sind auf die der tiefer liegenden Zustände nicht orthogonal, was zur Folge haben würde, dass die Elektronen des Atoms in die tiefstmöglichen Zustände hinabstürzen. Dies würde eine Verletzung des Pauli-Verbots bedeuten. Diese Schwierigkeiten kann man umgehen, wenn man statt dem elektrostatischen Potential V das schon eingangs erwähnte modifizierte Potential einführt.

Wie in einer vorangehenden Arbeit gezeigt wurde [2], hat dieses modifizierte Potential V_{mod} folgende Gestalt

$$V_{mod} = V + G_l, \quad (4)$$

wo V das durch (1) definierte elektrostatische Potential und G_l ein Zusatzpotential bedeutet, das für ein Elektron mit der Nebenquantenzahl l das Paulische Besetzungsverbot, d. h. die Orthogonalisierung der Eigenfunktion auf die der tiefer liegenden Zustände ersetzt. Wie in der eben zitierten Arbeit gezeigt wurde, hat G_l folgende Gestalt

$$G_l = -\frac{\pi^2 e a_0}{8(2l+1)^2} D_l^2 - \frac{1}{4} \frac{e a_0}{r^2}, \quad (5)$$

wo D_l die radiale Elektronendichte all' der Elektronen mit der Nebenquantenzahl l bedeutet, deren Energie tiefer liegt, als die des in Betracht gezogenen Elektrons. So bedeutet z. B. beim Se-Atom im Falle des $3s$ -Elektrons D_l die Summe der radialen Elektronendichten der beiden $1s$ - und der beiden $2s$ -Elektronen und im Falle des $3p$ -Elektrons die radiale Elektronendichte der sechs $2p$ -Elektronen. Für die tiefsten s -, p -, d -, f -, ... Zustände, d. h. für die Zustände $1s$, $2p$, $3d$, $4f$, ... ist $G_l = 0$ zu setzen, wodurch der Übergang in die exakte wellenmechanische Behandlungsweise garantiert wird.

Durch das Einführen des modifizierten Potentials (4) kann man hinsichtlich der Orthogonalisierung der Eigenfunktionen so verfahren, als ob die tiefer liegenden Elektronenzustände gar nicht existierten, was bedeutet, dass man die Orthogonalitätsbedingungen der Eigenfunktion auf die tiefer liegenden Zustände mit gleicher Nebenquantenzahl einfach fallen lassen kann und im modifizierten Potential (4) den energetisch absolut tiefsten Zustand zu bestimmen hat. Dementsprechend werden sich für die Eigenfunktionen knotenpunktfreie Funktionen vom Slaterschen Typ ergeben.

Wenn wir mit R_{il} die auf 1 normierte radiale Eigenfunktion mit der Hauptquantenzahl i und der Nebenquantenzahl l bezeichnen, so erhält man für den Fall, dass das in Betracht gezogene Elektron in einem Zustand mit der Hauptquantenzahl n unterzubringen ist

$$D_l = 2(2l + 1) 4\pi r^2 \sum_{i=l+1}^{n-1} R_{il}^2. \quad (6)$$

Nach Einsetzen dieses Ausdruckes und des Ausdruckes (1) für V in (4) folgt

$$V_{mod} = \frac{Ze}{r} \frac{e^{-\lambda_0 r/\mu}}{1 + A_0 r/\mu} - 8\pi^4 e a_0 r^4 \left(\sum_{i=l+1}^{n-1} R_{il}^2 \right)^2 - \frac{1}{4} \frac{e a_0}{r^2}. \quad (7)$$

Abschliessend sei noch erwähnt, dass anschaulich der wesentliche Unterschied zwischen dem modifizierten und elektrostatischen Potential darin besteht, dass beim modifizierten Potential bei einer Annäherung an den Kern das Elektron durch ein starkes Anwachsen der potentiellen Energie daran gehindert wird, in energetisch tiefer liegende Quantenzustände hinabzustürzen, während im Falle des elektrostatischen Potentials die potentielle Energie des Elektrons bei einer Annäherung an den Kern monoton sinkt, und das Elektron durch die Orthogonalitätsforderung der Eigenfunktion auf die tiefer liegenden Zustände an dem Herabstürzen in diese gehindert wird.

Das Näherungsverfahren zur Berechnung von Elektronenzuständen in Atomen

In unseren Näherungsverfahren bauen wir die Eigenfunktion eines Atoms mit mehreren Elektronen aus den Eigenfunktionen der Einelektronzustände auf. Wir sehen vom Elektronenaustausch zunächst ab, d. h. wir setzen die Eigenfunktion des Atoms als ein einfaches Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen an. Ganz ähnlich wie in der Methode des self-consistent field gebrauchen wir auch hier die Näherung, dass sich die einzelnen Elektronen von einander unabhängig in einem von dem Kern und den übrigen Elektronen resultierenden mittleren Potential bewegen. Dieses mittlere Potential wird als kugelsymmetrisch angenommen und ergibt sich, wenn man über den winkelabhängigen Anteil hinwegmittelt. Es wird also angenommen, dass sich die einzelnen Elektronen in einem mittleren kugelsymmetrischen Potential bewegen.

Gemäss diesen Voraussetzungen kann man die Eigenfunktion der einzelnen Elektronen in der Form

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (8)$$

darstellen, wo $R(r)$ den radialen Anteil und Y_{lm} die Kugelflächenfunktion in der üblichen Bezeichnung bedeutet.

Den radialen Teil der Eigenfunktion $R(r)$ bestimmen wir aus der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2f}{dr^2} e^2 a_0 + \left[2(\varepsilon + eV_{mod}) - \frac{l(l+1) e^2 a_0}{r^2} \right] f = 0, \quad (9)$$

wo $f = rR(r)$ ist. Diese Gleichung unterscheidet sich von der üblichen Schrödinger-Gleichung dadurch, dass in (9) statt dem elektrostatischen Potential das modifizierte Potential V_{mod} steht.

Im Zusammenhang mit der Lösung der Gleichung sei noch folgendes bemerkt. Das auf ein Elektron in einem vorgegebenen Quantenzustand wirkende modifizierte Potential enthält auch die Eigenfunktionen, bzw. die Wahrscheinlichkeitsdichten aller Elektronen mit derselben Nebenquantenzahl aber kleinerer Hauptquantenzahl. Auf den ersten Blick hin scheint es deshalb, dass man bei der Bestimmung der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronenzustände eine Berechnung von der Art eines self-consistent field durchzuführen hat. Dies erweist sich jedoch als überflüssig. Man muss hierzu nur in der Weise vorgehen, dass man bei der Bestimmung der Elektronenzustände des Atoms für eine fixe Nebenquantenzahl mit dem zu dieser Nebenquantenzahl gehörenden energetisch tiefsten Zustand beginnt und sukzessive zur Bestimmung der höheren Zustände übergeht. Das modifizierte Potential für einen vorgegebenen Zustand enthält nämlich immer nur die Wahrscheinlichkeitsdichten der tieferen Zustände, die man aus den vorangehenden Schritten des Verfahrens schon kennt; für den tiefsten Zustand bei vorgegebener Nebenquantenzahl geht V_{mod} in das elektrostatische Potential über, das in unserer Näherung die Wahrscheinlichkeitsdichten, bzw. die Eigenfunktionen der übrigen Elektronenzustände explizite nicht enthält.

Die Schrödinger-Gleichung (9) lösen wir mit Hilfe einer Methode von Rasetti [3], die wir auch in [1] angewendet haben. Da die Berechnungen weitgehend parallel zu [1] verlaufen, können wir uns im folgenden mit einer kurzen Zusammenfassung der Methode begnügen und bezüglich der Details auf [1] verweisen.

Das Wesentliche der Methode von Rasetti besteht kurz im Folgenden. Das in die Gleichung (9) eingehende Potential V_{mod} approximieren wir durch den einfachen Ausdruck

$$V'_{mod} = \frac{Z^* e}{r} + \frac{1}{2} \frac{\lambda e a_0}{r^2} + \frac{\chi_0}{e}, \quad (10)$$

in welchem die Konstanten Z^* , λ und χ_0 auf die weiter unten angegebene Weise

bestimmt werden. Für dieses einfache Potential lässt sich die Gleichung (9) exakt lösen. Mit dem Ansatz

$$f = Ar^{n^*} e^{-\gamma r}, \quad (11)$$

in dem A einen Normierungsfaktor bezeichnet, folgt aus (9) sofort

$$n^* = \frac{1}{2} \{ [1 - 4\lambda + 4l(l+1)]^{1/2} + 1 \},$$

$$\gamma = \frac{Z^*}{n^* a_0}, \quad (12)$$

und

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \gamma^2 e^2 a_0 - \chi_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} - \chi_0.$$

Wenn also die Konstanten Z^* , λ und χ_0 im Ausdruck von V'_{mod} bekannt sind, so lassen sich die Eigenfunktion und der Energieeigenwert für das Näherungspotential V'_{mod} berechnen. Diese Konstanten werden aus der Forderung bestimmt, dass bei dem Wert von r , bei dem die radiale Dichteverteilung $4\pi r^2 R^2$ ihr Maximum aufweist, die Funktionen V_{mod} und V'_{mod} sowie ihre ersten und zweiten Ableitungen übereinstimmen. Auf diese Weise kann man die Konstanten ermitteln, und erhält so eine erste Näherung für die Energieterme.

Eine zweite Näherung erhält man durch die Korrektur des Fehlers, der daraus entsteht, dass der Energieeigenwert mit dem Potential V'_{mod} statt mit dem Potential V_{mod} bestimmt wurde. Das entsprechende Korrektionsglied von ε erhält man, wenn man $V'_{mod} - V_{mod}$ als Störungsfunktion betrachtet und mit dieser die wellenmechanische Störungsenergie erster Ordnung berechnet.

Die Bestimmungsgleichungen für die Konstanten Z^* , λ und χ_0 lauten

$$\lambda a_0 = Z\mu f_\lambda(x_m) + \Phi_\lambda(r_m) a_0, \quad (13)$$

$$Z^* r_m = Z\mu f_{Z^*}(x_m) + \Phi_{Z^*}(r_m) a_0, \quad (14)$$

$$\chi_0 = e V_{mod}(r_m) - \frac{e^2}{r_m} [Z\mu (f_{Z^*} + \frac{1}{2} f_\lambda) + (\Phi_{Z^*} + \frac{1}{2} \Phi_\lambda) a_0],$$

wo f_λ und f_{Z^*} durch die Gleichungen (17) und (18) aus [1] definiert sind. Φ_λ und Φ_{Z^*} resultieren aus dem Zusatzpotential G_l in V_{mod} und haben folgende Bedeutung

$$\Phi_\lambda = -\Phi_0 r_m^{4n_0^*+2} e^{-4\gamma_0 r_m} [4n_0^*(4n_0^*+1) - 8\gamma_0(4n_0^*+1)r_m + 16\gamma_0^2 r_m^2] - \frac{1}{2}, \quad (15)$$

$$\Phi_{Z^*} = \Phi_0 r_m^{4n_0^*+2} e^{-4\gamma_0 r_m} [4n_0^*(4n_0^*+2) - 8\gamma_0(4n_0^*+1,5)r_m + 16\gamma_0^2 r_m^2] \quad (16)$$

mit

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \pi^2 \frac{(2\gamma_0)^{4n_0^*+2}}{[(2n_0)!]^2}. \quad (17)$$

In den Formeln (13)–(17) bedeuten γ_0 und n_0^* die durch (11) definierten Parameter desjenigen Elektronenzustandes, dessen Nebenquantenzahl dieselbe

ist wie die des zu bestimmenden Elektronenzustandes und dessen Hauptquantenzahl um 1 kleiner ist als die des zu bestimmenden Elektronenzustandes. Der Radius r_m ist derjenige r -Wert, bei dem die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons ihr Maximum aufweist; x_m hängt mit r_m folgendermassen zusammen $x_m = r_m/\mu$. Die Gleichungen (15) und (16) sind insofern komplizierter als die entsprechenden Gleichungen in [1], dass in (15) und (16) λ und Z^*r_m nicht nur durch $(Z\mu/a_0) = \xi$ von der Ordnungszahl abhängen, sondern in den Gleichungen r_m und x_m simultan auftreten, wodurch — wegen des Zusammenhang $x_m = r_m/\mu$ auftretenden von Z abhängigen Parameters μ — eine weitere Abhängigkeit von Z auftritt. Mit Hilfe des Zusammenhanges $r_m = n^*/\gamma$ ergibt sich aus den Gleichungen (12)—(17) die folgende Gleichung

$$\xi(f_{Z^*} + f_\lambda) - (\xi f_{Z^*} + \Phi_{Z^*})^{1/2} + \Phi_{Z^*} + \Phi_\lambda - l(l+1) = 0. \quad (18)$$

Nachdem man r_m aus dieser Gleichung bestimmt hat, kann man aus (13) und (14) die Parameter Z^* , λ und χ_0 bestimmen, womit alle Parameter des Näherungspotentials bekannt sind.

Bestimmung der Eigenfunktionen und der Energie

Nachdem wir die Parameterwerte Z^* , λ und χ_0 des Hilfspotentials (10) bestimmt haben, kann man die Eigenfunktion und Energie sofort feststellen. Die Eigenfunktion wird durch n^* und γ bestimmt, für die man die folgenden Ausdrücke erhält

$$n^* = (Z\mu f_{Z^*}/a_0 + \Phi_{Z^*})^{1/2}, \quad (19)$$

$$\gamma = \frac{(Z\mu f_{Z^*}/a_0 + \Phi_{Z^*})^{1/2}}{r_m}. \quad (20)$$

Für die einzelnen Elektronenzustände des Se-Atoms geben wir die Daten der Parameter n^* und γ in der Tabelle 1 an. Zum Vergleich sind auch die mit dem halbempirischen Slaterschen Verfahren berechneten entsprechenden Parameterwerte angeführt. Hieraus ist zu sehen, dass die Übereinstimmung der Parameterwerte γ besonders für die tiefer liegenden Elektronenzustände gut ist, und zwar bedeutend besser als im Falle der Parameterwerte n^* .

Mit den in der Tabelle 1 angegebenen Parameterwerten lässt sich die Elektronenverteilung des Se-Atoms einfach berechnen. Diese kann als Grundlage zu verschiedenen atomphysikalischen Berechnungen dienen.

Für die Energie der einzelnen Elektronenzustände erhält man ganz analog zu den Resultaten von [1] hier folgenden Ausdruck

$$\varepsilon = -\frac{Ze^2}{\mu} \frac{1}{x_m^2} \left\{ \frac{x_m e^{-\lambda_0 x_m}}{1 + A_0 x_m} - \frac{f_{Z^*} + f_{\lambda}}{2} \right\} +$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{e^2 a_0}{r_m^2} \left\{ 2(\Phi_{Z^*} + \Phi_{\lambda}) + 32\pi^4 r_m^6 \left[\sum_{i=l+1}^{n-1} R_{it}^2(r_m) \right]^2 + 1 \right\}.$$

TABELLE 1

Die Werte der Variationsparameter für die Elektronenzustände des Se-Atoms

| wahre Hauptquantenzahl | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------|-----------------------------------|---------------|------------------|-----------------|-------------|
| s -Elektron | n* hier berechnet
Slater | 0,9780
1 | 2,5892
— | 4,4528
— | 5,7293
— |
| | γ hier berechnet
Slater | 33,59
33,7 | 22,74
— | 15,90
— | 10,32
— |
| p -Elektron | n* hier berechnet
Slater | —
— | 1,7347
2 | 3,6560
— | 4,7149
— |
| | γ hier berechnet
Slater | —
— | 13,792
14,925 | 10,274
— | 6,2015
— |
| d -Elektron | n* hier berechnet
Slater | —
— | —
— | 1,7210
3 | —
— |
| | γ hier berechnet
Slater | —
— | —
— | 4,2603
3,583 | —
— |

TABELLE 2

Die Energieterme des Se-Atoms

| Hauptquantenzahl | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------|-------------|--------|-------|--------|------|
| s -Elektron | theoretisch | 455,61 | 65,61 | 9,762 | 1,56 |
| | empirisch | 466,09 | — | 8,455 | — |
| p -Elektron | theoretisch | — | 49,44 | 5,64 | 0,33 |
| | empirisch | — | 53,56 | 5,91 | 0,16 |
| d -Elektron | theoretisch | — | — | 1,5706 | — |
| | empirisch | — | — | 2,2675 | — |

Die mit dieser Formel berechneten Energiewerte der Elektronenzustände des Se-Atoms sind samt den empirischen Resultaten in der Tabelle 2 zusammengestellt, wobei zu bemerken ist, dass wir im Falle der empirischen Termdublette das algebraische Mittel der beiden Komponenten angegeben haben. Wie aus den Daten der Tabelle zu sehen ist, ergibt sich zwischen den theoretischen und empirischen Resultaten eine gute Übereinstimmung.

LITERATUR

1. *R. Gáspár*, Acta Phys. Hung. Tom. II, 151, 1952.
2. *P. Gombás*, Acta Phys. Hung. Tom. I, 285, 1952.
3. *E. Rasetti*, Rend. Lincei, 6, 7, 915, 1928; ZS. f. Phys. **49**, 546, 1928.
4. *Landolt—Börnstein*, Zahlenwerte u. Funktionen, Springer, Berlin, 1950.

ОБ АНАЛИТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ И ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОНОВ АТОМОВ, II. ОПРЕ-
ДЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЙ С БОЛЕЕ ВЫСОКИМИ ЭНЕРГИЯМИ. ЭЛЕКТРОННАЯ
СТРУКТУРА АТОМА Se

Р. Гашпар и П. Гомбаш

Резюме

Авторы показывают возможность определения при помощи аналитического метода термов энергии и собственных функций любого атома. В качестве примера определяют термы энергии атома Se. Результаты хорошо совпадают с опытом в случае термов лежащих глубже.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ KURZE MITTEILUNGEN — BRIEF REPORTS

ÜBER DIE PHYSIKALISCHE WECHSELWIRKUNG VON CANCEROGENEN SUBSTANZEN- MIT KETTENMOLEKÜLEN

VON

Th. NEUGEBAUER

INSTITUT FÜR PHYSIK DER UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Eingegangen : 27. IX. 1952.)

Schon von *O. Schmidt* [1] wurde darauf hingewiesen, dass zwischen der (in den Benzolringen frei beweglichen) Dichte der π -Elektronen und den krebserregenden Eigenschaften von gewissen aromatischen Verbindungen ein ganz enger Parallelismus besteht. Weitere Untersuchungen haben es dann bewiesen, dass eine Vergrößerung der π -Elektronendichte durch Substitution von basischen Gruppen (z. B. der Aminogruppe) die cancerogenen Eigenschaften erhöht, von sauren Gruppen dagegen herabsetzt, oder zum Verschwinden bringt [2].

Andererseits ist es eine bekannte Tatsache, dass kondensierte aromatische Verbindungen, wie Benzol, Naphtalin und Anthrazen eine auffallend grosse diamagnetische Suszeptibilität in der Richtung senkrecht zur Ebene der aromatischen Ringe besitzen [3]. Das extremste Beispiel diesbezüglich ist der Graphit, den man sich aus lauter kondensierten Benzolringen aufgebaut denken kann, und der senkrecht zur Basisfläche eine abnormal grosse diamagnetische Suszeptibilität besitzt. Die erwähnten aromatischen Verbindungen sind zwar noch nicht cancerogen, es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass bei den cancerogenen Verbindungen ähnliche Verhältnisse auftreten werden, leider liegen diesbezüglich noch keine experimentellen Untersuchungen vor. Theoretisch wurde die diamagnetische Anisotropie von aromatischen Molekülen von *Pauling* [4], *London* [5] und *Mayot, Berthier* und *Pullman* [6] berechnet.

Im folgenden wollen wir berechnen, wie gross die van der Waalssche Wechselwirkung von solchen cancerogenen Molekülen mit Kettenmolekülen (Polypeptidketten) sein kann. Die bekannte quantenmechanische Formel

$$W_w = - \frac{6}{R^6} \sum_{m,n} \frac{|z_1(0m)|^2 |z_2(0n)|^2}{h\{\nu(m0) + \nu(n0)\}} \quad (1)$$

für die van der Waalssche Energie kann man, wie das vom Verfasser gezeigt wurde [7], vereinfacht wie folgt schreiben :

$$W_w = - \frac{6}{R^6} \frac{z_1^2(00) z_2^2(00)}{h(\nu_1 + \nu_2)} \quad (2)$$

Für die diamagnetische Suszeptibilität erhalten wir dagegen, wenn wir mit r die Projektion der Bahnradien der Elektronen auf eine zur Beobachtungsrichtung senkrechte Ebene bezeichnen

$$\chi = -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_i \overline{r_i^2}. \quad (3)$$

Wenden wir jetzt unsere Formel (2) auf die Berechnung der Wechselwirkung eines cancerogenen Moleküls mit einem linearen Kettenmolekül an. Der Index 1 soll sich auf das Kettenmolekül, der Index 2 dagegen auf das cancerogene aromatische Molekül beziehen. Abgesehen von Austauschwirkungen ist jedoch $e^2 \sum \overline{r_i^2} = \frac{1}{2} z_2^2(00)$ und das bedeutet, dass die cancerogenen aromatischen Verbindungen wegen ihren sehr grossen diamagnetischen Suszeptibilitäten senkrecht zur Ringebene in auffallend starke van der Waalssche Wechselwirkung mit Kettenmolekülen treten können. Übrigens muss die auftretende Wechselwirkung noch grösser sein, als die aus unserer vereinfachten Berechnung folgende, weil ja (1) unter der Annahme hergeleitet wurde, dass beide in Wechselwirkung tretende Gebilde kugelsymmetrisch sind, was jedoch bezüglich eines aromatischen Ringes nicht mehr der Fall ist und wie die unmittelbare Anschauung zeigt, wird die Anziehung dadurch noch grösser, doch soll auf diese Frage an einer anderen Stelle eingegangen werden.

Sehr wichtig ist jedoch, dass die cancerogenen Moleküle immer eine langgestreckte lineare Form haben und dass ihre aromatischen Ringe immer coplanar sind, all dies begünstigt das Auftreten einer starken van der Waalsschen Wechselwirkung mit Kettenmolekülen, und da nach modernen Anschauungen der Krebs eine somatische Mutation (von Körperzellen) sein soll, so liegt die Deutung an der Hand, dass die cancerogenen Moleküle infolge ihrer ausnahmsweise starken van der Waalsschen Wechselwirkungen in Polypeptidketten strukturelle Veränderungen verursachen können, also z. B. in den den Chromonemafaden der Chromosomen aufbauenden Polypeptidketten, und auf diese Weise Anlass zu dem Auftreten einer Mutation geben.

Selbstverständlich können ausser der betrachteten Wechselwirkung auch noch andere eine Rolle spielen, so erstens die höheren Näherungen der van der Waalsschen Energie, der Induktionseffekt und Wasserstoffbindungen, für deren Bedeutung mehrere experimentelle Tatsachen sprechen.

LITERATUR

1. *O. Schmidt*, Z. physik. Chem. **42**, 83, 1939.
2. Vgl. den zusammenfassenden Bericht von *H. Druckrey*, *D. Schmühl* u. *P. Dannenberg*, Die Naturwiss. **39**, 393, 1952. Die ganze Literatur dieser Frage ist in dieser Arbeit zusammengestellt.
3. Vgl. z. B. *W. Klemm*, Magnetochemie, Akademische Verlagsges. Leipzig 1936, S. 197, u. *P. W. Selwood*, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York 1943, S. 66.
4. *L. Pauling*, J. Chem. Phys. **4**, 673, 1936.
5. *F. London*, Journ. d. phys. **3**, 397, 1937.
6. *M. Mayot*, *G. Berthier* u. *B. Pullman* Journ. d. phys. **12**, 652 u. 717, 1951.
M. Mayot, *G. Berthier*, *A. Pullman* u. *B. Pullman*, ebenda **13**, 15, 1952.
7. *Th. Neugebauer*, Math. u. Naturwiss. Anzeiger der ung. Akad. d. Wiss. **55**, 410, 1937 u. Z. physik. Chem. **200**, 162 1952.



Les *Acta Physica* paraissent en russe, français, anglais et allemand et publient des travaux du domaine de la physique.

Les *Acta Physica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction et écrits à la machine à l'adresse suivante :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement par volume est de 110 forints (\$ 6.50.)

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur des Livres et Journaux »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Compte-courant No. 45-790-057-50-032) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

The *Acta Physica* publish papers on physics, in Russian, French, English and German.

The *Acta Physica* appear in parts of various size, making up one volume.

Manuscripts should be typed and addressed to :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate of subscription to the *Acta Physica* is 110 forints (\$ 6.50) a volume. Orders may be placed with »Kultúra« Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Sztálin-ut 21. Account No. 45-790-057-50-032) or with representatives abroad.

Die *Acta Physica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der Physik in russischer, französischer, englischer und deutscher Sprache.

Die *Acta Physica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band 110 forint (\$ 6.50.) Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Bankkonto : Nr. 45-790-057-50-032) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

INDEX

- A. Bardócz* : Investigations Concerning Light Sources for Spectrum Analysis. II. Electronically Controlled A. C. Operated D. C. Interrupted Arc Source. — А. Бардоц : Исследования в области световых источников для спектрального анализа. II. Дуговой возбудитель постоянного тока, с питанием от переменного тока и имеющего электронное управление 265
- J. Boros und Z. Sibalszky* : Elektronenleitung in verfärbten Alkalihalogenidkristallen. — Й. Борош и З. Шибальски : Электронная проводимость в цветных щелочно-галлоидных кристаллах 277
- L. Jánossy* : Studies on the Theory of Cascades. — Л. Яноши : Исследования по теории каскадов 289
- R. Gáspár und P. Gombás* : Über ein analytisches Näherungsverfahren zur Bestimmung der Eigenfunktionen und Energieeigenwerte von Atomelektronen. II. Berechnung der höheren Energiezustände. Die Elektronenstruktur des Se-Atoms. — Р. Гашпар и П. Гомбаш : Об аналитическом методе для приближенного определения собственных функций и энергий электронов. II. Определение состояний с более высокими энергиями. Электронная структура атома Se 335
- Краткие сообщения — Brief Reports — Kurze Mitteilungen
- Th. Neugebauer* : Über die physikalische Wechselwirkung von cancerogenen Substanzen mit Kettenmolekülen 345

Acta Phys. Hung. Tom. II. Fasc. 4. Budapest, 27. II. 1953.