ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

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

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS VII FASCICULUS I

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1957

ACTA PHYS. HUNG.

ACTA PHYSICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

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

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

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

A közlésre szánt kéziratok 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 utca 21. Bankszámla 04-878-111-46), külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die *Acta Physica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der Physik in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Physica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu richten:

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. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultura« (Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21. Bankkonto Nr.: 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

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

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS VII

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1957

INDEX

Tomus VII

Gy. Gergely: Some Optical Properties of Single Microcrystals — *Дь. Гергей:* Некоторые оптические свойства микромонокристаллов 1

L. Takács: Über die wahrscheinlichkeitstheoretische Behandlung der Anodenstromschwankungen von Elektronenröhren — *Л. Такач:* О теории вероятностей колебаний анодных токов в электронных лампах 25

Chr. Christov: Über die Wanderung der Moleküle in einem Gase, II — *Хр. Христов:* О перемещении молекул в газе, II 51

Chr. Christov: Über die Wanderung der Moleküle in einem Gasgemisch — *Хр. Христов:* О перемещении молекул в газовой смеси 67

T. H. Tarnóczy: The Speech Noise and its Spectrum — *T. Тарноци:* Шум разговора и его спектр 87

L. Jánossy and *D. Kiss:* On the Statistics of the Determination of the Mean Life of μ-Mesons — *Л. Яношши* и *Д. Кишш:* О статистике определения времени полураспада μ-мезонов 107

I. Deëzsi and *T. Mátrai:* Further Bands in the γ, ε and β Band Systems of the Molecular Spectrum of Nitric Oxide — *И. Дежси* и *Т. Матраи:* Новые полосы в γ-, ε-, и β-системах полос спектра молекулы NO 111

J. Antal and *A. König:* Combined Vacuum Meter for Laboratory Use — *Й. Антал* и *А. Кёниг:* Комбинированный вакуумметр для лабораторных измерений 117

G. Marx and *M. A. Ziegler:* Relativistic Two-Body Problem in the Classical Theory of Meson Field — *Г. Маркс* и *М. А. Циглер:* Релятивистская проблема двух тел в классической теории мезонного поля 125

E. Bujdosó und *L. Medveczky:* Die Empfindlichkeitsuntersuchung der Agfa K2 Kernspuremulsionen mit dem Isotop J^{131} — *Э. Буйдошо* и *Л. Медвецки:* Исследование чувствительности ядерно-физических эмульсий Агфа К2 с помощью изотопа J^{131} 135

T. Шиклош: К квантовой теории ферромагнитных полупроводников — *T. Siklós:* On the Quantummechanical Theory of Ferromagnetic Semiconductors 141

R. Gáspár: United Atom Model of the H_2^+ Molecule-Ion — *Р. Гашпар:* Новое исследование молекулярного иона H_2^+ 151

K. Ladányi: Zur statistischen Näherung des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik I — *К. Ладаньи:* О статистической приближении квантовомеханической проблемы многих частиц I 161

K. L. Nagy: On the Equation for a Distinguished Component of the State Vector 167

Gy. Gergely: The Calorimetric Determination of the Efficiency of ZnS-Type Luminescent Materials 171

R. Gáspár and *B. Koltay-Gyarmati:* New Investigation of the H_2^+ Molecule-Ion 175

F. Dullien: Beiträge zur Theorie der Volumenstrahler mit besonderer Rücksicht auf die Mikrotechnik — *Ф. Дуллиен:* К теории объемных излучателей с особым взглядом на микротехнику 181

A. Somogyi: On the Transition Effect of Extensive Air Showers — *А. Шомодьи:* О переходном эффекте распространенных воздушных ливней космического излучения 189

O. Orient: The Work Function of Cathodes for Electrons and the Performance Characteristics of Geiger-Müller Counting Tubes — *О. Ориент:* Работа выхода электронов и свойства счетчиков Г. М. 199

A. Budó und *I. Ketskeméty:* Über den Einfluss der Sekundärfluoreszenz auf die Emissionsspektren fluoreszierender Lösungen — *А. Будо* и *И. Кечкемети:* О влиянии вторичной флуоресценции на спектры излучения флуоресцирующих растворов 207

L. Szász: Über das statistische Modell des metallischen Wolframs — *Л. Сас:* О статистической модели металлического вольфрама 225

P. Gombás, P. Szépfalusy und *E. Mágori:* Die statistische Theorie des Atomkerns, IV. Teil — *П. Гомбаш, П. Сепфалуши* и *Е. Магори:* Статистическая теория атома IV 251

P. Gombás und *K. Ladányi:* Berechnung der Elektronendichte des Hg^{++}-Ions auf Grund eines erweiterten statistischen Modells — *П. Гомбаш* и *К. Ладаньи:* Расчет электронной плотности иона Hg^{++} на основе расширенной статистической модели 255

P. Gombás und *K. Ladányi:* Über die Energie des statistischen Atoms, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind — *П. Гомбаш* и *К. Ладаньи:* Об энергии статистического атома, электроны которого группированы по главному квантовому числу 263

K. Ladányi: Zur statistischen Näherung des wellenmechanischen Mehrteilchenproblems, II. — *К. Ладаньи:* О статистическом приближении проблемы многих тел в волновой механике 267

P. Gombás: Zur Berechnung der Energie des He-Atoms 273

J. I. Horváth and *B. Vasvári:* Generalized Linear Electrodynamics, I. — *Й. И. Горват* и *Б. Вашвари:* Обобщенная линейная электродинамика I. 277

R. Gáspár: Electronic Structure of Semi-Conducting Selenium and Tellurium — *Р. Гашпар:* Электронная структура полупроводников теллура и селена .. 289

R. Gáspár: Theoretical Interpretation of the Optical and Electrical Properties of Tellurium, Selenium and their Alloys — *Р. Гашпар:* Теоретическое истолкование оптических и электрических свойств теллура, селена и их сплавов 313

K. Nagy: Relativistic Equation of Motion for Spinning Particles — *К. Надь:* Релятивистское уравнение движения частиц со спинами 325

Z. Morlin: Über das Nachleuchten von mit TlCl aktivierten NaCl-Rekristallisationsphosphoren — *З. Морлин:* Послесвечение рекристаллизационных NaCl-фосфоров, активированных TlCl 341

P. Szépfalusy: On a New Exchange Potential — *П. Сепфалуши:* О новом обменном потенциале 357

P. Gombás: Über die Druckabhängigkeit der Bahndrehimpulsverteilung der Elektronen im Atom — *П. Гомбаш:* О зависимости орбитального момента электронов атома от давления 365

E. Bujdosó, L. Medveczky and *S. Török :* Nomographs for Fast Neutron Spectroscopy 373

Zs. Náray and *M. Tóth :* On the Reflection on Transparent Photocathodes — *Ж. Нараи* и *М. Тот:* О коэффициенте отражения полупрозрачных фотокатодов ФЭУ 379

L. Jánossy : On the Determination of the Energy of a Particle from its Track in an Emulsion — *Л. Яноши :* Определение энергии частиц в эмулсии по траекториям 385

L. Jánossy and *Zs. Náray :* The Interference Phenomena of Light at Very Low Intensities — *Л. Яноши* и *Ж. Нараи:* Интерференционные явления при весьма малых интенсивностях света 403

T. Tietz : On the Diamagnetism of the Thomas-Fermi Ion — *Т. Тиетц:* О диамагнетизме иона Томаса-Ферми 427

P. Szépfalussy : On the Fermi Zero-point Kinetic Energy of Particles with Spin ½ — *П. Сепфалуши:* О кинетической энергии полуспиновых частиц при нулевом уровне по Ферми 433

R. Gáspár : United Atom Treatment of the H_2 Molecule — *Р. Гашпар:* Рассмотрение молекулы H_2 как обьединенный атом 447

R. Gáspár and *K. Molnár :* Electronic Structure of the Po Atom — *Р. Гашпар* и *К. Молнар:* Электронная структура атома Po 455

Gy. Gergely, Gy. Almássy and *J. Ádám :* The Absolute Measurement of Light Intensity by a Direct-reading Thermistor Bolometer 463

G. Marx : Selection Rules in the One K Meson Theory 469

L. Ernst : Long Time-constant Decay Effect of Oxide-coated Cathodes 473

H. Neuber : Lösungen zur Aufgabensammlung Mestscherski. Hochschulbücher für Physik 487

SOME OPTICAL PROPERTIES OF SINGLE MICROCRYSTALS

By

GY. GERGELY

RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Presented by Z. Gyulai. — Received 22. II. 1956)

A photoelectric microscope photometer was built for the investigation of the absorption, emission and reflection of single microcrystals. It consists of a Zeiss microscope, a mercury lamp and a multiplier phototube.

The transmission of single microcrystals was examined. Evaluating the experimental data neither a plane-parallel, nor a spherical crystal model furnished reliable values for the absorption coefficient. The application of an empirical model based on the non-absorbed radiation made possible the determination of the 3650 Å ultraviolet absorption coefficient.

The absorption coefficients of some ZnS-type materials were determined. The 3650 Å ultraviolet absorption coefficients have the following values: hex. ZnS-Ag 124; cub. ZnS-Ag 139; hex. ZnS-Cu 220; hex. ZnS 57,3; ZnS-10CdS-Cu 292; 50ZnS-50CdS-Ag 636/cm.

The light emission of microcrystals is increasing with the second power of the diameter. It depends on the light path of ultraviolet radiation within the crystals. The ultraviolet absorption coefficient may be determined from the dependence of the emission on the particle size.

The refractive index of microcrystals can be determined from microscopic reflection measurements.

In the last years several authors have described different types of photoelectric microscope devices. WAYMOUTH and BITTER [1] used the microscope combined with a multiplier phototube to investigate electroluminescence emission. DEELEY [2], BOURGHARDT [3] and co-workers employed different types of microphotometers for the examination of biological cells.

Recently, a photoelectric microscope photometer has been developed in our laboratory for the purpose of investigating single luminescent microcrystals. This microphotometer consists of simple, mostly commercially available components. It was used to examine the ultraviolet absorption coefficient, the emission and the reflection of ZnS-type microcrystals. The apparatus, the measurements, the evaluation of the experimental data and the results are discussed in this article.

I. Experimental arrangement

A) Fig. 1 shows the experimental arrangement for absorption measurements. The radiation of a high-pressure 125 W mercury lamp is projected on the microcrystal to be examined, by means of a mirror and a condenser. The light rays are bounded by diaphragms.

The microcrystals are sedimented on a glass slide in such minute amounts that the average distance of the crystals is approximately 50 micron. The light rays leaving the crystals are collected by the microscope objective. A binocular attachment is applied to the microscope, dividing the light rays into two beams. The microcrystals are observed by the left eyepiece provided with an ocular micrometer, in order to measure the size of the crystals and to adjust the particles into the optical axis.

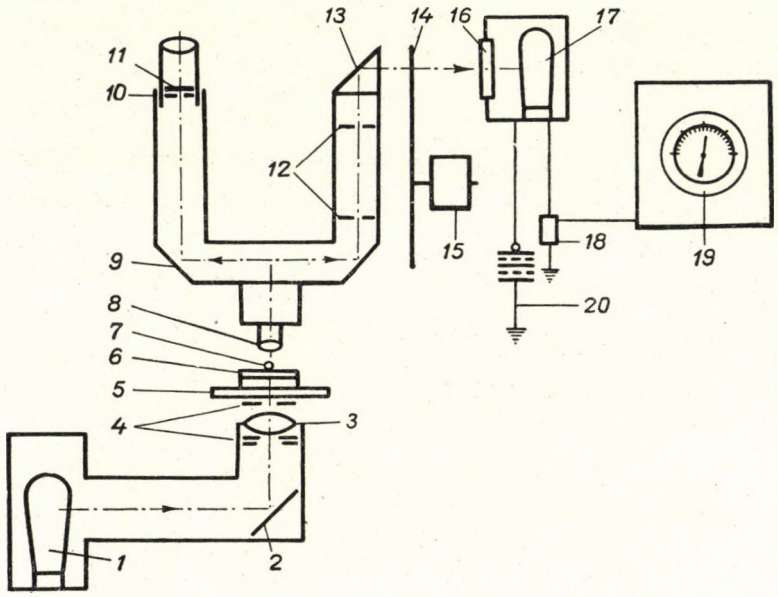


Fig. 1. Experimental arrangement for absorption measurements. Notations : 1. mercury lamp, 2. mirror, 3. condenser lens, 4. diaphragms, 5. microscope stage, 6. slide, 7. microcrystal, 8. objective, 9. binocular attachment, 10. eyepiece, 11. micrometer, 12. diaphragm, 13. prism, 14. rotating disk, 15. motor, 16. optical filter, 17. multiplier phototube, 18. load resistance, 19. electronic voltmeter, 20. high voltage supply

The right tube of the binocular attachment contained a diaphragm system in order to eliminate stray light and to select a 4,5 micron diameter part of the microcrystal on its image. The real image of the object is produced on the cathode of a selected 931A-type multiplier phototube. The optical system projected on the photocathode only the rays traversing a microcrystal and leaving it inside a circle of 4,5 micron diameter, thus the radiation emerging from a small area of a larger (10—40 micron) crystal reached the photocathode.

In order to avoid the measurement of very small direct currents, the light incident on the photocathode was modulated by a rotating disk. The photocurrent producing an alternating voltage on the load resistance was measured by an electronic voltmeter. The phototube was combined with suitable optical

filters. The total magnification of the optical system was 160 fold. As was done by BRUMBERG and PEKERMAN [4], vaseline oil immersion was used to reduce scattering. No covering plate was used on the slide. The microscope was a Zeiss-Jena glass microscope.

The measurements were performed as follows: the individual microcrystals were adjusted into the optical axis by means of screws of the stage. Using different optical filters (Schott interference and glass filters) the radiation traversing the single microcrystals and the radiation emerging from the background was measured. The intensity of the background radiation is equal to

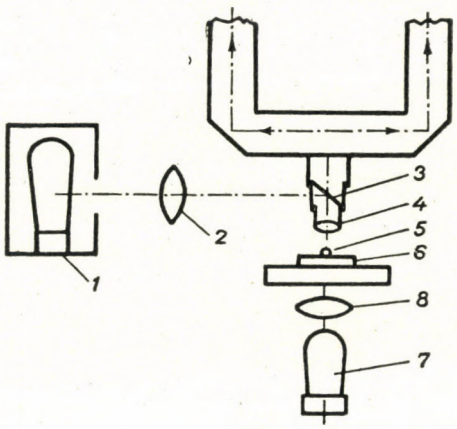


Fig. 2. Experimental arrangement for reflection measurements. Notations: 1. mercury lamp, 2. condenser lens, 3. vertical illuminator, 4. microscope objective, 5. microcrystal, 6. glass slide, 7. lamp, 8. substage condenser

the incident radiation reaching the crystal. The measurements were carried out with 20—40 single particles of different sizes.

B) The same experimental arrangement was used for emission measurements. To select the 3650 Å mercury line a Schott UG11 optical filter was used. In the right tube of the binocular attachment a diaphragm system was used for cutting out a 60 micron diameter circular disk of the slide on ist image. Thus only one single microcrystal was examined. The photocathode was combined with optical filters transmitting the emission of the crystals and eliminating the ultraviolet radiation. A Schott GG14 filter was used for yellow and green emitting phosphors and a Schott 4358 Å interference filter was used for ZnS-Ag. The single microcrystals were adjusted into the optical axis and their light emission was detected by the phototube.

C) Fig. 2 shows the arrangement of reflection measurements. The radiation of a mercury lamp was projected by a vertical illuminator on the crystal examined. The optical system selected a 8 micron diameter part of the microcrystal on ist image. A lamp was placed under the microscope stage to facilitate adjusting

the crystals into the optical axis. The total magnification of the system was 90 fold. Oil immersion was not used. The reflection of single microcrystals, of grounded glass particles and of the background glass plate was examined for several wavelengths.

II. Determination of the absorption coefficient of microcrystals

Most luminescent materials can be prepared only in the form of microcrystals, the determination of their absorption coefficient offering considerable difficulties. Although the problem is a classical one, even its approximate solution has been attempted only in the last years. The absorption coefficient of microcrystals and diffuse powders was determined partly by statistical methods from the diffuse reflectance [5, 6, 7, 8, 9], partly by the microscopic method developed by BRUMBERG and PEKERMAN [4]. Here we mention some of the difficulties of the methods published hitherto.

All of the authors employing statistical methods used crystal models which were essentially simpler than the real microcrystals (e. g. plane-parallel, parallel epipedon or spherical crystal shapes). The absorption coefficient was expressed by complicated formulas. The formulas, except BODÓ's, contained an unknown parameter, the refractive index. The formulas had a term, μl, consisting of the product of the absorption coefficient μ and the light path l within the crystal. The latter corresponds to the particle size only in the case of strictly plane-parallel crystals and normal incidence. In practice, the light rays are repeatedly reflected within the crystals [8]. For this reason the statistical systems give a larger value for μ than the real one. Besides theoretical difficulties, some practical difficulties too are encountered. The diffuse reflectance measurements must be carried out on samples of homogeneous particle size. The uniform particles are produced by sedimentation and a considerable quantity of material (50—100 g) is needed for this purpose. A further difficulty lies in the fact that repeated sedimentation causes surface deterioration, blackening of ZnS crystals, affecting strongly the diffuse reflection coefficient. The advantage of the statistical methods lies in the simplicity of the diffuse reflection measurements.

Although the microscopic method is experimentally more difficult, its application is practical because of its advantages. BRUMBERG and PEKERMAN built a photographic microscope quartz-microspectrograph for the measurements of the absorption spectra of microcrystals. Their method could be used only for rigorously plane-parallel crystals. The BRUMBERG-PEKERMAN method offers some difficulties. Practically the ZnS-type microcrystals are not plane-parallel, but have an approximately spherical or ellipsoidal shape. BRUMBERG and PEKERMAN determined the absorption spectra only up to 4000—

4500 Å. They gave the value of the absorption coefficient only for ZnS-Cu. In Fig. 4 of their paper [4b] they represented the product μl for ZnS. The maximum value of μl is 15 and it is approximately 2 at 4300 Å. Presumably the difference between the values of the absorption coefficient of the absorbed and non-absorbed radiation must be much greater. The discrepancy may be caused by two factors : First, by the deviation of the crystal shapes from the rigorously plane-parallel form ; further these authors did not describe control experiments with opaque microcrystals (e. g. metal powders). The high value of μl at 4300 Å may be caused by stray light and diffraction effects too. The photographic method is not practical.

To eliminate the difficulties of the original BRUMBERG-PEKERMAN method, a photoelectric microscope photometer was used to examine the absorption of microcrystals. A new method for the evaluation of the experimental results was developed.

1. Evaluation of the experimental data

The photoelectric microscope photometer furnishes the following data : the particle size of the individual microcrystals, the intensity of radiation traversing the crystal and the intensity of the background, incident radiation. The 3650, 4046—78, 4358, 5460 and 5770—90 Å mercury lines were sufficiently intense, they could be detected despite the very strong attenuation in the optical system.

The question was how to evaluate the experimental data. For this purpose three different models were suggested : the plane-parallel, the spherical and an empirical model.

a) *The plane-parallel crystal model.* The plane-parallel crystal model was first used by BODÓ [5] in his statistical method. Although good results were obtained by the statistical methods, the plane-parallel model cannot be applied for individual crystals, because their shapes differ considerably from the plane-parallel form. In the case of single microcrystals, experimental evidence too contradicts the plane-parellel model. ZnS microcrystals practically do not absorb the 5460, 5770 Å mercury lines. In the case of non-absorbed radiation, the transmission T of a single crystal would be

$$T = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \tag{1}$$

$$\alpha = \left(\frac{n - 1}{n + 1}\right)^2, \tag{2}$$

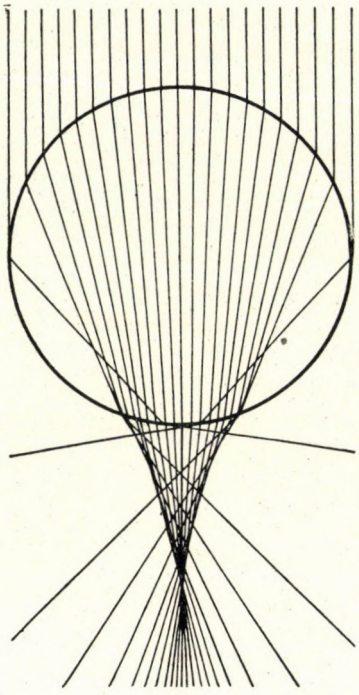


Fig. 3. Ray-tracing in a spherical lense

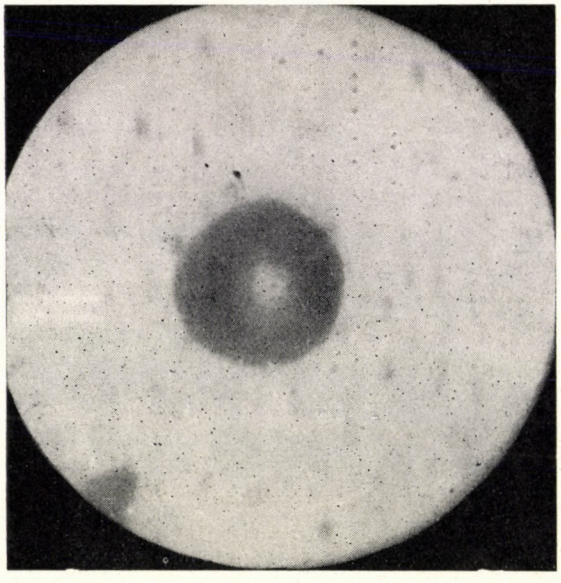


Fig. 4. Microscopic image of a nearly spherical crystal

denoting by n the refractive index. For ZnS crystals immersed in vaseline oil $n = 1{,}5$, thus

$$T = f_p = 0{,}92\,,$$

independently of the particle size. The experiments were in contradiction with this result.

b) *The spherical crystal model.* Examining ZnS-type microcrystals with the microscope, their shape is approximately spherical or ellipsoidal. The optical properties of spherical particles were discussed in detail by many authors, e. g. MECKE [10], BLUMER [11], DAVIS [12], THOMAS [13]. Their problems in some aspects differ from the problem dealt with by us.

When a parallel radiation reaches a spherical particle the crystal acts as a spherical lens. (See Fig. 3.) The phenomenon may be observed with the microscope too, the central area of nearly spherical microcrystals only being bright. Using the optical system of Fig. 1, the rays traversing a microcrystal and leaving it inside a circle of 4,5 micron diameter, reach the photocathode. It was shown that the intensity of radiation traversing a crystal and reaching the photocathode may be described by the formula

$$I = I_0 f_s e^{-\mu l}\,, \tag{3}$$

denoting by I_0 the intensity of incident (background) radiation, by μ the absorption coefficient, and by l the diameter of the particle.

$$f_s = G(l) \cdot l^2\,. \tag{4}$$

$G(l)$ is a function of complicated integrals, based on the Fresnel formulas. Its deduction is given in the Appendix of this paper.

The experiments disproved the spherical crystal model. For non-absorbed radiation f_s was calculated and experimentally determined. Although the effect of collecting radiation of spherical crystals predicted by the theory was found experimentally, the calculated values of f_s (depending on the particle size) differ strongly from the experimental data. The discrepancies may be explained by the deviations from the rigorously spherical shape and by the submicroscopic roughness of the crystal surface. The calculations are valid only for optically perfect crystals. The incident radiation was not perfectly parallel but slightly divergent. Also the imperfections within the crystals may cause deviation from the theory [30, 31].

c) *The empirical model.* As was mentioned, the application of non-absorbed radiation was a criterium for the usefulness of the plane-parallel, resp. spherical crystal models. The assumption that ZnS-type microcrystals do not absorb the 5460 and 5770 Å mercury lines, is in agreement with the measurements

on single microcrystals performed by PIPER [14], CZYZAK [15] and co-workers and on evaporated films carried out by HALL and FERGUSON [16]. The diffuse reflection spectra confirm too this assumption [5, 17, 18, 19, 20]. The application of non-absorbed radiation makes possible the determination of the ultraviolet absorption coefficient. Irradiating a crystal by non-absorbed radiation, it is either collecting the light rays because it acts as a spherical lens or else scattering them because of its irregular shape. Examining the case of non-absorbed radiation and using the former notations I and I_0, the quantity

$$f_0 = I/I_0 \tag{5}$$

is the empirically determined "shape factor" of the crystal.

Approximately it may be supposed that f_0 depends only on the shape, magnitude and surface of the crystal and is not varying with the wavelength. Naturally this is only an assumption, since f_0 depends on the refractive index and consequently on the wavelength. The small size of the particles (10—40 micron) permits this approximation. The effect of the refractive index is reduced by using oil immersion. The assumptions using the empirical model are more moderate than those using the plane-parallel or spherical crystal models.

In the case of absorbed radiation, the intensity I_λ of radiation traversing the crystal and reaching the photocathode is given by

$$I_\lambda = I_{0\lambda} f_0 \, e^{-\mu l} , \tag{6}$$

denoting by $I_{0\lambda}$ the background radiation. l is the light path in the crystal. l was taken equal to the diameter in the case of nearly spherical crystals.

The above assumptions are valid if only light rays traversing the crystal are reaching the photocathode, and no radiation gets to it which has gone round the crystal. Such disturbing effect may be caused by stray light, diffraction, slight divergence of the incident radiation, etc. To clarify the question, perfectly opaque particles (nickel, graphite powder) of 5—40 micron diameter were settled on the slide. The attenuation of the radiation was examined for different particle sizes and wavelengths (3650, 4358, and 5770 Å). It was found that the attenuation did not vary with the wavelength and practically not with the particle size. Its value was 89—91%. Consequently, nearly 10% of the incident radiation goes round the particle and reaches the photocathode. For the non-absorbed radiation the measured intensity is

$$I = 0{,}1 \, I_0 + f I_0 , \tag{7}$$

f being the real shape-factor of the crystal.

For the absorbed radiation we have

$$I_\lambda = 0{,}1 \, I_{0\lambda} + I_{0\lambda} f \, e^{-\mu l} \tag{8}$$

hence

$$e^{-\mu l} = \frac{1}{f}\left(\frac{I}{I_0} - 0{,}1\right). \tag{9}$$

This formula was used for evaluating the experimental data. It is much simpler than any expression derived by the statistical methods.

Table I

l micron	f_0 5770	f_0 5460	μ/cm 3650	μ/cm 4060	μ/cm 4368	Å
13,5	1,31	1,17	627	137	107	
13,5	1,55	1,58	583	334	178	
14,9	1,19	1,28	678	235	114	
14,9	1,32	1,44	277	124	124	
14,9	0,97	0,94	624	218	168	
15,6	1,33	1,27	640	250	157	
15,6	1,17	1,09	782	286	308	
16,9	0,885	0,885	438	93	77	
16,9	0,72	0,735	418	178	77	
17,6	1,64	1,88	765	262	131	
18,2	0,815	0,79	335	256	49	
20,3	1,56	1,78	582	221	160	
20,3	1,41	1,68	313	191	40	
21,6	2,11	2,41	540	192	88	
21,6	0,483	0,50	304	172	40	
22,3	1,3	1,12	502	238	73	
23,6	0,548	0,585	242	89	54	
23,6	1,39	1,13	402	191	144	
25	0,94	1	496	214	69	
27	1,96	1,78	395	158	121	
30,4	0,84	0,77	291	95	84	
33,8	0,736	0,743	328	58	43	
$\bar{\mu}$			478	195	110	
μ_m			292	84	45	

Table I shows the experimental results for a 90 ZnS-10 CdS-Cu luminescent powder. The Table contains the values of f determined with the 5460 and 5770 Å mercury lines. Practically they are the same. It may be seen from Table I that evaluating the experimental data by basing oneself on the empirical model, the values of absorption coefficients have the same magnitude. $\bar{\mu}$ is the average

value of the different μ-s. The differences of the individual μ values may be caused by several factors. These are : 1. the uncertainty of the determination of l (the vertical light path l was determined by horizontal observation, by means of the ocular micrometer.) 2. The shape factor too may cause errors. 3. Also interference effects [24] are possible which were neglected when determining f. 4. The absorption of single microcrystals may differ too, though very homogeneous microcrystalline powders were examined. 5 The most important factor is the real light path in the single microcrystals. ANTONOV-ROMANOVSKY [8] distinguished the perfectly regular and irregular-shaped crystals. The light passes through a perfectly regular crystal (e. g. a sphere or a cube) without internal total reflections, while the rays are repeatedly totally reflected while traversing an irregular shaped crystal. The effect of internal reflections occurs only in the case of absorbed radiation.

The true value of the absorption coefficient is not the average $\bar{\mu}$ but the minimum value of the single μ-s, μ_m. It may be assumed that the minimum values are the values found when the radiation traverses the crystal only once. This corresponds to the perfectly regular-shaped crystals. To eliminate possible errors in the determination of the minimum values from measurements of a flat crystal, several crystals were taken into account (they are underlined in Table I). The true value of the absorption coefficient cannot be determined by any statistical method because of the lengthening of the light path caused by internal reflections.

2. The checking of the method

The microscope photometer and the method for evaluation were experimentally checked by measurements of large single crystals and microcrystals. Large ZnS crystals were not suitable for this purpose because the conditions of their preparation differ considerably from those of microcrystals. Grounded glass [5, 7, 9] was not practical, since the shape of the glass particles differs strongly from that of real microcrystals. Glass powder has nearly plane-parallel particles. $K_2Cr_2O_7$ was chosen as a suitable material.

200—370 micron thick and 2—4 mm large plates were cut out of large single crystals and polished. The absorption was determined by the attenuation of the light intensity. The samples transmitted the 5770 Å radiation without observable attenuation. The absorption of $K_2Cr_2O_7$ for 3650 and 4358 Å being very strong, the 5460 Å mercury line was examined. The absorption coefficient was determined on 4 crystal samples and several measurements on the individual large crystals were carried out. The value of the absorption coefficient varied between 93—113/cm. (The deviations are due to local imperfections in the crystals.) The average value was

$$\mu_{5460} = 103/\text{cm} .$$

$K_2Cr_2O_7$ real microcrystals were examined with the microscope photometer and the experimental data were evaluated by the empirical model. The results are represented in Table II, they are similar to those of Table I. The minimum values of μ are underlined. The mean value of the minima is

$$\mu_m = 104 \cdot 8/\text{cm}\,.$$

This result is in excellent agreement with the value determined on large single crystals.

Table II

L	f_0	μ_{5460}/cm
10	0,156	1040
10	0,64	285
10,4	0,23	625
10,4	0,27	197
11,2	0,39	390
11,2	0,31	250
11,2	0,58	321
12	0,52	583
12	0,71	108
14	0,44	307
14	0,34	197
14	0,94	103
14,4	0,21	368
16	0,86	97
16	0,62	157
16	0,33	111
18	0,61	186
18	0,21	316
18	0,64	162
μ		306
μ_m		104,8

3. The absorption coefficient of some ZnS-type materials

Many authors have dealt with the absorption of ZnS-type luminescent materials, but they have only determined the diffuse reflection spectra of luminescent powders [17, 18, 19, 20, 21, 22]. The reflection spectra of diffuse powders furnish only a rough estimation of the absorption. No reliable values

of the absorption coefficient of ZnS-type materials determined by diffuse reflection measurements have been published in the literature. Recently BRUMBERG and PEKERMAN [4] determined the absorption coefficient of ZnS-Cu by a microscopic method. PIPER [14], CZYZAK, REYNOLDS [15, 23], HALL [16] and co-workers examined the absorption of large single crystals and evaporated films. The properties of ZnS-type luminescent materials are strongly affected by the conditions of preparation, thus the absorption measurements of large single crystals or evaporated films are not quite equivalent to those of microcrystals.

The ZnS and ZnCdS microcrystals examined in our laboratory were prepared by I. HANGOS and K. TÓTH. The specimens were fired in covered silica crucibles. The conditions of preparation of the luminescent powders are represented in Table III.

Table III

Material	Activator	Firing temperature	Firing time	Applied flux material
1. hex. ZnS-Ag	2×10^{-4} g/g Ag	1160 °C	1 hour	4% NaCl
2. hex. ZnS	—	1160 °C	1 «	4% «
3. cub. ZnS-Ag	2×10^{-4} g/g Ag	960 °C	1 «	4% «
4. hex. ZnS-Cu	2×10^{-4} g/g Cu	1160 °C	1 «	4% «
5. 90ZnS-10CdS-Cu	6×10^{-4} g/g Cu	1180 °C	1 «	4% NaCl+1% NH_4Cl
6. 50ZnS-50CdS-Ag	10^{-4} g/g Ag	960 °C	1 «	4% NaCl

Three samples of hex. ZnS-Ag were prepared. Sample No. 3 and the hex. ZnS were prepared rigorously under the same conditions, in order to study the effect of the Ag activator. Table IV contains the results of the measurements. The values of the absorption coefficients μ are in cm^{-1}.

Table IV

Material	3650		4060		4358	
	$\bar{\mu}$	μ_m	$\bar{\mu}$	μ_m	$\bar{\mu}$	μ_m
Hex. ZnS-Ag Sample No. 1	372	120				
« « « No. 2	538	148				
« « « No. 3	397	124				
Hex. ZnS	340	57,3				
Cub. ZnS-Ag	364	139				
Hex. ZnS-Cu	423	220	144	77,2	64,5	13
Hex. 90ZnS-10CdS-Cu	453	292	189	78	107	43
50ZnS-50CdS-Ag	843	636	740	555	131	80

It may be seen from Table IV that only slight differences have been found in the μ_m values of the 3650 Å absorption coefficient for the three different samples of hex. ZnS-Ag. The differences are larger for the $\bar{\mu}$ values, $\bar{\mu}$ being strongly dependent on the individual crystals examined. The variations of the absorption coefficients with wavelength were examined for some samples. For ZnS-Ag the absorption is slight at 4060 and 4350 Å, thus its determination is uncertain. The absorption is increasing with decreasing wavelength. The Cu

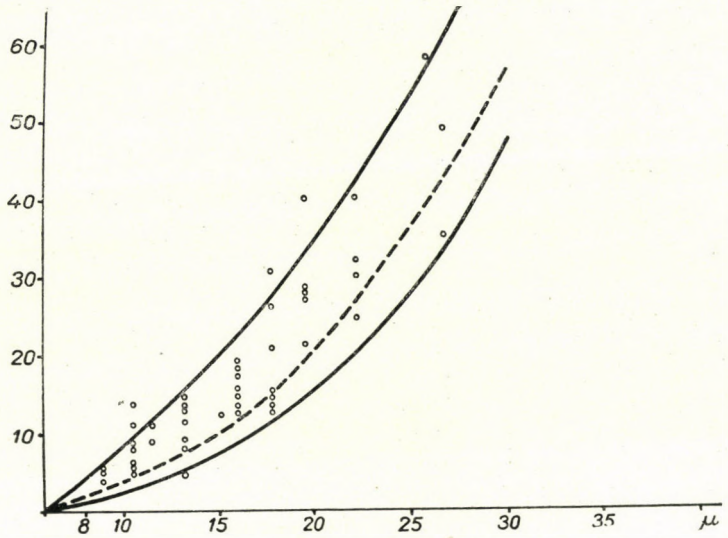


Fig. 5. Light emission of microcrystals, plotted against the particle size

activator causes a stronger absorption than the Ag. Replacing in the crystal lattice Zn atoms by Cd atoms, the absorption is increasing. These results are in agreement with the diffuse reflectance measurements. The value of the 3650 Å absorption coefficient of ZnS-Cu is in good agreement with the value found by BRUMBERG and PEKERMAN. The absorption coefficients of calcium phosphates and willemites determined by BODÓ [5, 25] have the same order of magnitude as those of ZnS-type materials.

III. The emission of single luminescent microcrystals

BODÓ [5] investigated the surface brightness of calcium halophosphate microcrystals, using a visual compensating method. Plotting the average brightness of the crystals against the particle size, he found the same curve as that for the dependence of absorption on the crystal diameter. Thus a relation was found between the absorption and brightness of microcrystals. In a study undertaken on similar lines on ZnS-type microcrystals the microscope photo-

meter was used. The light emission of single microcrystals was examined. The luminescent powder consisted of nearly spherical crystals of approximately 5—40 micron. Particles deviating strongly from the spherical shape were excluded from the examination.

Fig. 5 shows the experimental results for a 90ZnS-10CdS-Cu luminescent powder ; the photocurrent of the multiplier phototube is plotted against the particle size. The results of the single observations (crystals) represented by points on the diagram are not lying on a single curve but scattered over an area limited by two limiting curves. Similar results were found for ZnS-Cu 50ZnS-50CdS-Ag and ZnS-Ag. The lower limiting curve may be described by a function :

$$I_l = kl^2 (1 - e^{-al}) , \tag{10}$$

denoting by I_l the photocurrent of the phototube, and by l the particle diameter. k and a are suitable constant parameters. Similarly the upper limiting curve is a parabola :

$$I_u = kl^2 . \tag{11}$$

The parameter k has the same value as in formula (10).

The effects may be explained as follows : Let us suppose that the crystals have approximately spherical shapes. Assuming that the incidence of radiation is the same with different individual crystals, the absorbed energy is proportional to the surface (l^2) of the crystals. In the case of particles of entirely irregular surfaces, the incident ultraviolet radiation is totally reflected within the crystal several times and cannot escape from it, the radiation being almost totally absorbed within the crystal. It may be supposed that the emission of single crystals is proportional to the absorbed radiation. The efficiency of luminescence may be supposed to be equal for each microcrystal. Consequently, the light emission of single crystals is proportional to l^2. The upper limiting curve fulfils the condition for the entirely irregular-shaped crystal[8].

Let us suppose that some particles are perfect spheres, i. e. perfectly regular-shaped crystals, thus the radiation traverses the particles only once. The average light path is approximately equal to the crystal diameter. The absorption of radiation entering across an elementary surface dF of the crystal may be described by

$$I_0 KdF \int_0^l e^{-\mu x} dx = I_0 KdF (1 - e^{-\mu l}) , \tag{12}$$

denoting by I_0 the intensity of incident radiation, by μ the absorption coefficient and by K a constant. K may be calculated by the Fresnel formulas. Its value depends on the angle of incidence, therefore it is varying along the sur-

face. Integrating formula (12) over the surface of the crystal, the entire absorbed energy may be calculated. This complicated calculation, however, is unnecessary, because supposing similar conditions of illumination for different crystals we have

$$\int I_0 K dF = k = \text{constant}. \tag{13}$$

Thus the entire absorbed energy is given by

$$kl^2 (1 - e^{-\mu l}) . \tag{14}$$

In formula (14) the constant k may be calculated from the upper limiting curve of Fig. 5. In the case of perfectly irregular-shaped crystals $e^{-\mu l} \cong 0$ because of the considerable lengthening of the light path. Choosing the parameter of formula (10) $a = \mu_m$ we get the lower limiting curve of Fig. 5. ($\mu_m = 292$ was taken from Table I.) The lower limiting curve of Fig. 5 corresponds to the perfectly regular-shaped crystals. Putting $\bar{\mu} = 478$ in formula (14), we get the dotted line in Fig. 5. This corresponds to the average surface brightness vs. particle size curve of BODÓ [5]. A small fraction of microcrystals examined corresponds to the perfectly regular, resp. irregular shape. The majority of the experimental points lies between the limiting curves.

The absorption coefficient of luminescent microcrystals may be determined by examining the emission of single microcrystals and evaluating the upper limiting curve, similarly to Fig. 5. This method can be used for 3650 Å, but is not practical for larger wavelengths because ZnS-type materials are excited by them to a lesser degree and the emission intensity is insufficient for photoelectric measurements.

IV. Determination of the refractive index of microcrystals

The reflection of crystals is dependent on the refractive index, according to the Fresnel formulas, thus the refractive index can be determined from reflection measurements. Very great difficulties are encountered while determining the refractive index of microcrystals, because they are diffuse reflecting. The reflectance of powders depends not only on the refractive index, but on the particle size and absorption too [5, 6, 7, 8, 9, 26]. The determination of the refractive index of microcrystals is an old problem of optics, nevertheless only four authors have dealt with the problem in connection with luminescence. DE VORE and PFUND [27] determined the refractive index of ZnS powders of 1 micron particle size in the infrared. BODÓ [5] determined the refractive index of apatite microcrystals in the ultraviolet with the

help of his statistical method and diffuse reflectance measurements. He examined the reflectance of the fraction containing the largest particles (40 micron). Unfortunately BODÓ's method could not be used in practice for ZnS microcrystals, because their particle size is smaller than 40 micron. Recently SCHULZ [28] determined the refractive index of plane-parallel CdS microcrystals with an interference microscope. The reflection of microcrystals was examined with the microscope photometer.

1. Interpretation of the reflection phenomena of microcrystals

The incident radiation was not parallel but convergent, focussed on the single crystal examined. The reflection could be calculated by the Fresnel formulas. It was supposed, that the single crystals had nearly spherical shape. The light was focussed on the centre of the sphere. In this case, the crystal was acting as a plane-parallel body for each light ray. The radiation incident on the surface of the sphere was reflected partly by the upper surface, partly by the bottom surface of the crystal. The latter behaved as a spherical mirror. Denoting by $i_{\max}$ the aperture angle of the microscope and by I_0 the radiation flux per unit solid angle, the reflected radiation I_s is given for non-absorbed radiation by

$$I_s = I_0 R_s = \int_0^{2\pi} \int_0^{i_{\max}} \frac{2\alpha}{1+\alpha} \sin i \cdot di \cdot d\vartheta , \tag{15}$$

$$R_s = 4\pi (1 - \cos i_{\max}) \frac{\alpha}{1+\alpha} , \tag{15a}$$

$$\alpha = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 .$$

n is the refractive index. Using BODÓ's formula for the absorbed radiation, we have

$$R_s = 2\pi (1 - \cos i_{\max}) \frac{\alpha (1 + e^{-2\mu l} - 2\alpha e^{-2\mu l})}{1 - \alpha^2 e^{-2\mu l}} . \tag{16}$$

l is the crystal diameter.

The microscopic examination of ground glass showed that the single particles were nearly plane-parallel. The glass slide might be considered an infinite medium. The microscope optical system projected only a circular area of 8 micron diameter on the photocathode, the rays reflected from the bottom surface of the slide emerged at a larger distance from the optical axis.

Fig. 6 represents the ray-tracing. Having examined the reflection of the slide, the incident light beam was focussed on the surface of the slide. The reflected radiation was calculated from the Fresnel formulas. The incident radiation was supposed to be circular-polarized, thus the sum of two integrals furnished the reflected radiation.

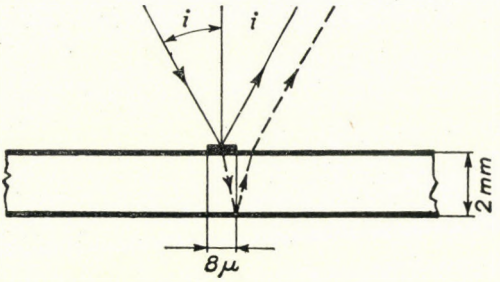


Fig. 6. Reflection on the glass slide

$$I_p = I_0 R_p = \frac{1}{2} I_0 \int_0^{2\pi} \int_0^{i_{\max}} \left(\frac{n - \dfrac{\cos i'}{\cos i}}{n + \dfrac{\cos i'}{\cos i}} \right)^2 \cos i \cdot \sin i \, di \, d\vartheta + \tag{17}$$

$$+ \frac{1}{2} I_0 \int_0^{2\pi} \int_0^{i_{\max}} \left(\frac{1 - \dfrac{\cos i'}{\cos i}}{1 + \dfrac{\cos i'}{\cos i}} \right)^2 \cos i \cdot \sin i \, di \, d\vartheta \, .$$

The meaning of I_0 is the same as in formula (15), i denotes the angle of incidence, i' the angle of refraction.

$$\cos i' = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n^2}} \, .$$

Carrying out the calculation for $n = 1{,}5$ and for strongly absorbed radiation, it was found

$$R_s/R_p = 1{,}04.$$

It was necessary to carry through the above calculation in order to compare the reflection of single spherical microcrystals with that of the slide. It was found that the application of the simple formula

$$R = a = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \tag{19}$$

would cause only a slight error, therefore it was used for the evaluation.

2. *Evaluation of the reflection measurements*

The reflection measurements showed that the phenomena of reflection were much more complicated than those of absorption. The reflection of single glass particles hardly differed from each other. Comparing the reflection of the slide and of the glass particles we get

$$x\,a_s = \frac{2\,a_g}{1 + a_g}, \tag{20}$$

denoting by a_g resp. a_s the reflection coefficient of the glass, resp. of the slide. The glass powder particles are reflecting the radiation both from their upper and bottom surfaces, the slide only from one surface. For $a_g = a_s$ we would follow ($n = 1{,}52$) $x = 1{,}91$. Experimentally $x = 1{,}84-2$ was found for 3650 Å and 1,77—1,92 for 5770 Å. The surface imperfections of the glass particles may possibly cause such uncertainties.

The results obtained for ZnS-Ag microcrystals were more disadvantageous. The measurements were carried out at 3650 and 5770 Å. Several authors [14, 15, 16, 23, 29] determined the refractive index of ZnS for large single crystals or evaporated films. They found approximately $n = 2{,}35$ at 6000 Å. At 5770 Å the crystals are reflecting from two surfaces similarly to the case of ground glass. Thus the refractive index would become

$$x\,a_s = \frac{2\,a_c}{1 + a_c}, \tag{21}$$

denoting by a_c the reflection coefficient of the crystal. For $n_c = 2{,}35$ and $n_s = 1{,}52$, it would be $x = 5{,}96$. Experimentally $\bar{x} = 3{,}71$ ($n_c = 1{,}83$) and $x_{\max} = 8$ ($n_c = 2{,}8$) were found. The situation is worse for 3650 Å. Supposing that only the upper surface of the crystal is reflecting, and the radiation reflected from the bottom surface is almost entirely absorbed by the lengthened light path, we would have

$$x\,a_s = a_c, \tag{22}$$

when $n_c = 2{,}35$, $x = 3{,}48$. Experimentally, $\bar{x} = 1{,}7$ ($n_c = 1{,}8$) and $x_{\max} = 3{,}22$ ($n_c = 2{,}25$) were found from 20 measurements.

The single microcrystals differ considerably from the assumed simplifying models. The discrepancies may be explained by surface imperfections and by sub-microscopic roughness of the crystals showing diffuse reflectance. Thus only a small fraction of reflected radiation reaches the photocathode. The effect is not so pronounced for the non-absorbed radiation, because the

bottom surface of the crystal acts as a spherical mirror. As was mentioned, the irregular reflection of single microcrystals may cause the discrepancies of the absorption phenomena too.

For the refractive index of microcrystals, the microscope photometric reflection measurements give only approximate values. But in the case that it is impossible to prepare large single crystals, the method is suitable to estimate the refractive index.

APPENDIX

The approximate theory of the spherical crystal model

Let us suppose that the single microcrystals are perfect spheres and the incident radiation is perfectly parallel. Using the optical system of Fig. 1,

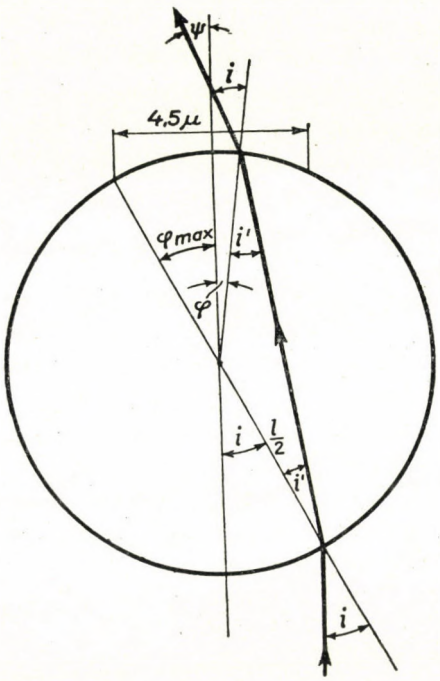


Fig. 7. Ray-tracing in a spherical crystal

Fig. 7 shows the ray-tracing in the particle. The processes of the entrance and emergence of light may be treated by help of the Fresnel formulas. The radiation traversing the crystal is partly absorbed. In the case of an ideal spherical crystal internal total reflection never occurs [8].

Using the notation of Fig. 7 the conditions for a ray to reach the photocathode are given by

$$\varphi < \varphi_{\max}, \tag{1}$$

$$\varphi_{\max} = \arcsin \frac{4{,}5}{l}, \tag{2}$$

$$\Psi < \Psi_{\max}, \tag{3}$$

denoting by $\Psi_{\max}$ the aperture angle of the microscope and by l the diameter of the sphere. φ and Ψ are dependent on the angle of incidence i and on the refractive index n.

From Fig. 7 follows

$$\varphi = 2\,i' - i, \tag{4}$$

$$\Psi = i - \varphi, \tag{5}$$

$$\frac{\sin i}{\sin i'} = n, \tag{6}$$

$\varphi_{\max}$ and $\Psi_{\max}$ determine the maximum value of $i_{\max}$, the light path within the crystal being

$$l \cos i'.$$

The intensity of radiation reaching the photocathode may be calculated by integrating the Fresnel formulas over the surface of the sphere, taking into account the attenuation of intensity caused by the absorption. According to the Fresnel formulas, part of the light is reflected on each surface of the crystal.

The calculations are carried out using the following assumptions :

1) The crystals are perfect spheres ;

2) The incident radiation is perfectly parallel to the axis of the optical system ;

3) The incident light is circular polarized ;

4) The light, having passed through the crystal, remains circular polarized ;

5) The crystal is isotropic ;

6) The light path within the crystal is equal to its diameter ;

7) Interference effects in the crystal are negligible ;

8) Only light rays traversing the crystal but once were taken into account. The internally reflected radiation traversing the crystal at least three times before reaching the photocathode is practically absorbed, because of its pro-

longed light path. Fig. 8 represents the case of non-absorbed radiation. It may be seen from the Figure that the internally reflected radiation emerges for a polar angle ω

$$\omega = 6\,i' - i\,, \tag{7}$$

$$\omega < \varphi_{\max}\,. \tag{8}$$

Only the rays of very small angle of incidence (i) reach the photocell. They are strongly attenuated because of the numerous internal reflections. Thus the effect of the internally reflected radiation may be neglected.

Using the above assumptions, the radiation I_t reaching the photocathode is given by 4 integrals (because of the polarization effects), based on the Fresnel formulas. Denoting by I_0 the intensity of the incident radiation we get

$$\begin{aligned} I_t = I_0 l^2 \Bigg\{ & \int_0^{2\pi}\int_0^{i_{\max}} \frac{\sin i \cos i\, e^{-\mu l \cos i'}}{\left(n + \dfrac{\cos i'}{\cos i}\right)^2 \left(\dfrac{1}{n} + \dfrac{\cos i}{\cos i'}\right)^2} di\, d\vartheta + \\ & + \int_0^{2\pi}\int_0^{i_{\max}} \frac{\sin i \cos i\, e^{-\mu l \cos i'}}{\left(n + \dfrac{\cos i'}{\cos i}\right)^2 \left(1 + \dfrac{1}{n}\dfrac{\cos i}{\cos i'}\right)^2} di\, d\vartheta + \\ & + \int_0^{2\pi}\int_0^{i_{\max}} \frac{\sin i \cos i\, e^{-\mu l \cos i'}}{\left(1 + n\dfrac{\cos i'}{\cos i}\right)^2 \left(\dfrac{1}{n} + \dfrac{\cos i}{\cos i'}\right)^2} di\, d\vartheta + \\ & + \int_0^{2\pi}\int_0^{i_{\max}} \frac{\sin i \cos i\, e^{-\mu l \cos i'}}{\left(1 + n\dfrac{\cos i'}{\cos i}\right)^2 \left(1 + \dfrac{1}{n}\dfrac{\cos i}{\cos i'}\right)^2} di\, d\vartheta \Bigg\}\,, \end{aligned} \tag{9}$$

$$\cos i' = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n^2}}\,. \tag{10}$$

In consequence of assumption (6)

$$e^{-\mu l \cos i'} \cong e^{-\mu l}\,, \tag{11}$$

thus :

$$I_t = I_0 l^2 e^{-\mu l} G(l)\,. \tag{12}$$

$G(l)$ is a function depending on l and n.

The integrals were calculated for some values of n and i_{max}.

The calculations are interesting for $n = 1{,}5$ (the refractive index of ZnS-Ag, embedded in vaseline oil) at the 5770 Å wavelength. For the non-absorbed radiation, $\mu \cong 0$, hence $G(l)$ can be calculated. The shape factor is

$$f_s = \frac{I_0 l^2 G(l)}{I_0 4{,}5^2 \frac{\pi}{4}} . \tag{13}$$

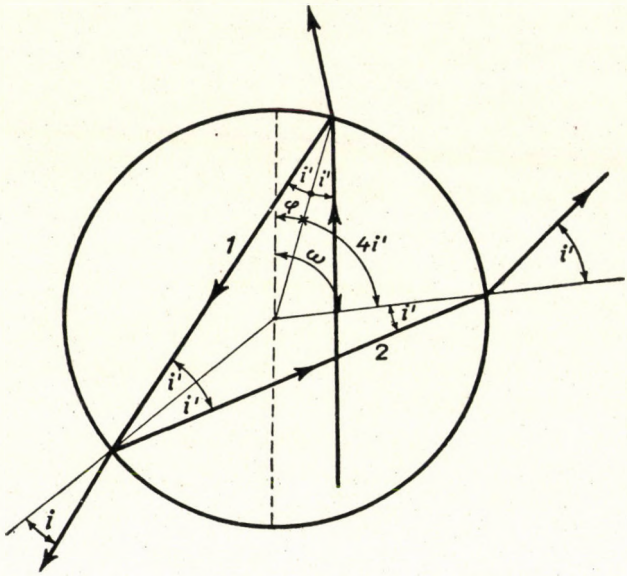


Fig. 8. Internally reflected rays in a spherical crystal

The denominator of the fraction is the intensity of background radiation, reaching the photocathode. Table V contains the calculated values of f_s.

Table V

Crystal diameter micron	shape factor f_s
10	3,9
15	8,74
20	15,6
25	17,1
30	12,2
35	12,1

As was supposed, the light path turns out to be

$$l = l \cos i' ;$$

instead of l the average light path $\bar{l}$ might be used

$$\bar{l} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{i_{max}} l^3 \cos i \sin i \cos i' \, di \, d\vartheta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{i_{max}} l^2 \cos i \sin i \, di \, d\vartheta} , \tag{14}$$

$$\bar{l} = 0{,}89\, l , \qquad \text{for } l = 25 \text{ micron} ,$$

$$\bar{l} = 0{,}98\, l , \qquad \text{for } l = 35 \text{ micron} .$$

The differences may be neglected. Greater uncertainties can originate from measuring the particle size. Thus in accordance with the literature $\bar{l}$ was taken equal to l.

Acknowledgements

The author wishes to express his thanks to Z. Bodó for the discussion of the results, to J. Ádám for his help in the measurements, to I. Hangos and K. Tóth for the preparation of the luminescent materials and to E. Németh for building the microscope photometer.

REFERENCES

1. J. F. Waymouth and F. Bitter, Phys. Rev., **95**, 941, 1954.
2. E. M. Deeley, J. Sci. Instr., **32**, 263, 1955.
3. S. Bourghardt, S. O. Brattgard, H. Hydén, B. Jiewertz and S. Larsson, J. Sci. Instr., **30**, 464, 1953.
4a. Е. М. Брумберг и Ф. М. Пекерман, ДАН, **LXI**, 43, 1948.
4b. Е. М. Брумберг и Ф. М. Пекерман, Изв. Акад. Наук, Сер. Физ., **13**, 218, 1949.
5. Z. Bodó, Acta Phys. Hung., **1**, 135, 1951.
6. B. Mühlschlegel, Ann. der Phys., **9**, 29, 1951.
7. P. P. Johnson, J. Opt. Soc. Am., **42**, 978, 1952.
8. В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ, **26**, 459, 1954.
9. О. П. Гирин и Б. Н. Степанов, ЖЭТФ, **27**, 467, 1954.
10. A R. Mecke, Ann. der Phys., **61**, 623, 1920.
11. H. Blumer, Z. für Phys., **38**, 920, 1926.
12. G. E. Dawis, J. Opt. Soc. Am., **45.**, 572, 1955.
13. P. H. Thomas, Brit. J. Appl. Phys., **3**, 385, 1953.
14. W. P. Piper, Phys. Rev., **92**, 23, 1953.
15. S. J. Czyzak, D. C. Reynolds, R. C. Allen and C. C. Reynolds, J. Opt. Soc. Am., **44**, 864, 1954.
16. J. F. Hall and W. E. C. Ferguson, J. Opt. Soc. Am., **45**, 75 and 714, 1955.
17. J. H. Gisolf, Physica, **6**, 84, 1939.
18. C. J. Brasefield, Phys. Rev., **58**, 436, 1940.
19. H. W. Leverenz, J. Opt. Soc. Am., **30**, 309, 1940.
20. М. Аленсев и А. А. Черепнев, ЖЭТФ, **26**, 474, 1954.
21. R. H. Bube, J. Chem. Phys., **20**, 708, 1952; Phys. Rev., **90**, 70, 1953.
22. H. A. Klasens, J. El. Chem. Soc., **100**, 72, 1953.

23. D. C. Reynolds, S. J. Czyzak, R. C. Allen and C. C. Reynolds, J. Opt. Soc. Am., **45**, 136, 1955.
24. R. D. Barnes and M. Czerny, Phys. Rev., **38**, 338, 1931.
25. Z. Bodó, Acta Phys. Hung., **2**, 5, 1952.
26. Е. В. Жидкова, ЖЭТФ, **27**, 458, 1954.
27. J. R. deVore and A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am., **37**, 826, 1947.
28. G. R. Schulz, Naturwiss., **41**, 525, 1954.
29. J. R. deVore, J. Opt. Soc. Am., **41**, 416, 1951.
30. S. P. F. Humphreys-Owen, Proc. Phys. Soc., **68B**, 325, 1955 and **69B**, 350, 1956.
31. R. Fürth, Proc. Phys. Soc., **69B**, 255, 1956.

НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОМОНОКРИСТАЛЛОВ

Дь. Гергей

Р е з ю м е

Автором был построен фотоэлектрический микроскоп — фотометр для изучения поглощения, излучения и отражения некоторых микрокристаллов. Фотометр состоит из микроскопа Цейса, ртутной лампы и фото-электронно-умножителя.

Была исследована светопроницаемость некоторых микрокристаллов. При обсуждении результатов измерения не удалось получить надежных значений для коэффициента поглощения, ни на основе планпараллельной, ни на сферической модели кристалла. Эмпирическая модель, использующая непоглощенные лучи, дала возможность определить коэффициент поглощения для ультрафиолетовой линии с длиной волны 3650 Å.

Определялись коэффициенты поглощения некоторых веществ типа ZnS. Коэффициенты поглощения для длины волны 3650 Å оказались следующими: ZnS-Ag (вуртцит) 124; ZnS-Ag (сфалерит) 139; ZnS-Cu (вуртцит) 220; ZnS (вуртцит) 57,3; 90 ZnS-10 CdS-Cu 292; 50 ZnS-50 CdS-Ag 636/см.

Светоизлучение микрокристаллов возрастает с квадратом диаметра. Оно зависит от оптического пути, проиденного в кристаллах ультрафиолетовыми лучами. Можно определить коэффициент ультрафиолетового поглощения из зависимости излучения от величины кристаллов.

Показатель преломления микрокристаллов определяется при помощи измерения отражений под микроскопом.

ÜBER DIE WAHRSCHEINLICHKEITSTHEORETISCHE BEHANDLUNG DER ANODENSTROMSCHWANKUNGEN VON ELEKTRONENRÖHREN

Von

L. TAKÁCS

FORSCHUNGSINSTITUT FÜR MATHEMATIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von A. Rényi. — Eingegangen: 6. III. 1956)

Bei der Untersuchung der Anodenstromschwankungen von Elektronenröhren spielen im allgemeinen zwei Probleme eine wesentliche Rolle. Erstens: Durch welches Gesetz wird der momentane Wert des Anodenstromes bestimmt? Und zweitens: Mit welchen Amplituden treten die Komponenten von verschiedenen Frequenzen des Stromes auf, d. h. was für ein »Leistungsspektrum« hat der Strom? Die erste Lösung der aufgeworfenen Probleme wurde von W. SCHOTTKY [14] in 1918 gegeben. In unserer Abhandlung werden die Verallgemeinerung der erwähnten Resultate von SCHOTTKY und ausserdem eine exaktere Lösung des Problems behandelt, welche der Verfasser im Laboratorium des Forschungsinstituts für Fernmeldetechnik (früher Tungsram Forschungslaboratorium) in Újpest während des Jahres 1953 ausgearbeitet hat.

§ 1. Über W. Schottky's Untersuchungen

W. SCHOTTKY [14] hat entdeckt, dass der Anodenstrom bei Elektronenröhren eine stetige Schwankung aufweist. Bekanntlich treten die Elektronen aus der Kathode der Elektronenröhren in diskreten Zeitpunkten aus, und jedes Elektron trägt eine endliche Ladung von $\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb mit sich. W. SCHOTTKY benutzte die klassische Definition des Stromes, nach welcher der entstehende Strom gleich der während der Zeiteinheit von der Kathode fortgehenden Ladung ist. Die Zahl der während der Zeiteinheit aus der Kathode austretenden Elektronen zeigt aber eine zufällige Schwankung, d. h. sie ist eine Zufallsveränderliche, und darin ist auch die Schwankung des Anodenstromes begründet. W. SCHOTTKY nahm in seinen Überlegungen an, dass die Anzahl der aus der Kathode während eines gegebenen Zeitintervalls austretenden Elektronen, die mit der Zufallsveränderlichen ξ_t bezeichnet werden soll, der Poissonschen Verteilung folgt, d. h. dass die Wahrscheinlichkeit, dass während des Zeitintervalls t n Elektronen austreten,

$$\mathbf{P}\{\xi_t = n\} = e^{-\lambda t} \frac{(\lambda t)^n}{n!} \tag{1}$$

ist, wobei λ die erwartete Zahl der während der Zeiteinheit austretenden Elektronen bedeutet.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Schwankungen des Anodenstroms behandelte W. SCHOTTKY drei Probleme, für welche er — sich auf das oben beschriebene Modell stützend — die unten im einzelnen beschriebenen Lösungen gewann. Die folgenden Resultate setzen die Annahme voraus, dass alle aus der Kathode austretenden Elektronen die Anode erreichen.

A) *Die Schwankung des momentanen Anodenstromes.* Nach der klassischen Definition des Stromes können wir sagen, dass, wenn ξ Elektronen während der Zeiteinheit aus der Kathode austreten, der entstehende Strom $i = \varepsilon\xi$ ist. Sein Erwartungswert ist

$$\mathbf{E}\{i\} = \varepsilon\lambda,$$

da nämlich nach der Annahme (1) $\mathbf{P}\{\xi = n\} = e^{-\lambda}\lambda^n/n!$. Wenn die Bezeichnung $\mathbf{E}\{i\} = I$ für den mittleren Strom eingeführt wird, so ergibt sich $\lambda = I/\varepsilon$ als Wert des unbekannten Parameters λ. Das Streuungsquadrat des Stromes i ist

$$\mathbf{D}^2\{i\} = \varepsilon^2\lambda = \varepsilon I,$$

nämlich, wie wohlbekannt, stimmen der Mittelwert und das Streuungsquadrat der Poisson-Verteilung überein. Die positive Quadratwurzel des Streuungsquadrats ist die Streuung oder quadratische Schwankung:

$$\mathbf{D}\{i\} = \sqrt{\varepsilon I}\,. \tag{A}$$

Dieses erste Resultat (A) von W. SCHOTTKY drückt aus, dass im Falle eines mittleren Emissionsstromes I die Streuung des Anodenstromes gleich $\sqrt{\varepsilon I}$ ist, d. h. sie ist der Quadratwurzel des Anodenstromes proportional.

B) *Die Schwankung des über die Zeit T gemittelten Anodenstromes.* Wenn der über das Zeitintervall T gemittelte Anodenstrom durch i_T bezeichnet wird d. h. $i_T = \varepsilon\xi_T/T$, wo ξ_T die Anzahl der aus der Kathode während des Zeitintervalls T austretenden Elektronen bedeutet, dann gilt

$$\mathbf{E}\{i_T\} = \varepsilon\lambda = I$$

und

$$\mathbf{D}\{i_T\} = \sqrt{\frac{\varepsilon I}{T}}, \tag{B}$$

da jetzt $\mathbf{P}\{\xi_T = n\} = e^{-\lambda T}(\lambda T)^n/n!$. Durch dieses zweite Resultat (B) von W. SCHOTTKY wird folgende Tatsache ausgedrückt: Je grösser die Mittelungszeit T unseres Messinstrumentes ist, desto kleiner wird die Schwankung des Anodenstromes — und zwar wird sie der Quadratwurzel der Messzeit proportional sein.

C) *Das Frequenzspektrum des Anodenstromes.* Nach der obenerwähnten Auffassung besteht der Strom aus Stromimpulsen von momentaner Zeitdauer, die von den einzelnen Elektronen herrühren.

Da jedes Elektron eine endliche Ladung mit sich trägt und das Zeitintegral der einzelnen Stromimpulse die Ladung ε liefern soll, so müssen die Amplituden der Stromimpulse nach dieser Auffassung unendlich gross sein. Infolgedessen wird die Grösse des Stromes in solchen Zeitpunkten, in welchen ein Elektron die Kathode verlässt, unendlich ; danach wird der Strom aber Null bis zum Zeitpunkte des Austritts des folgenden Elektrons. Auf Grund dieses Modells bestimmte W. SCHOTTKY die spektrale Verteilung der Anodenstromschwankung. Sein Resultat war, dass die dem Frequenzintervall $\Delta\nu$ entsprechende Leistung

$$2\,\varepsilon\,I\,\Delta\nu \qquad \text{(C)}$$

ist, unabhängig davon, wo dieses Intervall $(\nu, \nu + \Delta\nu)$ sich befindet. Das ist das sog. weisse Spektrum.

Den obigen Resultaten von W. SCHOTTKY möchten wir einige Bemerkungen hinzufügen. Das Resultat (A) ist jener Spezialfall von (B), bei welchem T von der Grösse der Einheit gewählt wird. (A) sollte also nicht gesondert behandelt werden. Gegen das Resultat (B) kann man den Einwand erheben, dass, wenn T nach Null strebt, die Streuung $D\{i_T\}$ des Stromes unbegrenzt wächst ; das stimmt aber mit den Erfahrungstatsachen nicht überein. Endlich folgt aus dem Resultat (C) die Behauptung, dass die Leistung im Falle $\Delta\nu \to \infty$ unendlich wird ; das ist aber ein Absurdum. Für kleine Werte der Frequenz ($\nu < 10^8\,Hz$) liefert (C) jedoch ein Resultat, welches mit der Erfahrung gut übereinstimmt.

§ 2. Das Modell, durch welches die Erscheinung beschrieben wird

Im folgenden werden die durch die Formeln (A), (B) und (C) ausgedrückten Resultate von W. SCHOTTKY verallgemeinert. Diese Verallgemeinerung wird dadurch gewonnen, dass einerseits die exaktere Definition des Stromes zugrunde gelegt, andererseits die Erscheinung gemäss einem modernen Abschnitt der Wahrscheinlichkeitsrechnung, der Theorie der stochastischen Prozesse, behandelt wird.

Der Einfachkeit halber beschränken wir uns auf Elektronenröhren mit zwei Elektroden, d. h. auf sog. Dioden. Alle unsere Überlegungen sind aber auch für Mehrelektrodenröhren gültig.

1. Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der durch die einzelnen Elektronen hervorgerufenen Stromimpulse. Vom Standpunkte der Maxwellschen Gleichungen aus erhält man das Resultat, dass im Stromkreise der Elektronenröhre das

Elektron während seines Fortschreitens stetig einen Strom influiert. Der momentane Wert $i(t)$ dieses Stromes wird aus der folgenden Energiegleichung erhalten :

$$\varepsilon \bar{E}\, d\bar{s} = U i(t)\, dt ,$$

wobei U die Spannung zwischen Kathode und Anode, $\bar{E}$ die Feldstärke an der Stelle des Elektrons und $d\bar{s}$ die Verrückung des Elektrons während der Zeit dt bedeutet (Fig. 1). Auf der linken Seite der obigen Gleichung kommt jene Arbeit, die das Elektron während einer Verrückung $d\bar{s}$ gewinnt, vor. Auf der rechten

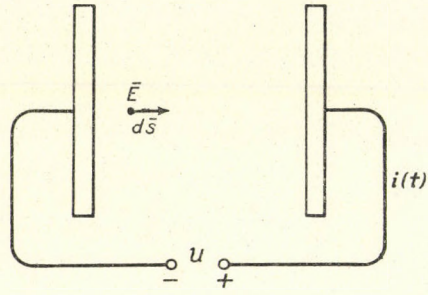


Fig. 1

Seite figuriert aber die im äusseren Stromkreise während der Zeit dt geleistete Arbeit. Die Gleichheit beider Seiten folgt aus dem Prinzip der Erhaltung der Energie. Wenn die momentane Geschwindigkeit des Elektrons durch $\bar{v} = d\bar{s}/dt$ bezeichnet wird, so wird nach dem oben Gesagten

$$i(t) = \frac{\varepsilon}{U} \bar{E}\, \bar{v} .$$

Uns interessiert aber der zeitliche Verlauf des durch ein Elektron influierten Stromes in einem gegebenen Falle. Er kann durch die Poissonsche Gleichung und durch die Bewegungsgleichung der Elektronen bestimmt werden. Die Anfangsbedingungen sollen natürlich vorgeschrieben werden ; es sind die Elektrodenanordnung der Elektronenröhren, die (konstante oder zeitlich wechselnde) Anodenspannung, die Geschwindigkeit der aus der Kathode austretenden Elektronen (es wird angenommen, dass die Elektronen die Kathodenoberfläche in der Normalenrichtung verlassen) und weiter der Mittelwert des aus der Kathode austretenden Emissionsstromes (welcher konstant oder veränderlich sein kann).

Mit Hilfe der oben erwähnten Formeln kann man den zeitlichen Verlauf der Intensität eines solchen influierten Stromes bestimmen. Bezeichne

$$i = f(t, t', v_0)$$

im Zeitpunkte t die Intensität des Stromes, welcher durch ein Elektron, das im Zeitpunkte t' mit einer Anfangsgeschwindigkeit v_0 aus der Kathode heraustritt, influiert wird. Ist die Anodenspannung U konstant (hängt sie von der Zeit t nicht ab), so wird die obige Stromintensität nur von der Zeitdifferenz $u = t - t'$, der sog. Laufzeit, abhängen ; in diesem Falle sei

$$i = f(u, v_0) .$$

Nimmt man z. B. an, dass die Elektronen mit einer Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 0$ aus der Kathode austreten und sieht man von der Raumladung ab (d. h. macht man die Annahme $\bar{E} = \text{konst.}$), so wird der zeitliche Verlauf des influierten Stromes im Falle einer Diode, die aus einer ebenen Anode und einer dazu parallelen, ebenen Kathode besteht, deren gegenseitige Entfernung d ist, durch

$$i = \begin{cases} \dfrac{2\varepsilon}{\tau_0^2} u , & \text{wenn } 0 \leqq u \leqq \tau_0 , \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{2}$$

gegeben, wobei

$$\tau_0 = \frac{2d}{\sqrt{\dfrac{2\varepsilon U}{m}}}$$

die Flugzeit des Elektrons von Kathode zu Anode, U die Anodenspannung und m die Elektronenmasse ist (Fig. 2).

Betrachtet man das obige Beispiel mit der Modifikation, dass die Raumladung nicht vernachlässigt und bei der Kathode $\bar{E} = 0$ angenommen wird (Langmuirsches Röhrenmodell), so erhält man

$$i = \begin{cases} \dfrac{4\varepsilon}{\tau_1^4} u^3 , & \text{wenn } 0 \leqq u \leqq \tau_1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{3}$$

wobei nun

$$\tau_1 = \frac{3d}{\sqrt{\dfrac{2\varepsilon U}{m}}}$$

die Flugzeit des Elektrons von Kathode zu Anode ist (Fig. 3).

In den obigen Beispielen wurde überall $v_0 = 0$ angenommen. Im allgemeinen ist aber v_0 eine Zufallsveränderliche.

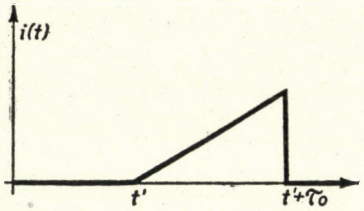


Fig. 2

2. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, die aus der Kathode austreten. Nach der klassischen Statistik sind die Anfangsgeschwindigkeiten der aus der Kathode austretenden Elektronen voneinander unabhängige Zufalls-

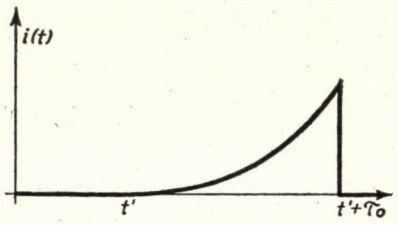


Fig. 3

veränderliche, und zwar gilt für jedes einzelne die Maxwellsche Verteilung, d. h. die Wahrscheinlichkeit, dass $v_0 \leqq v$, ist gleich

$$H(v) = 1 - e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

wenn $v \geqq 0$, und gleich $H(v) = 0$, wenn $v < 0$. Hier ist $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/grad die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur.

Wie man sieht, hängt die Geschwindigkeitsverteilung der aus der Kathode austretenden Elektronen nur von T, der Temperatur der Kathode, ab. Ist T während der Untersuchungszeit konstant, so bleibt auch die Geschwindigkeitsverteilung unverändert; sonst verändert sie sich zeitlich entsprechend der zeitlichen Veränderung von T.

3. Die Zeitpunkte der Austritte der Elektronen aus der Kathode. Man kann annehmen, dass die Zeitpunkte der Austritte der Elektronen aus der Kathode durch die Auftrittspunkte der Ereignisse eines Poissonschen Prozesses beschrieben werden können. Wenn man im allgemeinsten Falle annimmt, dass der

Erwartungswert der Anzahl der während des Zeitintervalls $(0, t)$ austretenden Elektronen $\Lambda(t)$ ist, wobei $\Lambda(t)$ eine stetige, nichtabnehmende Funktion von t und $\Lambda(0) = 0$ ist, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass genau n Elektronen während des Zeitintervalls $(0, t)$ aus der Kathode austreten,

$$\mathbf{P}\{\xi_t = n\} = e^{-\Lambda(t)} \frac{[\Lambda(t)]^n}{n!}, \quad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{4}$$

Den allgemeinsten Fall eines Poissonschen Prozesses erhält man unter der Annahme, dass die Anzahlen der in disjunkten Zeitintervallen austretenden Elektronen unabhängige Zufallsveränderliche sind und dass die Elektronen mit der Wahrscheinlichkeit 1 einzeln aus der Kathode austreten. Diese allgemeine Behandlung des Poissonschen Prozesses wurde von C. RYLL-NARDZEWSKI [13] gegeben.

Im einfachsten Falle wird angenommen, dass die Zeitpunkte der Austritte der Elektronen aus der Kathode einen homogenen Prozess bilden. Darunter ist der Fall $\Lambda(t) = \lambda t$ zu verstehen. Für diesen Fall wird die Wahrscheinlichkeit, dass die Anzahl der Elektronen, die während eines beliebigen Zeitintervalls von Länge t austreten, genau n ist, gleich

$$\mathbf{P}\{\xi_t = n\} = e^{-\lambda t} \frac{(\lambda t)^n}{n!},$$

wobei die positive Konstante λ die erwartete Zahl der aus der Kathode während der Zeiteinheit austretenden Elektronen bedeutet. Um den oben beschriebenen Poissonschen Prozess zu erhalten, macht man öfters die folgenden anschaulichen Annahmen:

1. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron während des Zeitintervalls $(t, t + \Delta t)$ aus der Kathode austritt, ist $\lambda \Delta t + o(\Delta t)$.

2. Die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als ein Elektron während des Intervalls $(t, t + \Delta t)$ aus der Kathode austritt, ist $o(\Delta t)$.

3. Die Anzahlen der in disjunkten Zeitintervallen austretenden Elektronen sind voneinander unabhängig.

Diese Annahmen stammen von A. J. KHINTCHINE [7]. Man erhält zwar die Poissonsche Verteilung auch unter geringeren Voraussetzungen (siehe z. B. E. MARCZEWSKI [10], K. FLOREK, E. MARCZEWSKI und C. RYLL-NARDZEWSKI [5]), doch findet die vorgenannte Definition wegen ihres anschaulichen Inhaltes häufig Anwendung.

4. Das Modell, durch das der Anodenstrom beschrieben wird. Nach der Skizzierung der Einzelheiten des verwandten Modells wenden wir uns zur Bestimmung des Anodenstromes. Es wird angenommen, dass der untersuchte Prozess schon seit unendlich langer Zeit im Gang ist, d. h. dass man es mit

einem stationären Fall zu tun hat. Das bedeutet praktisch, dass die Erscheinung seit längerer Zeit als die Flugzeit der Elektronen untersucht wird. Aus der Linearität der Maxwellschen Gleichungen folgt, dass der Anodenstrom eine lineare Superposition der durch die einzelnen Elektronen influierten Stromimpulse ist. Wenn also die Zeitpunkte der Austritte der Elektronen durch die Folge $\{t_k\}$ bezeichnet werden und v_k die Anfangsgeschwindigkeit des im Zeitpunkte t_k austretenden Elektrons ist, so wird die Grösse des im Zeitpunkte t hervorgerufenen Anodenstromes

$$\eta_t^* = \sum_{\{t_k\}} f(t, t_k, v_k) \,. \tag{5}$$

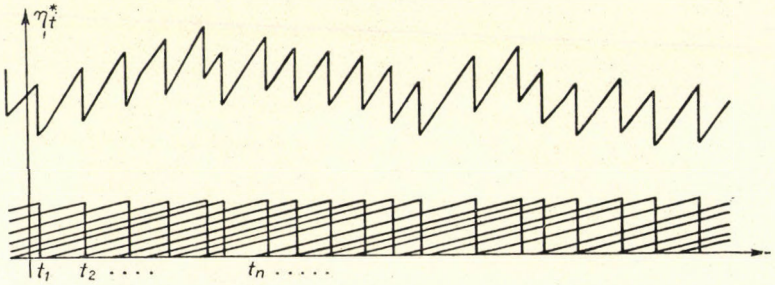


Fig. 4

Es sei bemerkt, dass die Summation nur auf solche Werte t_k auszudehnen ist, für die die entsprechenden Elektronen sich im Zeitpunkte t im Inneren der Röhre befinden (Fig. 4).

Hier bedeuten die Zeitpunkte $\{t_k\}$ und die Geschwindigkeiten $\{v_k\}$ Folgen von Zufallsveränderlichen ; daher bedeutet auch η_t^* in jedem Zeitpunkte t eine Zufallsveränderliche, d. h. η_t^* beschreibt einen stochastischen Prozess. Jetzt bedeutet die Folge $\{t_k\}$ die Auftrittspunkte der Ereignisse eines (im allgemeinen inhomogenen oder im Spezialfall homogenen) Poissonschen Prozesses, und die $\{v_k\}$ sind voneinander und auch von den $\{t_k\}$ unabhängige Zufallsveränderliche mit derselben Verteilungsfunktion $\mathbf{P}\{v_k \leqq v\} = H(v)$.

§ 3. Einige Resultate bezüglich des Prozesses η_t^*

Durch die Zufallsveränderliche η_t^* wird die Grösse des Anodenstroms im Zeitpunkte t bezeichnet. Für die Herleitung der nachfolgenden Resultate wird nicht nur der Einfachkeit halber, sondern auch wegen der Wichtigkeit dieses Falles angenommen, dass der zugrunde gelegte Poissonsche Prozess mit einer Ereignisdichte λ zeitlich homogen ist, ferner dass die Anodenspannung

der Elektronenröhre konstant ist, d. h. dass der zeitliche Verlauf der Intensität eines durch ein Elektron influierten Stromimpulses durch eine Funktion $i = f(u, v)$ beschrieben wird, wobei u die Flugzeit des Elektrons und v seine Anfangsgeschwindigkeit bedeutet.

Im weiteren werden als eine Verallgemeinerung der Resultate (A), (B) und (C) von W. SCHOTTKY folgende Merkmale berechnet: Die Streuung der Momentanwerte des Anodenstroms, dessen Verteilung (bzw. dessen charakteristische Funktion), die Streuung des über die Zeit T gemittelten Stromes und schliesslich die Korrelationsfunktion und spektrale Zerlegung des Stromes η_t^*.

A. *Die Schwankung des momentanen Stromes.* Nach der Formel (A) von W. SCHOTTKY ist die Streuung des Stromes $\sqrt{\varepsilon I}$. Wir bestimmen nun die genaue Grösse der Schwankung, die Streuung $\mathbf{D}\{\eta_t^*\}$ des Stromes. Der Erwartungswert der Stromintensität η_t^* ist

$$\mathbf{E}\{\eta_t^*\} = \lambda \int_0^\infty \left[\int_0^\infty f(t, v)\, d\, H(v) \right] dt = \lambda\, \varepsilon. \tag{6}$$

Wird der durchschnittliche Strom durch $\mathbf{E}\{\eta_t^*\} = I$ bezeichnet, so kann man daraus den Wert des unbekannten Parameters bestimmen und zwar wird $\lambda = I/\varepsilon$. Das Streuungsquadrat des Stromes ist

$$\mathbf{D}^2\{\eta_t^*\} = \lambda \int_0^\infty \left[\int_0^\infty (f(t, v))^2\, d\, H(v) \right] dt. \tag{7}$$

Im weiteren wird dafür die Bezeichnung $\mathbf{D}^2\{\eta_t^*\} = \sigma^2$ angewandt werden. Die positive Quadratwurzel derselben ist die Streuung: $\mathbf{D}\{\eta_t^*\} = \sigma$, das Mass der Schwankung. In Formel (7) ist $\lambda = I/\varepsilon$, und der Wert von $f(t, v)$ ist mit ε proportional; folglich erhält man, dass $\mathbf{D}\{\eta_t^*\}$ proportional $\sqrt{\varepsilon I}$ ist und dass der Proportionalitätsfaktor von den speziellen Merkmalen der untersuchten Elektronenröhre abhängt.

Ähnlich wie oben können auch die höheren Momente des Stromes η_t^* bestimmt werden. Die Verteilungsfunktion $\mathbf{P}\{\eta_t^* \leqq x\} = F(x)$ kann mit Hilfe der charakteristischen Funktion

$$\Phi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega x}\, d\, F(x) = e^{-\lambda \int_0^\infty [1-\varphi(u,\omega)]du} \tag{8}$$

eindeutig bestimmt werden. Hier ist

$$\varphi(u, \omega) = \int_0^\infty e^{i\omega f(u,v)}\, d\, H(v). \tag{9}$$

B. *Die Schwankung des über die Zeit T gemittelten Anodenstromes.* Nach Formel (B) von W. SCHOTTKY ist die Streuung des über die Zeit T gemittelten Anodenstromes $\sqrt{\frac{\varepsilon I}{T}}$. Der genaue Wert derselben ist die positive Quadratwurzel des Ausdrucks

$$\mathbf{D}^2\left\{\frac{1}{T}\int_0^T \eta_t^* \, dt\right\} = \frac{\sigma^2}{T^2}\int_0^T\int_0^T R(u-v)\,du\,dv = \frac{2\sigma^2}{T^2}\int_0^T (T-\tau)\,R(\tau)\,d\tau\,, \qquad (10)$$

wobei $R(\tau)$ die Korrelationsfunktion des Prozesses η_t^* ist. Der Wert derselben ist

$$R(\tau) = \frac{\mathbf{E}\{\eta_t^*\,\eta_{t-\tau}^*\} - I^2}{\sigma^2} = \frac{\lambda}{\sigma^2}\int_0^\infty \left[\int_0^\infty f(t-\tau,v)\,f(t,v)\,dH(v)\right] dt\,. \qquad (11)$$

$R(\tau)$ ist eine gerade Funktion von τ. Aus dem Ausdrucke (10) folgt, dass die Streuung des über die Zeit T gemittelten Anodenstromes $\sqrt{\varepsilon I}$ proportional ist; der Proportionalitätsfaktor ist aber nicht $1/\sqrt{T}$, sondern eine Funktion, welche auch bei $T = 0$ einen endlichen Wert annimmt. Die Verteilung des über die Zeit T gemittelten Stromes kann prinzipiell angegeben werden; sie erfordert aber die Anwendung von sehr verwickelten Formeln.

C. *Das Frequenzspektrum des Anodenstromes.* Nach der Formel (C) von W. SCHOTTKY ist die Leistung, die auf das Frequenzband $(\nu, \nu + \Delta\nu)$ fällt, $2\varepsilon I\Delta\nu$. Wird das Frequenzspektrum des Stromes η_t^* durch die Funktion $G(\nu)$, welche die auf das Frequenzband $(0, \nu)$ fallende Leistung liefert, beschrieben, so ist $G(0) = I^2$, und $G(\nu)$ ist für die Werte $0 < \nu < \infty$ eine differenzierbare Funktion, und man hat

$$G'(\nu) = 8\pi^2\lambda\int_0^\infty |A(2\pi\nu, v)|^2\,dH(v), \qquad (12)$$

wobei

$$A(\omega, v) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty f(t,v)\,e^{-i\omega t}\,dt\,. \qquad (13)$$

Die physikalische Interpretation der spektralen Verteilungsfunktion $G(\nu)$ ist die folgende: Wird der Strom η_t^* durch den Einheitswiderstand geleitet, so wird die abgegebene durchschnittliche Leistung

$$\lim_{T\to\infty} \mathbf{E}\left\{\frac{1}{2\,T}\int_{-T}^{T}\eta_t^{*2}\,dt\right\} = I^2 + \sigma^2\,,$$

und die Verteilung dieser Leistung auf die verschiedenen Frequenzbereiche wird durch $G(\nu)$, welches die in dem Frequenzbereich $(0, \nu)$ abgegebene durchschnittliche Leistung angibt, geliefert.

In Verbindung mit der Schwankung des Anodenstromes (mit dem sog. Schroteffekt) behandelt die Fachliteratur hauptsächlich die spektrale Verteilung des Stromes. Der Hauptteil der entsprechenden Resultate lässt die Theorie der stochastischen Prozesse ausser acht ; anstatt dessen werden die Resultate von anderen Prinzipien ausgehend abgeleitet. Von den Arbeiten solcher Art mögen diejenigen von W. SCHOTTKY [14], [15] und E. SPENKE [16] hervorgehoben werden, die von den Prinzipien der quadratischen Superposition und der Inkoherenz ausgehen. S. O. RICE [12] geht zwar in seiner Arbeit über Geräusche von der Theorie der stochastischen Prozesse aus, er behandelt aber die Frage nicht in der Allgemeinheit, die zur Untersuchung der erwähnten Erscheinungen nötig wäre ; die Frage der Existenz des stationären Zustandes wird überhaupt nicht behandelt. Auch die Behandlung von ähnlichen Fragen in der mathematischen Literatur weicht von der hier dargelegten ab. Wir haben die hier benötigte Verallgemeinerung in der Arbeit [17] behandelt ; doch wurden dort nur gewisse Fragen des Teilchenzählens geschildert.

Wir wollen den vorigen noch einige Bemerkung hinfügen. Bei der Herleitung der obigen Resultate wurde angenommen, dass die Elektronenemission zeitlich homogen ist ; dies wurde dadurch ausgedrückt, dass die Austrittsdichte λ der Elektronen konstant angenommen wurde. Natürlich können auch Probleme solcher Art vorkommen, bei welchen diese Annahme unerfüllt ist ; hier muss dann auch λ zeitabhängig (z. B. in Form einer periodisch wechselnden Funktion) angenommen werden. Dann wird $\Lambda(t) = \int_0^t \lambda(u)\,du$. Ferner beziehen sich die obigen Resultate nur auf das Verhalten der Elektronenröhren bei Gleichstrom. Wird angenommen, dass die Anodenspannung zeitlich wechselt (handelt es sich z. B. um einen Wechselstrom), so hängt die Grösse des influierten Stromes nicht nur von der Flugzeit, sondern auch von dem Zeitpunkt des Austrittes ab, d. h. man hat anstatt $f(u, v_0)$ die Funktion $f(t, t', v_0)$ zu untersuchen. Ferner wird im allgemeinen erlaubt, dass auch die Austrittsgeschwindigkeit von dem Zeitpunkte des Austrittes abhänge (d. h. man arbeitet mit der Verteilungsfunktion $H(t, v)$ anstatt mit $H(v)$). Im folgenden soll die Abhängigkeit der Funktion $H(v)$ von t erlaubt sein.

In der nachfolgenden mathematischen Behandlung sollen die oben skizzierten Gesichtspunkte in Betracht gezogen werden und deswegen werden die Resultate in allgemeine Form gefasst.

§ 4. Einige Sätze, die sich auf die untersuchten stochastischen Prozesse beziehen

1. *Allgemeiner Fall.* Es sei ein Poissonscher Prozess auf die Zeitpunkte $0 \leq t < \infty$ bezogen; die erwartete Anzahl der während des Zeitintervalls $(0, t)$ auftretenden Ereignisse sei durch eine monoton nichtabnehmende stetige Funktion $\Lambda(t)$ bezeichnet, für welche $\Lambda(0) = 0$ ist. Es sei angenommen, dass jedes Ereignis im Zeitpunkte seines Auftretens irgendein Signal auslöst, dessen Grösse im Zeitpunkte t durch die Funktion $f(t, t', \chi)$ gegeben wird, wo t' der Zeitpunkt des Auftretens des Ereignisses und χ ein zufälliger Parameter ist. Unter der Annahme, dass diese einzelnen zufälligen Signale sich linear superponieren, sei der Prozess

$$\eta_t = \sum_{0 \leq t_n \leq t} f(t, t_n, \chi_n) \tag{14}$$

betrachtet, wo die Folge $\{t_n\}$ die Auftrittspunkte der Ereignisse des Poissonschen Prozesses bedeutet, und die Parameter χ_n zu den einzelnen Ereignissen gehörende zufällige Parameter sind, von denen angenommen wird, dass sie voneinander und auch von den Zeitpunkten $t_k (k \neq n)$ unabhängig sind (eine Abhängigkeit von t_n kann im allgemeinen erlaubt werden). Es sei $\mathbf{P}\{\chi_t \leq x\} = H(x)$, wo eine eventuelle Abhängigkeit von t nicht angedeutet wurde. Es sei ferner $\mathbf{P}\{\eta_t \leq x\} = F(t, x)$. Unsere Aufgabe sei nun die Bestimmung der Verteilungsfunktion $F(t, x)$.

Es sei die charakteristische Funktion der Zufallsveränderlichen η_t eingeführt, dass heisst, es sei

$$\Phi(t, \omega) = \mathbf{E}\{e^{i\omega\eta_t}\} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega x} d_x F(t, x).$$

Falls $\Phi(t, \omega)$ bekannt is, kann die Verteilungsfunktion $F(t, x)$ eindeutig bestimmt werden (Siehe H. CRAMÉR [1], S. 93).

Für die Bestimmung der $\Phi(t, \omega)$ sei nun folgender Satz bewiesen:

Satz. 1. Existiert das Integral

$$\varphi(t, u; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega f(t,u,x)} d H(x) \tag{15}$$

für die Werte $0 \leq u \leq t$ *fast überall, so hat man*

$$\Phi(t, \omega) = \exp\{-\int_0^t [1 - \varphi(t, t-u, \omega)] d\Lambda(u)\}. \tag{16}$$

Beweis: Es wird folgender Hilfssatz, welcher in der Arbeit [17] bewiesen wurde, benutzt :

Hilfssatz: Unter der Bedingung, dass genau n Ereignisse im Poissonschen Prozess während des Zeitintervalls $(0, t)$ *auftreten, stimmt die gemeinsame Verteilung der Zeitpunkte dieser n Ereignisse überein mit der Verteilung in dem Intervall* $(0, t)$ *von n voneinander unabhängigen zufälligen Punkten, wobei für jeden dieser Punkte die Wahrscheinlichkeit, dass er auf die Strecke* $(0, x)$, $(0 \leqq x \leqq t)$ *fällt,* $\Lambda(x)/\Lambda(t)$ *ist.*

Bezeichne nun die Zufallsveränderliche ξ_t die Anzahl der im Poissonschen Prozess während des Zeitintervalls $(0, t)$ auftretenden Ereignisse. Dann wird die Wahrscheinlichkeit des Ereignisses $\xi_t = n$ durch (4) geliefert. Andererseits kann man aber auf Grund des bekannten Satzes betreffs totaler Erwartungswerte schreiben :

$$\mathbf{E}\{e^{i\omega\eta_t}\} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{P}\{\xi_t = n\}\,\mathbf{E}\{e^{i\omega\eta_t} \mid \xi_t = n\}\,.$$

Hier ist $\mathbf{E}\{e^{i\omega\eta_t} \mid \xi_t = 0\} = 1$; mit Rücksicht auf (15) und auf Grund unseres Hilfssatzes hat man

$$\mathbf{E}\{e^{i\omega\eta_t} \mid \xi_t = 1\} = \frac{1}{\Lambda(t)} \int_0^t \varphi(t, t-u, \omega)\, d\Lambda(u)\,. \tag{17}$$

Wiederum auf Grund des Hilfssatzes kann man ferner schreiben

$$\mathbf{E}\{e^{i\omega\eta_t} \mid \xi_t = n\} = \left[\mathbf{E}\{e^{i\omega\eta_t} \mid \xi_t = 1\}\right]^n.$$

η_t kann hier nämlich als die Summe von n voneinander unabhängigen, ähnlich verteilten Zufallsveränderlichen betrachtet werden, deren gemeinsame charakteristische Funktion (17) ist. Nach der Durchführung der Substitutionen erhält man den Zusammenhang (16), welcher zu beweisen war.

Es seien nun folgende Bezeichnungen eingeführt :

$$\lambda_j(t, u) = \int_{-\infty}^{\infty} [f(t, u, x)]^j\, dH(x)\,, \quad (j = 1, 2, 3, \ldots)\,.$$

Mit deren Hilfe kann Erwartungswert und Streuungsquadrat der Zufallsveränderlichen η_t folgendermassen ausgedrückt werden :

Wenn der Erwartungswert von η_t existiert, so hat man

$$\mathbf{E}\{\eta_t\} = -i\left(\frac{d \log \Phi(t, \omega)}{d\omega}\right)_{\omega=0} = \int_0^t \lambda_1(t, t-u)\, d\Lambda(u)\,.$$

Für das Streuungsquadrat hat man

$$\mathbf{D}^2\{\eta_t\} = -\left(\frac{d^2 \log \Phi(t,\omega)}{d\omega^2}\right)_{\omega=0} = \int_0^t \lambda_2(t, t-u)\, d\Lambda(u)\,.$$

2. *Der homogene Fall.* Nun sei dieser spezielle Fall betrachtet: Der als Grundlage dienende Prozess ist in der Zeit homogen mit einer Ereignisdichte λ, d. h. $\Lambda(t) = \lambda t$; ferner, die Funktion, welche den zeitlichen Ablauf der Signale beschreibt, hängt nicht explicit von dem Anfangspunkte ab, sondern nur von der Zeitdauer, die seit dem Auftreten des Signals verstrichen ist, d. h. anstatt $f(t, u, x)$ hat man mit einer Funktion von der Form $f(t-u, x)$ zu rechnen; endlich ist der Parameter χ_n auch von t_n unabhängig. Dann kann man statt (15) schreiben:

$$\varphi(u,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega f(u,x)}\, dH(x)\,;$$

die charakteristische Funktion von η_t wird nun

$$\Phi(t,\omega) = \exp\{-\lambda \int_0^t [1-\varphi(u,\omega)]\, du\}\,.$$

Infolge dessen hat man

$$\mathbf{E}\{\eta_t\} = \lambda \int_0^t \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(u,x)\, dH(x)\right] du\,,$$

ferner

$$\mathbf{D}^2\{\eta_t\} = \lambda \int_0^t \left[\int_{-\infty}^{\infty} (f(u,x))^2\, dH(x)\right] du\,.$$

Nun wird folgender Grenzverteilungssatz bewiesen:

Satz 2.: Wenn man sich auf den obenerwähnten homogenen Prozess beschränkt, und annimmt, dass

$$\int_0^{\infty}\left[\int_{-\infty}^{\infty} |f(u,x)|\, dH(x)\right] du < \infty\,, \tag{17}$$

so existiert die Grenzverteilungsfunktion $\lim_{t\to\infty} F(t,x) = F(x)$ *und für deren charakteristische Funktion* $\Phi(\omega)$ *hat man*

$$\Phi(\omega) = \exp\left\{-\lambda \int_0^{\infty} [1-\varphi(u,\omega)]\, du\right\}\,. \tag{18}$$

Beweis: Aus einem Satze von P. LÉVY und H. CRAMÉR (siehe z. B. H. CRAMÉR [1] S. 102) folgt, dass wenn $\lim_{t\to\infty} \Phi(t, \omega) = \Phi(\omega)$ existiert, und $\Phi(\omega)$ an der Stelle $\omega = 0$ stetig ist, so existiert auch $\lim_{t\to\infty} F(t, x) = F(x)$ und die charakteristische Funktion von $F(x)$ ist genau $\Phi(\omega)$. Unser Satz wird also bewiesen, wenn wir beweisen, dass der Grenzwert

$$\lim_{t\to\infty} \int_0^t [1 - \varphi(u, \omega)]\, du$$

existiert und an der Stelle $\omega = 0$ stetig ist.

Es sei

$$M(u) = \int_{-\infty}^{\infty} |f(u, x)|\, dH(x),$$

dann hat man

$$|1 - \varphi(u, \omega)| \leqq \omega M(u),$$

folglich ist

$$\left| \int_0^t [1 - \varphi(u, \omega)]\, du \right| \leqq \omega \int_0^t M(u)\, du .$$

Nach (17) folgt daraus, dass der fragliche Grenzwert für jedes ω existiert; man sieht auch, dass er an der Stelle $\omega = 0$ stetig ist. Dadurch wurde die Richtigkeit des Satzes 2 nachgewiesen.

3. *Der stationäre Prozess.* Man betrachte den homogenen Prozess unter der Annahme, dass er schon unendlich lange Zeit andauert, d. h. man betrachte den Prozess

$$\eta_t^* = \sum_{-\infty < t_n \leqq t} f(t - t_n, \chi_n), \tag{19}$$

wo jetzt die Summierung auf alle vor dem Zeitpunkt t auftretenden Ereignisse des zur Grundlage genommenen Poissonschen Prozesses ausgedehnt wird. Dafür wird folgender Satz bewiesen:

Satz 3. Wenn man annimmt, dass

$$\int_0^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} |f(u, x)|\, dH(x) \right] du < \infty \tag{20}$$

so existiert der unter (19) *definierte Prozess* η_t^* *für alle Werte t mit der Wahr-*

scheinlichkeit 1; *die Verteilung von* η_t^* *ist von* t *unabhängig und zwar ist* $\mathbf{P}\{\eta_t^* \leq x\} = F(x)$, *wo* $F(x)$ *die im Satz 2 gegebene Grenzverteilung ist, d. h. man hat*

$$\mathbf{E}\{e^{i\omega\eta_t^*}\} = \exp\{-\lambda \int_0^\infty [1 - \varphi(u, \omega)]\, du\}\,. \tag{21}$$

Beweis: Man muss nur zeigen, dass der Prozess η_t^* mit der Wahrscheinlichkeit 1 existiert. Daraus folgt schon die Existenz des im Satze 2 bewiesenen Grenzwertsatzes. Damit wird aber die Beziehung $\mathbf{P}\{\eta_t^* \leq x\} = F(x)$ offenbar bestätigt.

Vor allem sieht man, dass η_t^* als eine unendliche Summe von unabhängigen Zufallsveränderlichen darstellbar ist: $\eta_t^* = \zeta_1 + \zeta_2 + \ldots + \zeta_n + \ldots$, wobei

$$\zeta_n = \sum_{t-nh<t_n\leq t-(n-1)h} f(t - t_n, \chi_n)\,,$$

d. h. man zerlegt das Intervall $(-\infty, t)$ von t rückwärts schreitend in Intervalle von der Länge h und bezeichnet mit ζ_n diejenige Komponente im Ausdrucke von η_t^*, welche durch die im n-ten Intervall aufgetretenen Ereignisse verursacht wurde.

Betreffs des Problems, in welchem Falle eine unendliche Reihe von unabhängigen Zufallsveränderlichen mit der Wahrscheinlichkeit 1 konvergiert, wurde eine notwendige und hinreichende Bedingung durch A. N. Kolmogorov [9] (siehe noch P. R. Halmos [6], S. 199) gegeben. Wenn man annimmt, dass

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}\{|\zeta_n|\} < \infty\,, \tag{22}$$

so werden Kolmogorov's Bedingungen offensichtlich erfüllt, und der Grenzwert $\lim_{n\to\infty} (\zeta_1 + \zeta_2 + \ldots + \zeta_n)$ existiert mit der Wahrscheinlichkeit 1. Wenn (20) besteht, so kann man leicht einsehen, dass in unserem Falle die obige Reihe konvergiert; aus Kolmogorov's Satz folgt dann, dass η_t^* mit der Wahrscheinlichkeit 1 existiert.

Es sei folgendes bemerkt: Die Existenz von $\lim_{n\to\infty} (\zeta_1 + \zeta_2 + \ldots + \zeta_n)$ mit der Wahrscheinlichkeit 1 folgt aus dem Bestehen von (22) auch dem Falle, dass nicht angenommen wird, dass die Veränderlichen unabhängig sind. Das ist eben der bekannte Satz von Beppo Levi. Diese Tatsache kann aber auch unmittelbar auf Grund einer bekannten Ungleichung über nichtnegative Zufallsveränderliche von Markow bewiesen werden (siehe [18] S. 23).

Wie erwähnt, Satz 2 folgt aus Satz 3 offensichtlich unmittelbar. J. L. Doob [3] (S. 119), hat auch das Umgekehrte bewiesen; er hat gezeigt, dass

die Konvergenz in einer Verteilung, die Konvergenz fast überall und die Konvergenz mit der Wahrscheinlichkeit 1 von Summen von unabhängigen Zufallsveränderlichen miteinander äquivalent sind.

Aus dem Obigen folgt leicht, dass jetzt

$$\mathbf{E}\{\eta_t^*\} = \lambda \int_0^\infty \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(u,x)\, dH(x) \right] du \tag{23}$$

und

$$\mathbf{D}^2\{\eta_t^*\} = \lambda \int_0^\infty \left[\int_{-\infty}^{\infty} (f(u,x))^2\, dH(x) \right] du, \tag{24}$$

angenommen, dass die obenstehenden Integrale existieren.

Durch die obigen Formeln werden die Resultate (6), (7), (8) und (9) des § 3 bestätigt.

4. *Die Korrelationsfunktion des stationären Prozesses.* Der Kürze wegen sei gesetzt: $\mathbf{E}\{\eta_t^*\} = m$ und $\mathbf{D}^2\{\eta_t^*\} = \sigma^2$. Die Korrelationsfunktion des Prozesses η_t^* wird wie üblich durch die Formel

$$R(\tau) = \frac{\mathbf{E}\{\eta_t^*\, \eta_{t-\tau}^*\} - m^2}{\sigma^2} \tag{25}$$

für jedes τ definiert und existiert, wenn σ^2 endlich ist.

Satz 4. Ist $\sigma^2 < \infty$, so existiert die unter (25) *definierte Korrelationsfunktion $R(\tau)$ und man hat*

$$R(\tau) = \frac{\lambda}{\sigma^2} \int_0^\infty \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(u,x)\, f(u-\tau,x)\, dH(x) \right] du\,. \tag{26}$$

Beweis: Man betrachte den Prozess $\Theta_t^* = \eta_t^* + \eta_{t-\tau}^*$. Dieser Prozess existiert gleichfalls und unterscheidet sich von η_t^* nur darin, dass der zeitliche Ablauf eines im Zeitpunkte $u = 0$ auftretenden Signals nicht durch $f(u,x)$ sondern durch $g(u,x) = f(u,x) + f(u-\tau,x)$ geliefert wird. Dann kann man mit Hilfe von (24) schreiben:

$$\mathbf{D}^2\{\Theta_t^*\} = \lambda \int_0^\infty \left[\int_{-\infty}^{\infty} (f(u,x) + f(u-\tau,x))^2\, dH(x) \right] du\,.$$

Andererseits, mit Rücksicht auf $\Theta_t^* = \eta_t^* + \eta_{t-\tau}^*$ hat man

$$\mathbf{D}^2\{\Theta_t^*\} = 2\sigma^2(1 + R(\tau)),$$

es ist nämlich $\mathbf{D}^2\{\eta_t^*\} = \mathbf{D}^2\{\eta_{t-\tau}^*\} = \sigma^2$. Ein Vergleich der obigen Ausdrücke für $\mathbf{D}^2\{\Theta_t^*\}$ liefert $R(\tau)$, welches mit (26) übereinstimmt.

Durch das oben Gesagte wurde die Richtigkeit des Resultats (11) bestätigt. Die Formel (10) wird dann durch einfache Überlegungen mit Hilfe von $R(\tau)$ erhalten.

5. *Harmonische Analyse des stationären Prozesses.* In der Arbeit [8] beweist A. KHINTCHINE (unter Bezugnahme auf den Satz von S. BOCHNER), dass die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass $R(\tau)$ die Korrelationsfunktion eines stationären Prozesses ist, ist, dass $R(\tau)$ in der Form

$$R(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos \omega \tau \, d\, F(\omega) \tag{27}$$

dargestellt werden kann, wobei $F(\omega)$ eine Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion ist. $F(\omega)$ heisst die *spektrale Verteilungsfunktion* des Prozesses.

In der Physik versteht man unter der spektralen Verteilungsfunktion eines solchen stochastischen Prozesses die Funktion

$$G(\nu) = m^2 + \sigma^2 \left[F(2\pi\nu) - F(-2\pi\nu) \right],$$

deren anschauliche Bedeutung folgendermassen lautet: Betrachtet man η_t^*, als einen Strom, welche den Einheitswiderstand durchläuft, so hat man für die abgegebene durchschnittliche Leistung

$$\lim_{T\to\infty} \mathbf{E}\left\{ \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} \eta_t^{*2}\, dt \right\} = \mathbf{E}\{\eta_t^{*2}\} = m^2 + \sigma^2,$$

und $G(\nu)$ liefert die Verteilung dieser Leistung in dem Frequenzintervall $0 \leqq \nu < \infty$; es liefert die im Frequenzband $(0, \nu)$ abgegebene Leistung. ν bedeutet hier die übliche Frequenz; die Kreisfrequenz ist $\omega = 2\pi\nu$.

Für die Bestimmung von $F(\omega)$ sei folgender Satz bewiesen:

Satz 5. Man nehme an, dass $f(u, x)$ für fast alle endlichen x-Werte eine absolut und quadratisch integrierbare Funktion von u ist, d. h. für $p = 1, 2$ sei

$$\int_0^{\infty} |f(u, x)|^p \, du < \infty .$$

Ferner sei

$$A(\omega, x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} f(u, x)\, e^{-i\omega u}\, du . \tag{28}$$

Dann wird die KHINTCHINE*sche spektrale Verteilungsfunktion* $F(\omega)$ *für jedes* ω *differenzierbar und man hat*

$$F'(\omega) = \frac{2\pi\lambda}{\sigma^2} \int_0^\infty |A(\omega, x)|^2 \, dH(x) \, . \tag{29}$$

Daraus folgt, dass $G(0) = m^2$ und dass $G(\nu)$ für alle Werte $0 < \nu < \infty$ differenzierbar ist; und zwar hat man

$$G'(\nu) = 8\pi^2 \lambda \int_0^\infty |A(2\pi\nu, x)|^2 \, dH(x) \, .$$

Beweis: Wenn $R(\tau)$ bekannt ist, kann $F(\omega)$ mit Hilfe der Inversen des Ausdrucks (27) von KHINTCHINE eindeutig bestimmt werden. Betreffs der Einzelheiten des Beweises sei auf unsere Arbeit [17] hingewiesen.

Bemerkung: Unter Bezugnahme auf die Untersuchungen von H. CRAMÉR [2] kann man den Prozess η_t^* in Form des folgenden stochastischen Integrals darstellen:

$$\eta_t^* = m + \sigma \int_{-\infty}^\infty e^{i\lambda t} \, dZ(\lambda) \, . \tag{30}$$

Hier ist $Z(\lambda)$ ein für die Werte $-\infty < \lambda < \infty$ definierter additiver Prozess mit orthogonalen Zuwächsen, für welcher $\mathbf{E}\{Z(\lambda)\} = 0$ für jedes λ; und für $\Delta\lambda > 0$ hat man

$$\mathbf{E}\{|Z(\lambda + \Delta\lambda) - Z(\lambda)|^2\} = F(\lambda + \Delta\lambda) - F(\lambda) \, .$$

Das Integral (30) soll derart angenommen werden, dass

$$\mathbf{E}\left\{\left|\frac{\eta_t^* - m}{\sigma} - \int_{-\infty}^\infty e^{i\lambda t} \, dZ(\lambda)\right|^2\right\} = 0$$

ist.

Anschaulich bedeutet die Darstellung (30), dass der Prozess $\dfrac{\eta_t^* - m}{\sigma}$ in eine Summe von Sinuswellen mit verschiedenen Frequenzen $\lambda (-\infty < \lambda < \infty)$ zerlegt werden kann. Amplitude und Phase der einzelnen Komponenten von einer Frequenz λ sind zufällige Grössen; es gilt aber, dass die mittlere Quadratsumme der Amplitude der in das Frequenzband $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$ fallenden Komponente $F(\lambda + \Delta\lambda) - F(\lambda)$ ist, wobei $F(\lambda)$ die spektrale Verteilungsfunktion des Prozesses bedeutet.

Ferner sei bemerkt (J. L. Doob [4], S. 335): Wenn $\lambda \to \infty$ (Ereignisdichte) so konvergiert der Prozess $\frac{\eta_t^* - m}{\sigma}$ (in Wahrscheinlichkeit) zu einem Gaussschen Prozess ξ_t, für welchen $\mathbf{E}\{\xi_t^*\} = 0$, $\mathbf{D}^2\{\xi_t\} = 1$ und $\mathbf{E}\{\xi_t \xi_{t-\tau}\} = R(\tau)$, wobei die Korrelationsfunktion $R(\tau)$ durch (26) geliefert wird.

§ 5. Die Verteilung der Anzahl der Elektronen, welche sich im Raume der Elektronenröhre befinden

A. Rényi hat folgende Frage aufgeworfen: Was für eine Verteilung besitzt die Anzahl der Elektronen, die sich in einem gegebenen Zeitpunkte im Raume der Röhre befinden? In der Arbeit [11] hat Rényi gezeigt, dass diese Anzahl eine Poissonsche Verteilung besitzt. Dieses Resultat folgt auch aus der Formel (16) unserer Arbeit, wenn die Funktion $f(u, v)$ so spezialisiert wird, dass $f(u, v) = 1$, wenn $0 \leq u \leq \tau(v)$, sonst $f(u, v) = 0$, wobei $\tau(v)$ die Flugzeit eines Elektrons von der Anfangsgeschwindigkeit v bedeutet. Dann liefert $F(t, x)$ die Verteilungsfunktion der Anzahl der Elektronen, welche sich im Zeitpunkte t im Raume befinden. Im folgenden wird aber ein einfacher Beweis dieser Tatsache mit Hilfe des im § 4 ausgesprochenen Hilfssatzes gegeben.

Bezeichne $\tau(t)$ die Flugzeit (die Zeit des Aufenthaltes im Raume der Elektronenröhre) eines Elektrons, welches aus der Kathode im Zeitpunkte t austritt; diese Grösse ist eine Zufallsveränderliche, welche von der Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons und eventuell auch von anderen Grössen abhängt. Es sei $\mathbf{P}\{\tau(t) \leq x\} = R(t, x)$ die Verteilungsfunktion der Veränderlichen $\tau(t)$. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron, welches in einem zufällig (mit der Verteilungsfunktion $A(u)/A(t)$) gewählten Punkte des Intervalls $(0, t)$ austritt, im Zeitpunkte t sich im Raume befindet, ist:

$$p_t = \frac{1}{A(t)} \int_0^t [1 - R(u, t-u)]\, dA(u).$$

Bezeichnet ζ_t die Anzahl der Elektronen, welche sich im Zeitpunkte t im Raume befinden, so erhält man mit Hilfe des im § 4 erwähnten Hilfssatzes

$$\mathbf{P}\{\zeta_t = k\} = \sum_{n=k}^{\infty} e^{-A(t)} \frac{[A(t)]^n}{n!} \binom{n}{k} p_t^k (1-p_t)^{n-k} = e^{-A(t)p_t} \frac{[A(t)p_t]^k}{k!}. \quad (31)$$

Das betrachtete Ereignis kann nämlich auf mehrere, einander ausschliessende

Weisen eintreten: Im Zeitintervall $(0,t)$ treten $n = k,\ k+1,\ k+2, \ldots$ Elektronen aus der Kathode aus, und wenn n Elektronen ausgetreten sind, so befinden sich von ihnen im Zeitpunkte t k im Raume; $n - k$ Elektronen befinden sich nicht dort. Aus dem Obigen folgt also, dass ζ_t eine Poissonsche Verteilung mit dem Erwartungswert

$$\mathbf{E}\{\zeta_t\} = p_t \Lambda(t) = \int_0^t [1 - R(u, t-u)]\, d\Lambda(u).$$

ist.

Es sei nun der stationäre Prozess betrachtet; es sei ferner $R(t, x) = R(x)$, d. h. $R(t, x)$ hängt nicht von t ab; dann beschreibt

$$\mathbf{P}\{\zeta_t^* = k\} = e^{-\lambda\varrho}\frac{(\lambda\varrho)^k}{k!}$$

die Verteilung der Anzahl ζ_t^* der Elektronen, welche sich im Zeitpunkte t im Raume befinden. Hier ist

$$\varrho = \int_0^\infty x d\, R(x)\,.$$

Dieses Resultat ergibt sich als der Grenzwert für $t \to \infty$ aus der Formel (31).

§ 6. Beispiele

1) Es handelt sich um das einfachste Modell. Die durch die einzelnen Elektronen hervorgerufenen Stromimpulse sollen durch die Funktion (2)

$$f(t,0) = \begin{cases} \dfrac{2\varepsilon}{\tau_0^2}\, t, & \text{wenn} \quad 0 \leqq t \leqq \tau_0, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

beschrieben werden. Hier wurde angenommen, dass die Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 0$ (konstant) und keine Zufallsveränderliche ist. In diesem Fall hat man $H(v) = 0$, wenn $v < 0$ und $H(v) = 1$, wenn $v \geqq 0$.

Der Durchschnittswert des Anodenstromes sei nun

$$\mathbf{E}\{\eta_t^*\} = I,$$

damit wird $\lambda = I/\varepsilon$ und (nach (7)) die Streuung des Anodenstromes wird

$$\mathbf{D}\{\eta_t^*\} = \sqrt{\frac{4\varepsilon I}{3\tau_0}}, \tag{32}$$

wobei

$$\tau_0 = \frac{2d}{\sqrt{\frac{2\varepsilon U}{m}}}.$$

Nach (8)

$$\Phi^*(\omega) = e^{-\lambda\tau_0} \exp \frac{\lambda\tau_0^2}{2i\omega\varepsilon}\left(e^{\frac{2i\omega\varepsilon}{\tau_0}} - 1\right),$$

deren Inversion ergibt, dass die Verteilungsfunktion des Anodenstromes η_t^*

$$F(x) = e^{-\lambda\tau_0} + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\lambda\tau_0} \frac{(\lambda\tau_0)^n}{n!} \int_0^{x\tau_0/2\varepsilon} f_n(z)\, dz$$

ist, wobei

$$f_n(z) = \frac{1}{(n-1)!} \sum_{j=0}^{[z]} (-1)^j \binom{n}{j} (z-j)^{n-j}.$$

$F(x)$ ist für die Werte $0 < x < \infty$ differenzierbar; und zwar hat man

$$F'(x) = \frac{e^{-\lambda\tau_0}\,\tau_0}{2\varepsilon} \sum_{j=0}^{\left[\frac{x\tau_0}{2\varepsilon}\right]} \frac{(-1)^j(\lambda\tau_0)^j}{j!} \frac{J_{j-1}\left(2i\sqrt{\lambda\tau_0\left(\frac{x\tau_0}{2\varepsilon} - j\right)}\right)}{\left(i\sqrt{\lambda\tau_0\left(\frac{x\tau_0}{2\varepsilon} - j\right)}\right)^{j-1}},$$

wobei

$$J_\varrho(ix) = \left(\frac{ix}{2}\right)^\varrho \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{2\nu}}{\nu!\,\Gamma(\nu+\varrho+1)},$$

nach der Definition der Besselschen Funktionen.

Für die Korrelationsfunktion $R(\tau)$ hat man nun auf Grund von (11)

$$R(\tau) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\frac{|\tau|}{\tau_0} + \frac{1}{2}\frac{|\tau|^3}{\tau_0^3}, & \text{wenn } 0 \leqq |\tau| \leqq \tau_0, \\ 0 & \text{sonst}, \end{cases} \tag{33}$$

das Streuungsquadrat des über die Zeit T gemittelten Stromes ist nach (10)

$$\mathbf{D}^2\left\{\frac{1}{T}\int_0^T \eta_t^*\,dt\right\} = \begin{cases} \dfrac{4\varepsilon I}{3\tau_0}\left[1-\dfrac{1}{2}\,\dfrac{T}{\tau_0}+\dfrac{1}{20}\,\dfrac{T^3}{\tau_0^3}\right], & \text{wenn } 0 \leqq T \leqq \tau_0\,, \\ \dfrac{4\varepsilon I}{3\tau_0}\left[\dfrac{3}{4}\,\dfrac{\tau_0}{T}-\dfrac{1}{5}\left(\dfrac{\tau_0}{T}\right)^2\right], & \text{wenn } \tau_0 \leqq T < \infty\,. \end{cases} \tag{34}$$

Wenn T viel grösser als τ_0 ist, wird das Streuungsquadrat in guter Annäherung $\varepsilon I/T$; dies stimmt mit dem Resultat, welches in der Formel (B) von W. SCHOTTKY ausgedrückt wurde, überein (Fig. 5).

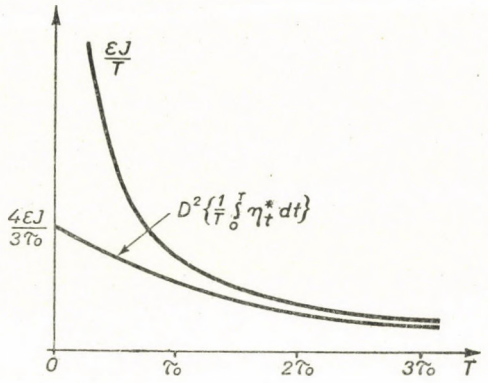


Fig. 5

Das Frequenzspektrum von $f(t, 0)$ wird nun

$$A(\omega) = \frac{\varepsilon}{\pi\,\Theta^2}\left[(1+i\,\Theta)\,e^{-i\Theta}-1\right],$$

wobei $\Theta = \omega\tau_0$ und

$$|A(\omega)|^2 = \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^2 \frac{2\,(1-\cos\Theta)+\Theta\,(\Theta-2\sin\Theta)}{\Theta^4}\,.$$

$G(0) = I^2$ und nach (12)

$$G'(\nu) = 8\,\varepsilon\,I\,\frac{2\,(1-\cos\Theta)+\Theta\,(\Theta-2\sin\Theta)}{\Theta^4} = 2\,\varepsilon\,I\left[1-\frac{1}{18}\,\Theta^2+\ldots\right], \tag{35}$$

wobei $\Theta = 2\pi\nu\tau_0$ (Fig. 6).

Die im Frequenzband $(\nu, \nu + \Delta\nu)$ abgegebene durchschnittliche Leistung ist

$$G(\nu + \Delta\nu) - G(\nu) \cong G'(\nu)\,\Delta\nu \cong 2\,\varepsilon\,I\,\Delta\nu\,;$$

diese letzte Annäherung stimmt mit dem Resultate (C) von W. SCHOTTKY überein. Die obige Annäherung ist bis auf 3% genau, wenn $\Theta = 2\pi\nu\tau_0 < 0,4$, d. h. wenn $\nu < \frac{2\sqrt{U}}{d}\,MHz$. Hier muss U in Volt und d in cm genommen werden.

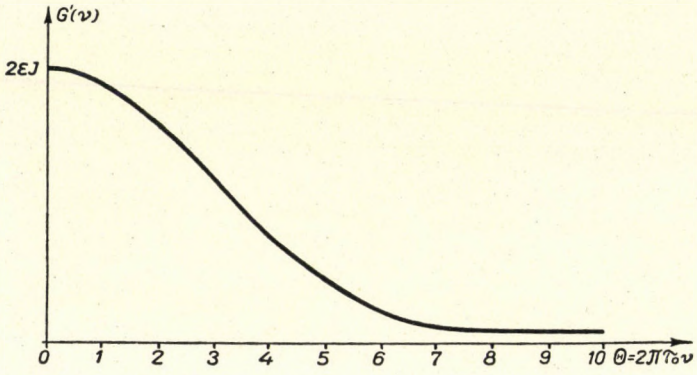


Fig. 6

2. Rechnet man mit dem Langmuirschen Plandiodenmodell, so wird der zeitliche Verlauf der durch die einzelnen Elektronen hervorgerufenen Stromimpulse nach (3)

$$f(t,0) = \begin{cases} \dfrac{4\,\varepsilon}{\tau_1^4}\,t^3\,, & \text{wenn } 0 \leqq t \leqq \tau_1\,, \\ 0 & \text{sonst}\,, \end{cases}$$

wobei

$$\tau_1 = \frac{3\,d}{\sqrt{\dfrac{2\,\varepsilon\,U}{m}}} = \frac{3}{2}\,\tau_0\,.$$

Damit wird die Streuung des Anodenstromes

$$\mathbf{D}\{\eta_t^*\} = \sqrt{\frac{16\,\varepsilon\,I}{7\,\tau_1}} = \sqrt{\frac{32\,\varepsilon\,I}{21\,\tau_0}}\,, \tag{36}$$

d. h. er ist um 7% grösser als in dem Fall, in dem die Raumladung vernachlässigt wurde.* Mit der Bezeichnung $\Theta_1 = \omega\tau_1$ hat man nun

$$A(\omega) = \frac{2\varepsilon}{\pi\Theta_1^4}\left[(i\Theta_1^3 + 3\Theta_1^2 - 6i\Theta_1 - 6)e^{-i\theta_1} + 6\right],$$

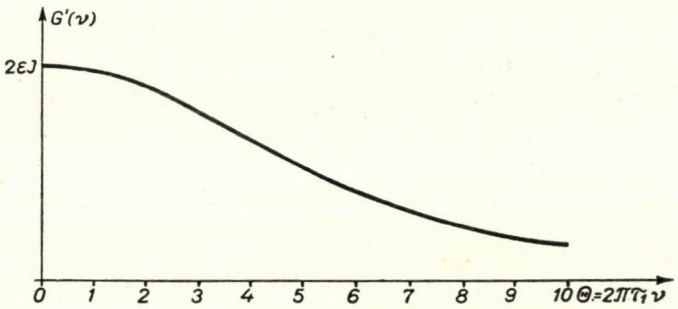


Fig. 7

und die Dichte des Frequenzspektrums wird für die Werte $0 < \nu < \infty$

$$G'(\nu) = \\ = 2\varepsilon I \frac{576 + 16\left[(3\Theta_1^2 - 6)^2 + (\Theta_1^3 - 6\Theta_1)^2\right] + 96\left[(2\Theta_1^3 - 12\Theta_1)\sin\Theta_1 + (6\Theta_1^3 - 12)\cos\Theta_1\right]}{\Theta_1^8}, \tag{37}$$

wobei $\Theta_1 = 2\pi\nu\tau_1$ (Fig. 7). Durch Reihenentwicklung erhält man

$$G'(\nu) = 2\varepsilon I\left[1 - \frac{14}{525}\Theta_1^2 + \ldots\right].$$

Man sieht, dass auch in diesem Falle die Formel (C) von W. SCHOTTKY als eine gute Annäherung für kleine Θ_1 Werte angewandt werden kann.

* Wir bemerken, dass dieses Resultat nicht mit der bekannten Tatsache verwechselt werden darf, dass die Streuung des Anodenstroms durch die infolge der Raumladung auftretende Potentialschwelle vermindert wird. In den obigen Fällen tritt keine Potentialschwelle auf; im ersten Beispiel wird nämlich die Potentialveränderung im Inneren der Röhre durch die Funktion $U(x) = Ux/d$ $(0 \leq x \leq d)$, im zweiten aber durch $U(x) = U(x/d)^{4/3}$ $(0 \leq x \leq d)$ beschrieben.

LITERATUR

1. H. CRAMÉR, Mathematical Methods of Statistics, Princeton University Press, Princeton, 1946.
2. H. CRAMÉR, Ark. Math. Astro. Phys., **28B**, 1, 1942.
3. J. L. DOOB, Stochastic processes, John Wiley & Sons, New York, 1953.
4. J. L. DOOB, Time series and harmonic analysis. Proc. of the First Berkeley Symposium on Math. Stat. and Prob., 303, 1949.
5. K. FLOREK, E. MARCZEWSKI, C. RYLL-NARDZEWSKI, Studia Mathematica, **13**, 122, 1953.
6. P. R. HALMOS, Measure theory, D. Van Nostrand Company, New York, 1950.
7. A. KHINTCHINE, Asymptotische Gesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Julius Springer, Berlin, 1933.
8. A. KHINTCHINE, Mathematische Annalen, **109**, 604, 1934.
9. A. N. KOLMOGOROV, Mathematische Annalen, **99**, 309, 1928.
10. E. MARCZEWSKI, Studia Mathematica **13**, 130, 1953.
11. A. RÉNYI, Publicationes Mathematicae, Debrecen, **2**, 66, 1951.
12. S. O. RICE, Bell System Technical Journal, **23**, 282, 1944; **24**, 46, 1945.
13. C. RYLL-NARDZEWSKI, Studia Mathematica **14**, 124, 1954.
14. W. SCHOTTKY, Annalen der Physik, **57**, 541, 1918.
15. W. SCHOTTKY, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, **16**, 1, 1937.
16. E. SPENKE, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, **16**, 127, 1937.
17. L. TAKÁCS, Acta Math. Ac. Sci. Hung., **5**, 203, 1954.
18. L. TAKÁCS, Acta Math. Ac. Sci. Hung., **7**, 17, 1956.

О ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ КОЛЕБАНИЙ АНОДНЫХ ТОКОВ В ЭЛЕКТРОННЫХ ЛАМПАХ

Л. Такач

Резюме

При исследовании колебаний анодных токов в электронных лампах играют существенную роль вообще две проблемы. Во-первых: каким законом определяется мгновенное значение анодного тока. Во-вторых: какими амплитудами обладают компоненты различных частот тока, т. е. каков «спектр мощности» тока. Первое решение вышеуказанных проблем дано В. Шоттки (14) в 1918 г. В данной работе обобщаются результаты Шоттки и кроме того дается более точное решение проблемы, которые были разработаны автором в 1953 году в уйпештской лаборатории Исследовательского Института Связи (раньше Исследовательская Лаборатория завода «Тунгсрам»).

ÜBER DIE WANDERUNG DER MOLEKÜLE IN EINEM GASE, II

Von

CHR. CHRISTOV

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER BULGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, SOFIA

(Vorgelegt von L. Jánossy. — Eingegangen 30. III. 1956)

Es werden einige Anwendungen der in dem ersten Teil der Arbeit [1] gefundenen Formeln gegeben. Die mittlere Beschleunigung eines sich mit einer gegebenen Geschwindigkeit bewegenden Moleküls wird angegeben. Das Ergebnis ist exakt — es ist nicht von der auch von uns gemachten Annahme beeinflusst, dass die Zustände eines Moleküls eine Markoffsche Kette bilden. Weiterhin wird ein Ausdruck für den Koeffizienten der Selbstdiffusion bestimmt. Ferner werden Näherungsformeln angegeben, die die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit $W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})\, d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ bei grossen Werten der Zeit t ermöglichen. Schliesslich wird die mittlere Verschiebung des Moleküls sowie die Dispersion der Verschiebungen berechnet.

Es sei $W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gasmolekül A, das bei $t = 0$ eine gegebene Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ hat, nach einem gegebenen Zeitintervall t eine Verschiebung zwischen $\mathbf{r}$ und $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ erfährt und eine Geschwindigkeit zwischen $\mathbf{v}$ und $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ annimmt. Im ersten Teil [1] dieser Arbeit haben wir eine Integralgleichung, zwei Differentialgleichungen und eine Reihenentwicklung für die Funktion $W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})$ gefunden. In diesem zweiten Teil der Arbeit wollen wir einige Anwendungen der gefundenen Formeln bringen. Die vereinfachenden Voraussetzungen und die Bezeichnungen bleiben dieselben. Sie mögen deshalb hier nicht wiederholt werden. Bei Hinweisen auf Formeln aus der ersten Arbeit werden wir die Formelnummer mit einem oberen Index [1] bezeichnen.

Mit Hilfe von ([1]22) kann man erstens den Mittelwert der Beschleunigung $\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}}$ des Moleküls für $t = 0$, d. h. für den Moment der Angabe der Geschwindigkeit $\mathbf{u}$, bestimmen:

$$\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}} = \lim_{t=0} \frac{1}{t} \overline{(\mathbf{v}(t) - \mathbf{v}(0))} = \lim_{t=0} \frac{1}{t} \iint (\mathbf{v} - \mathbf{u})\, W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})\, d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \tag{1}$$

$$= \int \mathbf{w}\, P(\mathbf{u}, \mathbf{u} + \mathbf{w})\, d\mathbf{w} = -a^2 n^* c^2 F_1^0\left(\frac{\mathbf{u}}{c}\right) \mathbf{u}. \tag{2}$$

Die Funktion $F_1^0(s)$ ist durch ([1]40) gegeben. Dieser Ausdruck für $\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}}$ gilt ganz genau, obwohl er aus der Gleichung ([1]20) abgeleitet ist, und diese Gleichung,

wie dort betont wurde, unter der vereinfachenden Annahme aufgestellt wurde, dass die Zustände von A eine Markoffsche Kette bilden, d. h. obwohl sie nur bei Vernachlässigung des Einflusses der vorangehenden Bewegung von A auf die Wahrscheinlichkeiten $p\,dt$ und $P\,dt\,d\mathbf{v}$ gilt [3]. Um diesen Einfluss zu berücksichtigen, genügt es, die Funktionen $p(u)$, $P(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ und $p(v)$, die in (122) erscheinen und die wir bei der Berechnung von $\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}}$ benutzt haben, durch andere Funktionen $p'(u, t)$, $P'(\mathbf{u}, \mathbf{v}, t_0)$ und $p'(\mathbf{u}, \mathbf{v}, t_0, t)$ zu ersetzen, welche die Wahrscheinlichkeiten für dieselben Ereignisse bestimmen, mit der zusätzlichen Bedingung, dass das Molekül A während des vorangehenden Zeitintervalls t keine Stösse erlitten hat, ausser dem Stoss bei $t = t_0$, falls $t \geq t_0$ ist. Diese Wahrscheinlichkeiten sind unbekannt und, allem Anschein nach, sehr schwer zu finden. Wir wissen nur, dass

$$\lim_{t_0=0} P'(\mathbf{u}, \mathbf{v}, t_0) = P(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \qquad \text{und} \qquad \lim_{t=0} p'(u, t) = p(u) \tag{3}$$

ist, was gerade aus den Definitionen für p' und P' folgt. Berücksichtigen wir, dass die Reihe (122) und die Reihe (17), wo W_k durch (19) gegeben ist, untereinander äquivalent sind, so erhalten wir, der Ableitung von (18) folgend, dass der genaue Wert von W durch die Reihe

$$\begin{aligned} W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = {} & e^{-\int_0^t p'(u,\tau)\,d\tau}\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{u}\,t)\,\delta(\mathbf{u} - \mathbf{v}) + \\ & + \int_{\tau_0=0}^{t} e^{-\int_0^{t_0} p'(u,\tau)\,d\tau - \int_{t_0}^{t} p'(\mathbf{u},\mathbf{v},t_0,\tau)\,d\tau} P'(\mathbf{u}, \mathbf{v}, t_0)\,\delta(\mathbf{v}t - \mathbf{r} + (\mathbf{u} - \mathbf{v})\,t_0)\,dt_0 + \ldots \end{aligned} \tag{4}$$

gegeben ist. Die nachfolgenden Glieder dieser Reihe brauchen wir nicht zu berücksichtigen, da sie ohne Bedeutung für den Wert von $\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}}$ sind. Wir setzen (4) in (1) ein und führen die Integration nach $\mathbf{r}$ durch:

$$\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}} = \lim_{t=0} \frac{1}{t} \int_{t_0=0}^{t}\int (\mathbf{v}-\mathbf{u})\, e^{-\int_0^{t_0} p'(u,\tau)d\tau - \int_{t_0}^{t} p'(\mathbf{u},\mathbf{v},t_0,\tau)d\tau} P'(\mathbf{u}, \mathbf{v}, t_0)\,dt_0\,d\mathbf{v}.$$

Es ist klar, dass für den Wert dieser Grenze nur der Hauptwert des Integrals bei kleinen Werten von t von Bedeutung ist und dass wir beim Berechnen dieses Hauptwertes die exponentiellen Funktionen unter dem Integralzeichen durch 1 ersetzen können. Also mit Rücksicht auf (3) sieht man gleich, dass der obere genaue Wert von $\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}}$ mit (2) zusammenfällt. Damit ist die genaue Gültigkeit

von (2), natürlich bei den am Anfang von (1) über die Natur des untersuchten Gases gemachten Annahmen, bewiesen.

Man sieht aus (2), dass der Mittelwert der Beschleunigung $\frac{du}{dt}$ zu $\mathbf{u}$ entgegengerichtet ist und dass der Reibungskoeffizient $\beta = -\frac{1}{u}\frac{du}{dt}$ den von u abhängigen Wert

$$\beta = a^2 n^* c^2 F_1^0\left(\frac{u}{c}\right) \tag{5}$$

besitzt. Es ist nach ([1]40) klar, dass der Hauptwert von $F_1^0(s)$ bei kleinen und grossen Werten von s $^2/_3\sqrt{\pi}$ bzw. πs^2 ist, so dass

$$\beta = \begin{cases} {}^2/_3\sqrt{\pi}\, a^2 n^* c^2 & \text{für} \quad u \ll c\,, \\ \pi a^2 n^* u^2 & \text{für} \quad u \gg c \end{cases}$$

ist. In der Langevinschen Formel

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\beta\mathbf{u} + A\,(t) \tag{6}$$

[2], die als Ausgangsformel bei der Brownschen Bewegung dient, hat der Reibungskoeffizient dagegen einen von u unabhängigen Wert

$$\beta = 6\pi d\eta/m\,, \tag{7}$$

wo d und m der Radius, bzw. die Masse des Kolloidteilchens ist, und η die Zähigkeit des Mediums (Gas oder Flüssigkeit) bedeutet [2]. Man sieht daraus, dass die Wanderung der Gasmoleküle nicht denselben Gesetzen gehorcht wie die der Kolloidteilchen.

Es sei $\bar{t} \approx 1/a^2 n$ die mittlere Zeitdauer des freien Fluges des Moleküls. Es ist offensichtlich, dass die mittlere Anzahl der Stösse, die ein Gasmolekül während der Zeit t erleidet, von der Grössenordnung $t/\bar{t}$ ist, so dass die grössten Glieder W_k in der Entwicklung ([1]22) diejenigen sind, für welche $k \approx t/\bar{t}$ ist. Da die Schwierigkeiten bei der Berechnung von W_k sehr schnell mit k anwachsen, können wir ([1]22) für die effektive Berechnung von W bei $t \gg \bar{t}$ nicht anwenden. In diesem Falle wenden wir auf ([1]20) wieder das Iterationsverfahren mit einer solchen Ausgangsfunktion $W_1\,(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})$ an, die selbst eine gute Näherung von W bei grossem t darstellt. Das sichert, wie wir sehen werden, eine starke Konvergenz des Iterationsvorgangs. Als solche Ausgangsnäherung nehmen wir die CHANDRASEKHARsche Funktion $W_1\,(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})$, die unserer Funktion $W\,(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})$ im Falle der Brownschen Bewegung entspricht [2]. Dabei ver-

nachlässigen wir die in dieser Funktion enthaltenen Radikale $e^{-\beta t}$, da $\beta \approx 1/\bar{t}$ und $t \gg \bar{t}$ ist. Wir setzen also

$$W_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = \frac{1}{\pi^3 c^3 \Delta^{3/2}} e^{-\frac{(r-\alpha(\mathbf{u}+\mathbf{v}))^2}{\Delta} - \frac{v^2}{c^2}} \tag{8}$$

an, wo

$$\Delta = 4D(t - 2\alpha) \tag{9}$$

ist. Die Konstante α stellt den reziproken Wert des Mittelwertes des Reibungskoeffizienten β dar und D ist der Koeffizient der Selbstdiffusion des Gases. Diese noch zu bestimmenden Konstanten sind durch die Relation

$$D = {}^1/_2 \alpha c^2 \tag{10}$$

verknüpft. Zuerst müssen wir noch eine Gleichung für α und D aufstellen, so dass die Funktion (8) selbst eine möglichst gute Lösung von ([1]20) bei $t \gg \bar{t}$ bilde. Dabei können wir das freie Glied in ([1]20) vernachlässigen, da es bei Ersetzung von W durch W_1 viel kleiner wird, als die Differenz der beiden anderen Glieder. Für diese Differenz, die den Fehler beim Ersetzen von W durch W_1 in ([1]20) darstellt, erhalten wir

$$R(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = W_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) \times$$

$$\times \left\{ 1 - \int_{\tau=0}^{t} \int P(\mathbf{u}, \mathbf{w}) e^{-p(u)\tau} \frac{\Delta^{3/2}}{\Delta_\tau^{3/2}} e^{\frac{(\mathbf{r}-\alpha(\mathbf{u}+\mathbf{v}))^2}{\Delta} - \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{u}\tau-\alpha(\mathbf{w}+\mathbf{v}))^2}{\Delta\tau}} d\tau\, d\mathbf{w} \right\} \tag{11}$$

mit

$$\Delta_\tau = 4D(t - \tau - 2\alpha) = \left(1 - \frac{4D\tau}{\Delta}\right)\Delta .$$

Da der Faktor W_1 wie auch der Ausdruck in den Klammern mit der Zunahme von t gegen Null streben, so ist es klar, dass auch der Fehler R bei jeder Wahl von α und D gegen Null strebt. Um die Werte von α und D, für welche W_1 eine möglichst gute Näherungslösung von ([1]20) wäre, zu finden, suchen wir erstens den Hauptwert von (11) für grosse Werte von t. Wir entwickeln dafür den Integranden im obigen Ausdruck für R nach abnehmenden Potenzen von t und beschränken uns auf die Glieder bis t^{-1}. Dabei benützen wir die bei dieser Näherung gültigen Formeln

$$\Delta^{3/2}/\Delta_\tau^{3/2} = 1 + 6D\tau/\Delta ,$$

$$e^{\frac{(r-\alpha(\mathbf{u}+\mathbf{v}))^2}{\Delta} - \frac{(r-u\tau-\alpha(\mathbf{w}+\mathbf{v}))^2}{\Delta\tau}} = 1 + [(r - \alpha(\mathbf{u} + \mathbf{v}))^2 -$$

$$- (\mathbf{r} - \mathbf{u}\tau - \alpha(\mathbf{w} + \mathbf{v}))^2]/\Delta .$$

Diese Näherungsformeln sind gut bei $\tau \ll t$. Die Integration in (11) erstreckt sich dagegen auf das Intervall $0 \leqslant \tau \leqslant t$, so dass die Bedingung $\tau \ll t$ nicht überall erfüllt ist. Wegen des Faktors $e^{-p(u)\tau}$ im Integranden von (11) sind aber nur die Werte des Integranden für $\tau \ll t$ für den Hauptwert von (11) von Bedeutung. Die oberen Formeln sind also anwendbar. Wir können ferner die obere Grenze beim Integrieren nach τ durch $\sim$ ersetzen, wobei der Hauptwert auch nicht beeinflusst wird. Die Integration nach τ ergibt dann

$$R = \frac{1}{\Delta} W_1 \left\{ \alpha^2 \frac{r(u)}{p(u)} u^2 - 2\alpha \left(\frac{q(u)}{p(u)} (\mathbf{r} - \alpha \mathbf{v}) \cdot \mathbf{u} - \frac{q(u)}{p^2(u)} u^2 \right) + \right.$$

$$\left. + (\mathbf{r} - \alpha \mathbf{u})^2 - (\mathbf{r} - \alpha (\mathbf{u} + \mathbf{v}))^2 - \frac{6D + 2\mathbf{u} \cdot (\mathbf{r} - \alpha \mathbf{v})}{p(u)} + \frac{2u^2}{p^2(u)} \right\},$$

wo wir der Kürze halber

$$p(u) = \int P(\mathbf{u}, \mathbf{w})\, d\mathbf{w}, \qquad \mathbf{u}\, q(u) = \int \mathbf{w} P(\mathbf{u}, \mathbf{w})\, d\mathbf{w}, \tag{12}$$

$$u^2 r(u) = \int w^2 P(\mathbf{u}, \mathbf{w})\, d\mathbf{w}$$

gesetzt haben. Fassen wir die Glieder in den Klammern nach den Potenzen von $\mathbf{r}$ und $\mathbf{v}$ zusammen, so erweisen sich die Koeffizienten der zweiten Potenzen gleich Null, und wir finden

$$R = \frac{1}{\Delta} W_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) \left\{ \alpha^2 \left(\frac{r(u)}{p(u)} - 1 \right) + 2\alpha \frac{q(u)}{p^2(u)} u^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{2u^2}{p^2(u)} - \frac{6D}{p(u)} - 2 \left(\alpha \left(\frac{q(u)}{p(u)} - 1 \right) + \frac{1}{p(u)} \right) \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r} - \alpha \mathbf{v}) \right\}. \tag{13}$$

Setzen wir diesen Ausdruck gleich Null und berücksichtigen wir (10), so können wir leicht die Parameter α und D bestimmen. Sie würden sich als Funktionen von $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$ und $\mathbf{r}$ erweisen. Das hat aber keinen Sinn, da definitionsgemäss α und D zwei Konstanten sind. Dies zeigt, dass die Lösung von ([12]0) für grosse Werte von t eine kompliziertere Gestalt hat als (8). Um jedoch die Werte von α und D in der Ausgangsnäherung (8) zu finden, so dass Gleichung ([12]0) möglichst gut befriedigt wird, fordern wir, dass nicht der Fehler R selbst, sondern das Mittelwert des relativen Fehlers $R_1 = R/W_1$ für alle möglichen Anfangsgeschwindigkeiten $\mathbf{u}$ verschwinde. Da die Verteilung von $\mathbf{u}$ durch ([12]2) gegeben ist, so ist die zweite Gleichung für α und D durch

$$\int V(u) R_1(t, r, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \alpha, D)\, d\mathbf{u} = 0 \tag{14}$$

oder nach ([12]), ([13]) und (13) durch

$$\frac{\alpha^2}{2}\int\left(\frac{r(u)}{p(u)}-1\right)u^2\,V(u)\,d\mathbf{u}+\alpha\int\frac{q(u)}{p(u)}\,u^2\,V(u)\,d\mathbf{u}+$$
$$+\int\frac{u^2\,V(u)}{p^2(u)}\,d\mathbf{u}-3D\int\frac{V(u)}{p(u)}\,d\mathbf{u}=0$$

gegeben. Lösen wir diese Gleichung nach D auf, so bekommen wir

$$D=\frac{\frac{\alpha^2}{2}\int\left(\frac{r(u)}{p(u)}-1\right)u^2\,V(u)\,d\mathbf{u}+\alpha\int\frac{q(u)}{p^2(u)}\,u^2\,V(u)\,d\mathbf{u}+\int\frac{1}{p^2(u)}\,u^2\,V(u)\,d\mathbf{u}}{3\int\frac{V(u)}{p(u)}\,d\mathbf{u}}\,. \tag{15}$$

Die Gleichungen (10) und (15) ermöglichen die Bestimmung von α und D. Es ist bemerkenswert, dass bei der Mittelwertbildung nach **u** nicht nur die Abhängigkeit der Parameter α und D von **u**, sondern auch die von **v** und **r** aufgehoben wird.

Nun suchen wir auf Grund von (10), (12) und (15) die endgültigen Ausdrücke von α und D. Man sieht erstens, dass

$$p(u)=a^2\,n^*\,c\,F\left(\frac{u}{c}\right),$$
$$q(u)=a^2\,n^*\,c\left[F\left(\frac{u}{c}\right)-\frac{c}{u}\,F_1^0\left(\frac{u}{c}\right)\right], \tag{16}$$
$$r(u)=a^2\,n^*\,c\left[F\left(\frac{u}{c}\right)-2\,\frac{c}{u}\,F_1^0\left(\frac{u}{c}\right)+\frac{c^2}{u^2}\left(F_2^0\left(\frac{u}{c}\right)+2\,F_2^1\left(\frac{u}{c}\right)\right)\right]$$

ist. Also für die in (15) auftretenden Integrale bekommt man

$$\int\left(\frac{r(u)}{p(u)}-1\right)u^2\,V(u)\,d\mathbf{u}=\frac{4\,c^2}{\sqrt{\pi}}\,I_2\,,$$
$$\int\frac{q(u)}{p^2(u)}\,u^2\,V(u)\,d\mathbf{u}=\frac{4\,c}{\sqrt{\pi}\,a^2\,n^2}\,I_1\,, \tag{17}$$
$$\int\frac{1}{p^2(u)}\,u^2\,V(u)\,d\mathbf{u}=\frac{4}{\sqrt{\pi}\,a^4\,n^{*2}}\,I_0\,,$$
$$\int\frac{V(n)}{p(u)}\,d\mathbf{u}=\frac{4}{\sqrt{\pi}\,a^2\,n^*\,c}\,I\,,$$

wo

$$I_2 = \int_{s=0}^{\infty} \frac{F_2^0(s) + 2F_2^1(s) - 2sF_1^0(s)}{F(s)} s^2 e^{-s^2} ds = 0{,}0653_6 ,$$

$$I_1 = \int_{s=0}^{\infty} \frac{sF(s) - F_1^0(s)}{F^2(s)} s^3 e^{-s^2} ds = 0{,}0495_7 , \tag{18}$$

$$I_0 = \int_{s=0}^{\infty} \frac{1}{F^2(s)} s^4 e^{-s^2} ds = 0{,}0215_3$$

$$I = \int_{s=0}^{\infty} \frac{s^2}{F(s)} e^{-s^2} ds = 0{,}0920_4 ,$$

ist. Setzen wir ferner

$$\alpha = \frac{2\gamma}{a^2 n^* c} \tag{19}$$

an, so erhält die Gleichung (15) die Form

$$D = \frac{c}{3a^2 n^*} \frac{2I_2\gamma^2 + 2I_1\gamma + I_0}{I} . \tag{20}$$

Eliminieren wir α und D aus (10), (19) und (20), so bekommen wir folgende Gleichung für γ:

$$2I_2\gamma^2 - (3I - 2I_1)\gamma + I_0 = 0 , \tag{21}$$

wo I_2, I_1, I_0 und I durch (18) gegeben sind. Diese Gleichung hat zwei reelle und positive Wurzeln

$$\gamma_1 = 0{,}135_1 , \qquad \gamma_2 = 1{,}21_9 . \tag{22}$$

Um zu entscheiden, welche von diesen Wurzeln zu den richtigen Werten von α und D führt, müssen wir ein anderes Verfahren zur Ermittlung von α suchen.

Nach (8) ist es klar, dass $\alpha\mathbf{u}$ die mittlere Verschiebung $\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})}$ des Moleküls A mit der Anfangsgeschwindigkeit $\mathbf{u}$ nach sehr langer Zeit darstellt. (Siehe z. B. Gl. (31).] Diese Verschiebung können wir aber auch ohne Gebrauch von (8) berechnen. Sie ist gleich der Summe der mittleren Verschiebungen $\bar{\mathbf{r}}'$, $\bar{\mathbf{r}}''$, ... zwischen den aufeinander folgenden Stössen von A. Unter der immer zu berück-

sichtigenden Annahme, dass die Zustände von A als eine Markoffsche Kette betrachtet werden können, ist es klar, dass

$$\frac{P(\mathbf{u}, \mathbf{v})}{p(u)}\, d\mathbf{v}$$

die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein sich mit einer Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ bewegendes Molekül nach seinem ersten Stoss eine Geschwindigkeit zwischen $\mathbf{v}$ und $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ erhält. Ferner ist

$$\int_{t=0}^{\infty} \mathbf{u} t e^{-p(u)t}\, p(u)\, dt = \frac{\mathbf{u}}{p(u)}$$

die mittlere Verschiebung eines sich mit einer Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ bewegenden Moleküls bis zum ersten Stoss. Somit erhalten wir

$$\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})} = \bar{\mathbf{r}}' + \bar{\mathbf{r}}'' + \bar{\mathbf{r}}''' + \ldots =$$

$$= \frac{\mathbf{u}}{p(u)} + \int \frac{P(\mathbf{u},\mathbf{v})}{p(u)} \frac{\mathbf{v}}{p(v)}\, d\mathbf{v} + \iint \frac{P(\mathbf{u},\mathbf{v})}{p(u)} \frac{P(\mathbf{v},\mathbf{w})}{p(v)} \frac{\mathbf{w}}{p(w)}\, d\mathbf{v}\, d\mathbf{w} + \ldots . \quad (23)$$

Man sieht daher sofort, dass $\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})}$ die Integralgleichung

$$\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})} = \frac{\mathbf{u}}{p(u)} + \int \frac{P(\mathbf{u},\mathbf{v})}{p(u)}\, \overline{\mathbf{r}(\mathbf{v})}\, d\mathbf{v} \quad (24)$$

befriedigt. Man sieht, dass die Verschiebung $\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})}$ zu $\mathbf{u}$ gleichgerichtet ist, so dass wir $\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})} = A\mathbf{u}$ setzen können, wobei der Proportionalitätsfaktor $A = A(u)$ eine gegebene Funktion von u ist. Beim Ansatz (8) erhält man dagegen, dass dieser Faktor eine Konstante α ist. Dieser Ansatz bedeutet also, dass wir $A(u)$ durch seinen Mittelwert α ersetzen. Das erklärt, weshalb wir die Gleichung ([120) für grosses t aber beliebiges $\mathbf{u}, \mathbf{v}$ und $\mathbf{r}$ mit dem Ansatz (8) nicht befriedigen konnten, sondern es nur gelang, den Mittelwert des Fehlers (14) gleich Null zu setzen.

Die Mittelwertbildung der Gleichung $\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})}^2 = \alpha^2 u^2$ für alle Werte von u ergibt die gesuchte neue Gleichung für α:

$$\alpha^2 \int u^2 V(u)\, d\mathbf{u} = \int \overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})}^2 V(u)\, d\mathbf{u}\,,$$

wo $\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})}$ durch (23) gegeben ist. Die Reihe (23) ist stark konvergent und kann für die Berechnung von $r(u)$ benutzt werden. Um eine einfachere Abschätzung von $\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})}$ zu gewinnen, nehmen wir an, dass die Verschiebungen von A zwischen

den nacheinander folgenden Stössen eine geometrische Reihe bilden, deren Quotient mit der Persistenz der Geschwindigkeiten $\varepsilon = 0{,}406$ [4] (S. 336) zusammenfällt. Anstatt (23) erhalten wir also

$$\overline{\mathbf{r}(\mathbf{u})} = \frac{1}{1-\varepsilon} \cdot \frac{\mathbf{u}}{p(u)},$$

und obige Gleichung für α erhält die Form

$$\alpha^2 = \frac{1}{(1-\varepsilon)^2} \int \frac{u^2 V(u)}{p^2(u)}\, d\mathbf{u} \Big/ \int u^2 V(u)\, d\mathbf{u} \,. \tag{25}$$

Mit Rücksicht auf (17), (18) und (19) bekommen wir dann

$$\gamma = \frac{2 I_0}{3\sqrt{\pi}(1-\varepsilon)^2} = 0{,}151_5.$$

Dieser Wert von γ fällt fast mit γ_1 (22) zusammen, und ist ungefähr 8mal grösser als γ_2 (22). Der richtige Wert von γ ist also γ_1. Für α und D bekommen wir dann nach (19) und (10)

$$D = \frac{\gamma c}{a^2 n^*} \qquad \text{und} \qquad \alpha = \frac{2\gamma}{a^2 n^* c} \qquad \text{mit} \qquad \gamma = 0{,}135_1 \,.$$

Es wäre vielleicht zweckmässiger gewesen, die Gleichung (10) durch (25) zu ersetzen. Die Zweideutigkeit der Lösung von (21) wäre dadurch vermieden worden.

In der Literatur gibt man für D üblicherweise den Wert

$$D = \frac{\gamma' c}{a^2 n^*} \qquad \text{mit} \qquad \gamma' = \frac{\sqrt{2}}{3\pi\sqrt{\pi}} = 0{,}0794$$

[4] (S. 394), [5] (S. 338). Bei genauer Mittelwertbildung und Berücksichtigung der Persistenz der Geschwindigkeit beim Stoss erhält man

$$D = \frac{\gamma'' c}{a^2 n^*} \qquad \text{mit} \qquad \gamma'' = 0{,}0380$$

[4] (S. 404), [5] (S. 347). Kürzlich hat YANG [6] einen anderen, nach einer ganz anderen Methode berechneten Ausdruck für D angegeben. Nach diesem Ausdruck, den YANG als exakt betrachtet, erhält er

$$D = \frac{\gamma''' c}{a^2 n^*} \qquad \text{mit} \qquad \gamma''' = 0{,}182 \,.$$

Wir haben jedoch eine andere Methode zur Berechnung von D (und α) entwickelt, da erstens die Glieder des YANGschen Ausdruckes für D sich recht schwierig berechnen lassen, zweitens die Formel von YANG nicht ganz genau sein kann — der Unterschied zwischen n und n^* sowie die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten pdt und $Pdtd\mathbf{v}$ von der vorangehenden Bewegung sind nicht berücksichtigt — und drittens eine Lücke in der Ableitung der YANGschen Formel vorhanden ist. In der Tat berechnet YANG den Selbstdiffusionskoeffizient D von der Formel

$$D = \lim_{N=\sim} \frac{\bar{r}_N^2}{6\,\bar{t}_N}$$

ausgehend. Hier ist $\bar{t}_N$ die mittlere Zeit zwischen N aufeinander folgenden Stössen eines Gasmoleküls, und $\bar{r}_N^2$ die entsprechende Dispersion der Verschiebungen des Moleküls, unabhängig von der für diese N Stösse verbrauchten Zeit. Die ursprüngliche Definition für D ist dagegen

$$D = \lim_{t=\sim} \frac{\bar{r}_t^2}{6\,t},$$

wo $\bar{r}_t^2$ die Dispersion für die Zeit t, unabhängig davon, wieviel Stösse das Molekül inzwischen erlitten hat, bedeutet. Es ist nicht klar, ob diese zwei Ausgangsformeln für die Berechnung von D äquivalent sind.

Die obigen Werte von D sind einander nicht gleich, da bei ihrer Ableitung die Mittelwerte verschiedenartig gebildet sind. Wie wir in einer nachfolgenden Arbeit sehen werden, erlauben die Gleichungen (10) und (15) den Koeffizienten D auch im Falle der Brownschen Bewegung zu finden, in welchem Falle der genaue Wert von D sich nach anderen Methoden berechnen lässt. Die Resultate stimmen überein. Das gibt uns Anlass, es als möglich zu betracten, dass die Mittelwertbildung (14) auch hier die Genauigkeit des Resultats (26) nicht beeinträchtigt.

Nachdem wir die Parameter α und D in der ersten Näherung (8) berechnet haben, können wir die zweite Näherung W_2 von W berechnen. Die Iteration von (120), d. h. die Ersetzung von W auf der linken Seite durch W_2 und auf der rechten — durch W_1, ergibt

$$W_2(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = e^{-p(u)t}\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{u}t)\,\delta(\mathbf{u} - \mathbf{v}) + \\ + \int_{\tau=0}^{t}\!\!\int \frac{1}{\pi^3\,c^3\,\Delta_\tau^{3/2}}\,P(\mathbf{u}, \mathbf{w})\,e^{-p(u)\tau - \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{u}\tau-\alpha(\mathbf{w}+\mathbf{v}))^2}{\Delta\tau} - \frac{v^2}{c^2}}\,d\tau d\mathbf{w}\,. \tag{27}$$

Das Integral in diesem Ausdruck lässt sich nicht durch elementare Funktionen in geschlossener Form ausdrücken. Man kann es z. B. nach fallenden Potenzen von t entwickeln.

Ähnlicherweise kann man auch die nachfolgenden Näherungen W_3, W_4 usw. finden. Der Vorgang ist sicher konvergent, die Ausdrücke werden aber zu kompliziert.

Mit Hilfe von W_1 und W_2, wie natürlich auch mit Hilfe der nachfolgenden Näherungen, kann man Näherungsausdrücke für einige eine einfache physikalische Deutung zulassende Mittelwerte und Wahrscheinlichkeiten finden.

Für die mittlere Verschiebung für die Zeit t — $\bar{\mathbf{r}}(t, \mathbf{u}, \mathbf{v})$ des Moleküls A mit Anfangsgeschwindigkeit $\mathbf{u}$ und Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ im Augenblick t erhalten wir nach (8) und (27)

$$\begin{gathered}\bar{\mathbf{r}}_1(t, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = \int \mathbf{r}\, W_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})\, d\mathbf{r} / \int W_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} = \alpha(\mathbf{u}+\mathbf{v}),\\ \bar{\mathbf{r}}_2(t, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = \int \mathbf{r}\, W_2\, d\mathbf{r} / \int W_2 d\mathbf{r} =\\ = \Big\{\mathbf{u}\, te^{-p(u)t}\,\delta(\mathbf{u}-\mathbf{v}) + \frac{1}{\pi^{3/2}c^3} e^{-\frac{v^2}{c^2}} \int_{\tau=0}^{t}\int P(\mathbf{u}, \mathbf{w}) e^{-p(u)\tau}\\ \Big[\int (\mathbf{r} - \mathbf{u}\tau - \alpha(\mathbf{w}+\mathbf{v}))\int G d\mathbf{r} + (\mathbf{u}\tau + \alpha(\mathbf{w}+\mathbf{v}))\int G d\mathbf{r}\Big]\, d\tau d\mathbf{w}\Big\}:\\ \Big\{e^{-p(u)t}\,\delta(\mathbf{u}-\mathbf{v}) + \frac{1}{\pi^{3/2}c^3} e^{-\frac{v^2}{c^2}} \int_{\tau=0}^{t}\int P(\mathbf{u}, \mathbf{w}) e^{-p(u)\tau}\Big[\int G d\mathbf{r}\Big]\, d\tau d\mathbf{w}\Big\},\end{gathered} \tag{28}$$

worin wir der Kürze halber

$$G = \frac{1}{\pi^{3/2}\,\Delta_\tau^{3/2}} e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{u}\tau-\alpha(\mathbf{w}+\mathbf{v}))^2}{\Delta\tau}} \tag{29}$$

gesetzt haben. Die beiden oben vorkommenden Integrale über $\mathbf{r}$ sind leicht zu berechnen — das erste ist 0 und das zweite ist 1, so dass

$$\bar{\mathbf{r}}_2(t, \mathbf{u}, \mathbf{v}) =$$

$$\frac{\mathbf{u}te^{-p(u)t}\delta(\mathbf{u}-\mathbf{v}) + \frac{1}{\pi^{3/2}c^3p(u)}\big[\alpha(\mathbf{u}q(u)+\mathbf{v}p(u)(1-e^{-p(u)t})+1-(p(u)t+1)e^{-p(u)t}\big]e^{-\frac{v^2}{c^2}}}{e^{-p(u)t}\,\delta(\mathbf{u}-\mathbf{v}) + \frac{1}{\pi^{3/2}c^3}(1-e^{-p(u)t})e^{-\frac{v^2}{c^2}}} \tag{30}$$

ist.

Es ist ferner nicht schwer, die mittlere Verschiebung von A — $\bar{\mathbf{r}}(t, \mathbf{u})$ — ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeit im Augenblick t zu berechnen. Ausgehend von (8) oder (27) erhalten wir

$$\bar{\mathbf{r}}_1(t, \mathbf{u}) = \int\int \mathbf{r}\, W_1\, d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \alpha\mathbf{u}, \tag{31}$$

$$\bar{\mathbf{r}}_2(t, \mathbf{u}) = \int\int \mathbf{r}\; W_2\, d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \frac{\mathbf{u}}{p(u)}(1+\alpha q(u))(1-e^{-p(u)t}). \tag{32}$$

Man sieht, dass $\bar{\mathbf{r}}_1(t, \mathbf{u}, \mathbf{v})$ (28) wie auch $\bar{\mathbf{r}}_1(t, \mathbf{u})$ (31) von der Zeit t nicht abhängen. Die Ursache dafür ist, dass einerseits die Funktion W_1 eine gute Näherung von W nur bei $t \geqslant \bar{t}$ darstellt und andererseits das Molekül A seine mittlere Verschiebung in einer Zeit von der Grössenordnung $\bar{t}$ erhält. Die zweiten Näherungen (30) und (32) ergeben schon die Zeitabhängigkeit. Bei $t \to 0$ gehen sie gegen Null und bei $t \to \sim$ streben sie exponentiell gegen endliche Grenzen:

$$\bar{\mathbf{r}}_2(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \frac{\mathbf{u}}{p(u)} + \frac{\alpha q(u)}{p(u)} \mathbf{u} + \alpha \mathbf{v}, \tag{33}$$

$$\bar{\mathbf{r}}_2(u) = \frac{\mathbf{u}}{p(u)} + \frac{\alpha q(u)}{p(u)} \mathbf{u}, \tag{34}$$

wie es zu erwarten ist. Approximieren wir die unbekannte Grösse $\bar{\mathbf{r}}(\mathbf{v})$ in der rechten Seite der streng gültigen Gleichung (24) durch ihren nach der ersten Näherung (8) berechneten Wert (31), so bekommen wir für $\bar{\mathbf{r}}(\mathbf{u})$ den Ausdruck

$$\bar{\mathbf{r}}(\mathbf{u}) = \frac{\mathbf{u}}{p(u)} + \alpha \int \frac{\mathbf{v} P(\mathbf{u}, \mathbf{v})}{p(u)} d\mathbf{v} = \frac{\mathbf{u}}{p(u)} + \alpha \frac{q(u)}{p(u)} \mathbf{u},$$

der mit dem nach der zweiten Näherung (27) berechneten Wert (34) zusammenfällt. Das ist ein Grund, weshalb W_2 schon eine gute Näherung von W ist. Um die Genauigkeit von W_2 speziell bei kleinen Werten von t abschätzen zu können, vergleichen wir den Ausdruck (32) für $\bar{\mathbf{r}}_2(t, \mathbf{u})$ mit dem entsprechenden genauen Ausdruck für $\bar{\mathbf{r}}(t, \mathbf{u})$. Entwickeln wir (32) nach den Potenzen von t und beschränken wir uns auf die Glieder bis t^2, so bekommen wir

$$\bar{\mathbf{r}}_2(t, \mathbf{u}) = \mathbf{u}(1 + \alpha q(u)) t - \frac{1}{2} \mathbf{u}(1 + \alpha q(u)) t^2 + \ldots .$$

Vom genauen Ausdruck ([122]) ausgehend, erhalten wir mit derselben Genauigkeit — bis Glieder von der Ordnung t^2, dass

$$\bar{\mathbf{r}}(t, \mathbf{u}) = \int \int \mathbf{r} W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) \, d\mathbf{r} d\mathbf{v} \approx$$

$$\approx \mathbf{u} t e^{-p(u)t} + \int P(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \left[\frac{\mathbf{v} t e^{-p(v)t} - \mathbf{u} t e^{-p(u)t}}{p(u) - p(v)} + (\mathbf{u} - \mathbf{v}) \frac{e^{-p(v)t} - e^{-p(u)t}}{(p(u) - p(v))^2} \right] d\mathbf{v} \approx$$

$$\approx \mathbf{u} t - \frac{1}{2} \mathbf{u} (p(u) - q(u)) t^2$$

ist. Diese zwei Ausdrücke sind einander nicht genau gleich, sie sind aber von derselben Grössenordnung, da dies für $p(u)$, $q(u)$ und $1/\alpha$ zutrifft. Das zeigt noch einmal, dass W_2 sogar für $t \ll \bar{t}$ schon eine gute Näherung von W ist.

Nun berechnen wir mit Hilfe von W_1 und W_2 die Dispersion der Verschiebungen um ihren Mittelwert. Nach ziemlich langen Rechnungen erhält man

$$\overline{(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}_1(t, u))^2} = 3\alpha c^2 \left(t - \frac{3}{2}\alpha\right), \tag{35}$$

$$\begin{aligned}\overline{(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}_2(t, \mathbf{u}))^2} &= \frac{u^2}{p^2}\left[1 + p^2 t^2 e^{-pt} + (3 - 4pt)e^{-2pt} + (p^2t^2 - 2pt)e^{-3pt}\right] + \\ &+ \frac{\alpha c^2}{p}\left[3(pt - 1 + e^{-pt}) - \frac{u^2 q}{c^2 p}(1 + (2pt - 1)e^{-pt} + e^{-2pt} - e^{-3pt})\right] + \\ &+ \alpha^2 c^2 (1 - e^{-pt})\left[\frac{u^2}{c^2} - \frac{9}{2} - \frac{u^2 q^2}{c^2 p^2}(1 - e^{-pt})(2 - e^{-pt})\right], \\ &(p = p(u), q = q(u)).\end{aligned} \tag{36}$$

Die beiden Näherungen zeigen, dass der Hauptwert der Dispersion bei $t \to \sim 3\alpha c^2 t$ oder, gemäss (10), $6Dt$ ist, wie es sein muss. Die Näherungen (35) und (36) sind von der Form

$$\overline{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t, \mathbf{u}))^2} = \frac{1}{a^4 n^{*2}} \Phi_i\left(\frac{u}{c}, a^2 n^* ct\right) \qquad (i = 1, 2),$$

wo $\Phi_1(s, \tau) = 6\gamma(\tau - 3\gamma)$ ist und $\Phi_2(s, \tau)$ eine passende kompliziertere Funktion ihrer beiden Argumente darstellt.

Man kann auch die Dispersion der Verschiebungen ohne Kenntnis der Anfangsgeschwindigkeit $\mathbf{u}$ berechnen. Die mittlere Verschiebung ist in diesem Falle Null, so dass man in erster Näherung

$$\bar{r}_1^2(t) = 3\alpha c^2 (t - 2\alpha) \tag{37}$$

findet. Der Hauptwert für $t \gg \bar{t}$ ist natürlich wieder $3\alpha c^2 t$ oder $6Dt$. Bei kleinen Werten von t erhalten wir jetzt, wie auch nach (35), negative Werte, was keinen Sinn haben kann. Das zeigt, dass die erste Näherung (8) für kleine Werte von t sicher zu grob ist. Die zweite Näherung ergibt dagegen

$$\begin{aligned}\bar{r}_2^2(t) = \int V(u) \Bigg\{ &\left[3\alpha c^2 \left(t - \frac{3}{2}\alpha\right) p(u) + \alpha^2 u^2 r(u)\right] \frac{1 - e^{-p(u)t}}{p(u)} + \\ &+ \left[2u^2 (1 - \alpha q(u)) - 3\alpha c^2 p(u)\right] \frac{1 - (1 + p(u)t)e^{-p(u)t}}{p^2(u)} \Bigg\} d\mathbf{u},\end{aligned}$$

wo $p(u)$, $q(u)$, $r(u)$ und α durch (17) und (26) gegeben sind. Die Integration

nach u lässt sich nicht elementar durchführen. Der Ausdruck lässt sich in der Form

$$\bar{r}_2^2(t) = \frac{8\pi\gamma}{a^4 n^{*2}} \int_{s=0}^{\infty} s^2 e^{-s^2} \Psi(s, \tau) ds \tag{38}$$

schreiben, wo

$$s = u/c\,, \quad \tau = a^2 n^* ct$$

und

$$\Psi(s, \tau) = \left\{3\tau F(s) - \gamma\left[7F(s) + \frac{4}{s} F_1^0(s) - \frac{1}{s^2}\left(F_2^0(s) + 2F_2^1(s)\right)\right]\right\} \frac{1 - e^{-\tau F(s)}}{F(s)} +$$

$$+ \left\{\frac{1}{\gamma} s^2 - 2s\left[sF(s) - F_1^0(s)\right] - 3F(s)\right\} \frac{1 - (1 + \tau F(s)) e^{-\tau F(s)}}{F^2(s)}$$

ist. Für kleine t strebt schon dieser Ausdruck gegen Null und für grosse t ist sein Hauptwert $6Dt$, wie es sein muss. Der Ausdruck (38) für die Dispersion ähnelt dem Ausdruck (14) für dieselbe Grösse in [7] — die beiden sind lineare Kombinationen von Funktionen der Form

$$\bar{r}_2^2(t) = 3\frac{c^2}{\beta}\left(t - \frac{1}{\beta}(1 - e^{-\beta t})\right) \tag{39}$$

— die Dispersion bei der Brownschen Bewegung nach ORNSTEIN [8], [2]. Der Vergleich der oberen Formeln für grosse Werte von t ergibt

$$\beta = \frac{1}{\alpha} = \frac{a^2 n^* c}{2\gamma}\,. \tag{40}$$

Dieser von u unabhängige Wert von β stellt jenen in der Langevinschen und in der KRAMERS-CHANDRASEKHARschen Gleichung [2] vorkommenden Reibungskoeffizient dar, bei welchem diese Gleichungen als beste Näherungen auf die Wanderung der Gasmoleküle angewandt werden können. Die Konstante (40) ist ein Mittelwert des veränderlichen Reibungskoeffizienten [2].

Mit Hilfe der Funktion W kann man auch die Korrelation zwischen den Geschwindigkeiten eines Gasmoleküls in verschiedenen Momenten verfolgen. Es sei $U(t, \mathbf{u}, \mathbf{v})d\mathbf{v}$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gasmolekül, das bei $t = 0$ eine Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ hat, in einem anderen Augenblick t eine Geschwindigkeit zwischen $\mathbf{v}$ und $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ erhält. Natürlich ist

$$U(t, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = \int W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})\, d\mathbf{r}\,. \tag{41}$$

Ersetzen wir hier W durch (8), so bekommen wir in erster Näherung $U = V(u)$, d. h. es ergibt sich keine Korrelation zwischen den Geschwindigkeiten. Ebenso liefert das zweite Glied von (27) keine Korrelation. Dasselbe gilt allgemein für die von der Ausgangsnäherung W_1 abhängigen Restglieder aller nachfolgenden Näherungen. Also können wir bei der Berechnung der Korrelation der Geschwindigkeiten von der Entwicklung (122) ausgehen. Das war übrigens zu erwarten, da eine Korrelation der Geschwindigkeiten nur bei kleinen Werten von t existieren kann.

Setzen wir (122) in (41) ein, so erhalten wir

$$U(t, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{v}) e^{-p(u)t} + \frac{e^{-p(v)t} - e^{-p(u)t}}{p(u) - p(v)} P(\mathbf{u}, \mathbf{v}) +$$

$$+ \int \frac{(p(v) - p(w)) e^{-p(u)t} + (p(w) - p(u)) e^{-p(v)t} + (p(u) - p(v)) e^{-p(w)t}}{(p(w) - p(v))(p(u) - p(w))(p(v) - p(u))} \times$$

$$\times P(\mathbf{u}, \mathbf{w}) P(\mathbf{w}, \mathbf{v})\, d\mathbf{w} + \ldots .$$

Mit Hilfe dieses Wertes von U kann man leicht die mittlere Geschwindigkeit eines Moleküls und die Dispersion der Geschwindigkeiten um diesen Mittelwert im Augenblick t berechnen unter der Voraussetzung, dass das Molekül bei $t = 0$ eine gegebene Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ hat. Wenn wir uns auf die in Bezug auf t linearen Glieder beschränken, erhalten wir

$$\bar{\mathbf{v}}(t, \mathbf{u}) = \int \mathbf{v}\, U(t, \mathbf{u}, \mathbf{v}) d\mathbf{v} = \mathbf{u} \left(1 - ta^2 n^* \frac{c^2}{u} F_1^0\left(\frac{u}{c}\right) \right) + \ldots ,$$

$$\overline{(\mathbf{v} - \bar{\mathbf{v}}(t, \mathbf{u}))^2} = \int (\mathbf{v} - \bar{\mathbf{v}}(t, \mathbf{u}))^2\, U(t, \mathbf{u}, \mathbf{v}) d\mathbf{v} =$$

$$= ta^2 n^* c^3 \left(F_2^0\left(\frac{u}{c}\right) + 2F_2^1\left(\frac{u}{c}\right) \right) + \ldots ,$$

wobei $F_1^0(s)$, $F_2^0(s)$ und $F_2^0(s)$ durch (140) und (141) gegeben sind.

LITERATUR

1. Chr. Christov, Acta Phys. Hung., **6**, 325, 1956.
2. S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys., **15**, 1, 1943.
3. M. C. Wang and G. E. Uhlenbeck, Rev. Mod. Phys., **17**, 323, 1945.
4. J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase, Vieweg, Braunschweig, 1926.
5. A. Eucken, Lehrbuch der Chem. Phys., II 1, Akad. Verl. Ges., Leipzig, 1949.
6. L. M. Yang, Proc. Roy. Soc., **198**, 94, 1949.
7. В. Владимирский и Я. Терлецкий, ЖЭТФ, **15**, 258, 1945.
8. L. S. Ornstein, Versl. Acad. Amst., 26, 1917.

О ПЕРЕМЕЩЕНИИ МОЛЕКУЛ В ГАЗЕ, II

Хр. ХРИСТОВ

Р е з ю м е

В настоящей работе дается несколько применений тех формул, которые были выведены в первой части статьи [1].

Дается среднее ускорение молекулы, движущейся с определенной скоростью. Результат является точным, на него не влияет предположение (примененное и нами), что состояния молекулы образуют цепь Маркова. Далее, определяется выражение коэффициента самодиффузии. Даются приближенные формулы, при помощи которых возможно вычисление вероятности перехода $W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})\, d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ при больших значениях времени t.

Вычисляются еще среднее перемещение молекулы и дисперсия перемещений.

ÜBER DIE WANDERUNG DER MOLEKÜLE IN EINEM GASGEMISCH

Von

CHR. CHRISTOV

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER BULGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, SOFIA

(Vorgelegt von L. Jánossy. — Eingegangen: 30. III. 1956)

Es wird die Wahrscheinlichkeit für eine gegebene räumliche Verschiebung und eine gegebene Geschwindigkeitsänderung eines einem Gasgemisch angehörenden Moleküls bestimmt. Für diese Wahrscheinlichkeit werden eine Integralgleichung (24), eine konvergente Reihenentwicklung (25) und zwei Differentialgleichungen (26) angegeben. Ferner werden verschiedene Anwendungen dieser Formeln gemacht. Als Grenzfall werden einige Formeln für die Brownsche Bewegung abgeleitet. Es ergibt sich, dass der Stokessche Satz (53) oder allgemeiner (50) bei der Brownschen Bewegung nicht gilt. Anstatt dessen gilt die Formel (49), oder allgemeiner (48) und (32).

Die zufällige Wanderung der Kolloidteilchen wurde vielseitig untersucht [4, 5, 6]. Die Wanderung der Moleküle eines Gases ist dagegen ein mathematisch komplizierteres Problem und wurde verhältnismässig wenig untersucht [7] (S. 1065), [8, 13]. In zwei unlängst erschienenen Arbeiten [1, 2] haben wir uns mit diesem Problem beschäftigt. Es sei $W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gasmolekül, das bei $t = 0$ eine gegebene Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ hat, nach einem gegebenen Zeitintervall t eine Verschiebung zwischen $\mathbf{r}$ und $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ erfährt und eine Geschwindigkeit zwischen $\mathbf{v}$ und $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ annimmt. In der ersten Arbeit haben wir eine Integralgleichung, zwei Differentialgleichungen und eine konvergente Reihe für die Funktion W aufgestellt. In der zweiten Arbeit haben wir auf Grund dieser Ergebnisse einige Näherungsformeln für W sowie einige ihr verwandte Wahrscheinlichkeiten und Mittelwerte, die einfache physikalische Deutung zulassen, gegeben. In der vorliegenden Arbeit werden wir uns mit denselben Fragen beschäftigen, aber nicht bezüglich eines einheitlichen Gases, sondern bezüglich eines Gasgemisches. Wir werden dabei dieselben Bezeichnungen, Rechenmethoden und vereinfachenden Voraussetzungen machen wie früher. Das Gasgemisch ist makroskopisch in Ruhe. Die durch die mittlere Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit gemessenen Dichten n und n' der zwei Gaskomponenten und die Temperatur T des Gases sind örtlich und zeitlich konstant. Das Zusammenwirken der Moleküle ist derartig, dass die Moleküle als vollkommen glatte starrelastische Kugeln, zwischen denen nur die elastischen Kräfte beim Stoss wirken, betrachtet werden können. Es seien a und a' die Durchmesser und m und m' die Massen der Molekülarten.

Es sei n_A die Dichte der Moleküle der ersten Art in einem Abstand a vom Mittelpunkt eines Moleküls A derselben Art. Diese Dichte ist durch die durch

dv dividierte mittlere Anzahl der Moleküle dieser Art gegeben, deren Mittelpunkte sich in einem Volumenelement dv im Abstand a vom Mittelpunkt von A befinden. Dieser Abstand a ist der minimale Abstand, bis zu welchem sich die Mittelpunkte zweier Moleküle der ersten Art einander nähern können und bei welchem sie zusammenstossen. Es sei n'_A die Dichte der Moleküle der zweiten Art im Abstand

$$d = \frac{1}{2}(a + a') \tag{1}$$

vom Mittelpunkt eines Moleküls der zweiten Art. Ähnlicherweise sind $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ die Dichten der Moleküle des ersten, bzw. des zweiten Gases in minimalem Abstand d bzw. a' vom Mittelpunkt eines Moleküls A' des zweiten Gases. Bekanntlich sind diese Dichten von n und n' verschieden, und nur bei grosser Verdünnung streben sie diesen Werten [3, 9, 10] zu.

Als erste Hilfsaufgabe bestimmen wir n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ als Funktionen von n, n', a und a'. Dies könnten wir nach dem KIRKWOODschen [10] oder nach dem BOGOLJUBOVschen Näherungsverfahren [9] tun. Wir benutzen aber ein anderes Verfahren, das zwar kaum besser konvergiert als das BOGOLJUBOVsche, das aber den Vorteil hat, dass schon die erste Näherung für alle Werte der Argumente die gesuchten Funktionen qualitativ richtig wiedergibt.

Es seien A_i $(i = 1, 2, \ldots, N)$ und A'_k $(k = 1, 2, \ldots, N')$ die Moleküle der beiden Gase. Es seien $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}'_k$ die Radiusvektoren der Mittelpunkte und $\mathbf{p}_i = m\dfrac{d\mathbf{r}_i}{dt}$ und $\mathbf{p}'_k = m'\dfrac{d\mathbf{r}'_k}{dt}$ die Impulse der Moleküle A_i und A'_k. Es seien C und C' die Gebiete, innerhalb deren sich die Mittelpunkte von A_i und A'_k bewegen können. Auch in dem Fall, wo die beiden Gase in ein- und demselben Gefäss eingeschlossen sind, fallen die Gebiete C und C' nicht zusammen, da die Mittelpunkte von A_i sich bis auf den Abstand $a/2$ den Wänden des Gefässes annähern können, die von A'_k dagegen — bis zu $a'/2$. Wir werden allgemeiner die Gebiete C und C' als zwei willkürliche und voneinander unabhängige Gebiete betrachten. Wir setzen dafür voraus, dass die Wände des Gefässes mit verschiedenen Kräften auf die Moleküle A_i und A'_k wirken, so dass die potentiellen Energien von A_i und A'_k in Bezug auf das Gefäss, wie folgt bestimmt sind

$$U_{A_i} = \begin{cases} 0 & \text{für } C(\mathbf{r}_i) > 0\,, \\ \sim & \text{für } C(\mathbf{r}_i) < 0\,, \end{cases} \qquad U_{A'_k} = \begin{cases} 0 & \text{für } C'(\mathbf{r}'_k) > 0\,, \\ \sim & \text{für } C'(\mathbf{r}'_k) < 0\,. \end{cases} \tag{2}$$

Hier sind $C(\mathbf{r})>0$ und $C'(\mathbf{r})>0$ die Bedingungen, die der Radiusvektor eines Punktes $\mathbf{r}$ erfüllen muss, damit der Punkt dem Gebiete C bzw. C' angehört. Da die Moleküle starrelastische Kugeln sind, lassen sich die gegenseitigen potentiellen Energien der verschiedenen Paare von Molekülen in der Form

$$U_{A_iA_j} = \begin{cases} 0 & \text{bei } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > a\,, \\ \sim & \text{bei } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < a\,, \end{cases} \qquad U_{A'_kA'_l} = \begin{cases} 0 & \text{bei } |\mathbf{r}'_k - \mathbf{r}'_l| > a'\,, \\ \sim & \text{bei } |\mathbf{r}'_k - \mathbf{r}'_l| < a'\,, \end{cases}$$

$$U_{A_iA'_k} = \begin{cases} 0 & \text{bei } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k| > d\,, \\ \sim & \text{bei } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k| < d \end{cases} \tag{3}$$

schreiben. Die Hamiltonsche Funktion des Gasgemisches ist also

$$H = \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2 + \frac{1}{2m'}\sum_k{}' p_k'^2 + \sum_i U_{A_i} + \sum_k U_{A'_k} +$$

$$+ \sum_{ij}^{i<j} U_{A_iA_j} + \sum_{kl}^{k<l} U_{A'_kA'_l} + \sum_{ik} U_{A_iA'_k},$$

wobei sich die Summationen über i und j von 1 bis N und über k und l von 1 bis N' erstrecken. Die Gesamtenergie ist

$$E = \frac{3}{2}(N + N')\,kT\,,$$

wo k die Boltzmannsche Konstante ist.

Nach dem Liouvillschen Satz [11] ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass das Gasgemisch sich in einem Zustand befindet, für welchen die Werte der dynamischen Veränderlichen zwischen $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}'_k$, $\mathbf{p}_i$, $\mathbf{p}'_k$ und $\mathbf{r}_i + d\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}'_k + d\mathbf{r}'_k$, $\mathbf{p}_i + d\mathbf{p}_i$, $\mathbf{p}'_k + d\mathbf{p}'_k$ liegen, durch

$$Q^{-1}\,\delta\left(H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_k, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}'_k) - E\right) d\mathbf{r}_i\, d\mathbf{r}'_k\, d\mathbf{p}_i\, d\mathbf{p}'_k$$

gegeben, wo δ die Diracsche Funktion und

$$Q = \int\int\int\int \delta\left(H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_k, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}'_k) - E\right) d\mathbf{r}_i\, d\mathbf{r}'_k\, d\mathbf{p}_i\, d\mathbf{p}'_k$$

das Konfigurationsintegral ist. Um Vereinfachungen in den Rechnungen bei den Anwendungen zu erzielen, stellt man gewöhnlich diese Wahrscheinlichkeit angenähert in der Form

$$Q^{-1}\,e^{-\frac{H}{kT}}\, d\mathbf{r}_i\, d\mathbf{r}'_k\, d\mathbf{p}_i\, d\mathbf{p}'_k \tag{4}$$

dar, mit

$$Q = \int\int\int\int e^{-\frac{H}{kT}}\, d\mathbf{r}_i\, d\mathbf{r}'_k\, d\mathbf{p}_i\, d\mathbf{p}'_k\,. \tag{5}$$

Durch Division dieses Ausdruckes durch das Integral desselben über $\mathbf{p}_i$ oder

$\mathbf{p}'_k$ erhält man, dass, wie bekannt, die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül A_i oder A'_k eine Geschwindigkeit zwischen $\mathbf{u}$ und $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$ bzw. zwischen u' und $\mathbf{u}' + d\mathbf{u}'$ hat, durch

$$V(u)\,d\mathbf{u} = \frac{1}{\pi^{3/2}\,c^3}\,e^{-\frac{u^2}{c^2}}\,d\mathbf{u} \quad \text{bzw.} \quad V(u')\,d\mathbf{u}' = \frac{1}{\pi^{3/2}c'^3}\,e^{-\frac{u'^2}{c'^2}}\,d\mathbf{u}', \tag{6}$$

$$(c^2 = 2kT/m,\ c'^2 = 2kT/m') \tag{7}$$

gegeben ist. Dabei sind diese Ausdrücke ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeiten und die räumliche Verteilung der anderen Moleküle gültig. Die Wahrscheinlichkeit (4) ist ein Produkt einer Funktion der Koordinaten $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{r}'_k$ und $N + N'$ Funktionen, die jede nur von einem Impuls $\mathbf{p}_i$ oder $\mathbf{p}'_k$ abhängen. Das ist der Grund, weswegen keine Korrelation zwischen den Geschwindigkeiten, sowie zwischen den Geschwindigkeiten und den Lagen der Moleküle besteht. Die Lagen der verschiedenen Moleküle sind aber offensichtlich korreliert, und eben darum sind die Dichten n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ von n und n' verschieden. Um n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ als Funktionen von n, n', a und a' zu bestimmen integrieren wir erstens (4) über alle Veränderlichen, $\mathbf{r}_N$ bzw. $\mathbf{r}'_{N'}$ ausgenommen. Setzen wir dann anstatt $\mathbf{r}_N$ bzw. $\mathbf{r}'_{N'}$ den Radiusvektor $\mathbf{r}$ eines beliebig gewählten Punktes von C oder C', so bekommen wir die Dichten der beiden Gaskomponenten in demselben Punkt

$$n = N\,\frac{D_{N-1,N'}(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|>a,\,|\mathbf{r}'_k-\mathbf{r}'_l|>a',\,|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}'_k|>|d,\,C(\mathbf{r}_i)>0,\,C'(\mathbf{r}'_k)>0)_{\mathbf{r}_N=\mathbf{r}}}{D_{N,N'}\,(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|>a,\,|\mathbf{r}'_k-\mathbf{r}'_l|>a',\,|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}'_k|>d,\,C(\mathbf{r}_i)>0,\,C'(\mathbf{r}'_k)>0)}\,, \tag{8}$$

$$n' = N'\,\frac{D_{N,N'-1}\,(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|>a,\,|\mathbf{r}'_k-\mathbf{r}'_l|>a',\,|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}'_k|>d,\,C(\mathbf{r}_i)>0,\,C'(\mathbf{r}'_k)>0)_{\mathbf{r}'_{N'}=\mathbf{r}}}{D_{N,N'}\,(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|>a,\,|\mathbf{r}'_k-\mathbf{r}'_l|>a',\,|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}'_k|>d,\,C(\mathbf{r}_i)>0,\,C'(\mathbf{r}'_k)>0}\,. \tag{9}$$

Dabei haben wir mit $D_{p,q}$ $(p = N-1,\ N;\ q = N'-1,\ N')$ das $3(p+q)$-dimensionale Volumen des im Raume der Radiusvektoren $\mathbf{r}_i$ $(i = 1, 2, \ldots, p)$ und $\mathbf{r}'_k$ $(k = 1, 2, \ldots q)$ liegenden und durch die in den Klammern stehenden Ungleichungen bestimmten Gebietes bezeichnet. Die Veränderlichen $\mathbf{r}_N$ und $\mathbf{r}'_{N'}$, falls sie nicht Integrationsveränderlichen sind, werden dabei durch $\mathbf{r}$ ersetzt. Berücksichtigen wir (2) und (3), so erhalten wir ferner nach (4) und (5), dass die Dichten n_A und n'_A durch dieselben Ausdrücke (8) und (9) gegeben sind mit den zusätzlichen Bedingungen

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0| > a\,, \qquad |\mathbf{r}'_k - \mathbf{r}_0| > d\,, \tag{10}$$

wo $\mathbf{r}_0$ der Radiusvektor von A ist. Für $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ sind die zusätzlichen Bedingungen

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0| > d, \qquad |\mathbf{r}'_k - \mathbf{r}_0| > a',$$

wo jetzt $\mathbf{r}_0$ der Radiusvektor von A' ist. Diese Bedingungen kommen dadurch zustande, dass wegen der Anwesenheit von A bzw. A' die anderen Moleküle sich nicht mehr frei in den Gebieten C bzw. C' bewegen können, sondern ihre Mittelpunkte in Abständen, die grösser als a und d bzw. d und a' vom Mittelpunkt des Moleküls A bzw. A' sind, bleiben sollen.

Die mit den Gleichungen (8) und (9) allein oder mit Rücksicht auf die zusätzlichen Bedingungen (10) und (11) definierten Grössen n, n', n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ hängen von den Parametern N, N', a, a', $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}$ sowie von der Grösse und der Gestalt der Gebiete C und C' ab. Es ist aber klar, dass wenn wir die Gebiete C und C' wie auch die Molekülanzahlen N und N' unbegrenzt wachsen lassen, wobei wir die Dichten n und n' konstant halten, die Dichten n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ gegen bestimmte Grenzen streben, die nur von n, n', a und a', nicht aber von den Ausmassen der Gebiete C und C', von den Molekülanzahlen N und N', von dem Radiusvektor $\mathbf{r}_0$ und von der Richtung $\mathbf{s}$ der Verschiebung $\mathbf{r}$—$\mathbf{r}_0$ abhängen. Der Punkt mit dem Radiusvektor $\mathbf{r}_0$ soll dabei genug entfernt von den Rändern der Gebiete C und C' bleiben.

Die Berechnung der Ausdrücke der Form (8) und (9) bei beliebig grossen Werten von N und N' und die Durchführung des Grenzüberganges $N, N' \to \infty$ sind natürlich sehr schwierig. Da aber der Vorgang sicher konvergent ist, können die Ausdrücke (8) und (9) auch bei kleineren N und N', wo die Berechnungen nicht allzu schwer ausfallen, als Näherungen für n, n', n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ dienen. Wir wählen z. B. C und C' als Kugeln mit willkürlichen Radien b und b' und einem gemeinsamen Mittelpunkt in $\mathbf{r}_0$. Die gesuchten Funktionen, die die Dichten n_A, n'_A, $n_{A'}$, $n'_{A'}$ in Abhängigkeit von n und n' ergeben, erhält man dann durch Elimination von b und b' aus den Ausdrücken (8) und (9) und aus jenen, die man durch Hinzufügen der Bedingungen (10) oder (11) erhält. Mit Hinzunahme von N und N' wird die Bestimmung von n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ genauer.

Bei der Aufstellung dieser Regel zur Berechnung von n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ haben wir angenommen, dass das Molekül A bzw. A' nicht den Molekülen A_i bzw. A'_k angehört, sondern dass es zusätzlich in das Gebiet C bzw. C' eingeführt wird. Es wäre konsequenter, die Moleküle A und A' aus der Gesamtheit der gegebenen Moleküle A_i und A'_k zu wählen. Sind die Zahlen N und N' gross, so hätte dies keine Bedeutung. Bei kleineren N und N' ist es aber vorzuziehen A und A' nicht aus A_i und A'_k zu wählen, da wenigstens für kleine n und n' die so erhaltenen Werte von n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ sich enger an jene für grössere N und N' anschliessen.

Wir werden die Bestimmung von n_A, n'_A, $n_{A'}$ und n'_A in erster Näherung, d. h. bei $N = N' = 1$ durchführen. Aus (8) und (9) direkt oder bei Berück-

sichtigung von (10) und (11) erhalten wir

$$n = \frac{D_{01}(b' > r_1' > d)}{D_{11}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d, r_1 < b, r_1' < b')}, \quad n' = \frac{D_{10}(b > r_1 > d)}{D_{11}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d, r_1 < b, r_1' < b')},$$

$$n_A = \frac{D_{01}(b' > r_1' > d, |\mathbf{r}_1' - s a| > d)}{D_{11}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d, b > r_1 > a, b' > r_1' > d)},$$

$$n'_A = \frac{D_{10}(b > r_1 > a, |\mathbf{r}_1 - s d| > d)}{D_{11}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d, b > r_1 > a, b' > r_1' > d)}, \tag{12}$$

$$n_{A'} = \frac{D_{01}(b' > r_1' > a', |\mathbf{r}'_1 - s d| > d)}{D_{11}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d, b > r_1 > d, b' > r_1' > a')},$$

$$n'_{A'} = \frac{D_{10}(b > r_1 > d, |\mathbf{r}_1 - s a'| > d)}{D_{11}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d, b > r_1 > d, b' > r_1' > a')}.$$

Dabei sind b und b' die Radien der kugelförmigen Gebiete C und C', $\mathbf{r}_1$ und $\mathbf{r}_1'$, sind die Längen der Vektoren $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0$ und $\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_0$ und $\mathbf{s}$ ist der Einheitsvektor, der die Richtung von $\mathbf{r} - \mathbf{r}_0$ bestimmt. Aus Symmetriegründen sieht man übrigens, das die Integrale in (12) von $\mathbf{s}$ nicht abhängen können. Setzen wir der Kürze halber

$$\frac{4}{3}\pi b^3 = \frac{1}{u}, \quad \frac{4}{3}\pi b'^3 = \frac{1}{u'}, \quad \frac{4}{3}\pi d^3 = \varepsilon, \quad \frac{d-a}{d} = \frac{a'-d}{d} = \lambda, \tag{13}$$

so berechnen wir leicht

$$D_{01}(b' > r_1' > d) = \frac{1}{u'}(1 - \varepsilon u'),$$

$$D_{10}(b > r_1 > d) = \frac{1}{u}(1 - \varepsilon u),$$

$$D_{11}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d, r_1 < b, r_1' < b') = \begin{cases} \dfrac{1}{u\,u'}(1 - \varepsilon u') & \text{für} \quad u' < u, \\ \dfrac{1}{u\,u'}(1 - \varepsilon u) & \text{für} \quad u' > u. \end{cases}$$

Ferner erhalten wir nach ziemlich langen Rechnungen

$$D_{01}(b' > r_1' > d, |\mathbf{r}_1' - \mathbf{s}a| > d) = \frac{1}{u'}(1 - \varepsilon u' p(\lambda)),$$

$$D_{01}(b' > r_1' > a', |\mathbf{r}_1' - \mathbf{s}d| > d) = \frac{1}{u'}(1 - \varepsilon u' q(\lambda)),$$

$$D_{11}(b > r_1 > a, b' > r_1' > d, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d) =$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{u\,u'}(1 - \varepsilon u(1-\lambda)^3 - 2\varepsilon u' + \varepsilon^2 u\,u' r(\lambda)) & \text{für} \quad u' < u, \\ \frac{1}{u\,u'}(1 - \varepsilon u(1 + (1-\lambda)^3) - \varepsilon u' + \varepsilon^2 u\,u' r(\lambda)) & \text{für} \quad u' > u, \end{cases}$$

wo

$$p(\lambda) = \frac{27}{16} - \frac{9}{16}\lambda - \frac{3}{16}\lambda^2 + \frac{1}{16}\lambda^3,$$

$$q(\lambda) = \frac{25}{16} - \frac{9}{4}\lambda + \frac{21}{8}\lambda^2 - \frac{5}{4}\lambda^3 + \frac{3}{16}\lambda^4,$$

$$r(\lambda) = \frac{49}{32} - \frac{33}{16}\lambda + \frac{93}{32}\lambda^2 - \frac{13}{8}\lambda^3 + \frac{3}{32}\lambda^4 + \frac{3}{16}\lambda^5 - \frac{1}{32}\lambda^6$$

ist. Die drei noch nicht berechneten Grössen $D_{p,q}$ in (12) unterscheiden sich von den drei obigen durch Vertauschung von $\mathbf{r}_1$, a, b und $\mathbf{r}_1'$, a', b'. Um ihre Werte zu bekommen, brauchen wir also nur u, λ mit u', $-\lambda$ zu vertauschen. Also ist

$$D_{10}(b > r_1 > d, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}a'| > d) = \frac{1}{u}(1 - \varepsilon u\, p(-\lambda))$$

$$D_{10}(b > r_1 > a, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}d| > d) = \frac{1}{u}(1 - \varepsilon u\, q(-\lambda))$$

$$D_{i1}(b > r_1 > d, b' > r_1' > a', |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| > d) =$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{u\,u'}(1 - \varepsilon u - \varepsilon u'(1 + (1+\lambda)^3) + \varepsilon^2 u u' r(-\lambda)) & \text{für} \quad u' < u, \\ \frac{1}{u\,u'}(1 - 2\varepsilon u - \varepsilon u'(1+\lambda)^3 + \varepsilon^2 u\,u' r(-\lambda)) & \text{für} \quad u' > u. \end{cases}$$

Diese Formeln für $D_{p,q}$ sind eigentlich für

$$|b - b'| > d\,;\, b > a, a' + d\,;\, b' > a', a + d$$

d. h. für nicht zu stark komprimierte Gase gültig. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, kommen noch einige kleine Korrektionsglieder hinzu. Der Einfachheit halber haben wir sie nicht hingeschrieben. Da es sich um eine erste Näherung handelt, werden wir die Formeln für beliebiges n und n' anwenden.

Um n_A, n'_A, $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ zu erhalten, brauchen wir nur diese Ausdrücke für $D_{p,q}$ in (12) einzusetzen und dann u und u' zu eliminieren. Das Ergebnis lautet

$$n_A = \begin{cases} u\,\dfrac{1-\varepsilon u'\,p(\lambda)}{1-\varepsilon u(1-\lambda)^3-2\varepsilon\,u'+\varepsilon^2\,u\,u'\,r(\lambda)} & \text{für} \quad u'<u\,, \\ u\,\dfrac{1-\varepsilon\,u'\,p(\lambda)}{1-\varepsilon(1+(1-\lambda)^3)-\varepsilon u'+\varepsilon^2\,uu'r(\lambda)} & \text{für} \quad u'>u\,, \end{cases} \tag{14}$$

$$n'_A = \begin{cases} u'\,\dfrac{1-\varepsilon\,u\,q(\lambda)}{1-\varepsilon u\,(1-\lambda)^3-2\varepsilon\,u'+\varepsilon^2\,u\,u'\,r\,(\lambda)} & \text{für} \quad u'<u\,, \\ u'\,\dfrac{1-\varepsilon\,u\,q(\lambda)}{1-\varepsilon u(1+(1-\lambda)^3)-\varepsilon u'+\varepsilon^2 uu'r(\lambda)} & \text{für} \quad u'>u\,, \end{cases}$$

wo

$$u = \begin{cases} n \\ n\,\dfrac{1+\varepsilon n'}{1+\varepsilon n} \end{cases} \qquad u' = \begin{cases} n' & \text{für} \quad n'<n\,, \\ n'\,\dfrac{1+\varepsilon n}{1+\varepsilon n'} & \text{für} \quad n'>n \end{cases}$$

ist. Die Ausdrücke für $n_{A'}$ und $n'_{A'}$ haben wir nicht hingeschrieben, da sie aus den obigen durch Vertauschung von n, λ mit n', $-\lambda$ entstehen.

Man kann leicht nachprüfen, dass diese Ausdrücke qualitativ richtig die Abhängigkeit der Dichten n_A und n'_A von n und n' wiedergeben. Es reduzieren sich nämlich die Ausdrücke (14) bei grosser Verdünnung zu n und n'. Sie wachsen dagegen unbeschränkt noch bei endlichen Werten von n und n', wie es sein muss. Man erhält die Dichten n und n', bei welchen (14) unendlich werden, wenn man die Nenner gleich Null setzt.

Es sei $P(\mathbf{u},\mathbf{v})\,dtd\mathbf{v}$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül der ersten Art A, das sich mit einer Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ bewegt, einen Stoss durch ein zur ersten oder zur zweiten Gaskomponente gehörendes Molekül im Zeitintervall dt erleidet, demzufolge es eine Geschwindigkeit zwischen $\mathbf{v}$ und $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ erhält. Nach [6], wenn wir gemäss [3] n und n' durch n_A und n'_A ersetzen, erhalten wir

$$P(\mathbf{u},\mathbf{v}) = P_A(\mathbf{u},\mathbf{v}) + P_{A'}(\mathbf{u},\mathbf{v})\,, \tag{15}$$

wo

$$P_A(\mathbf{u},\mathbf{v}) = \frac{a^2\,n_A}{\sqrt{\pi}\,c\,w}\,e^{-\frac{(\mathbf{v}\cdot\mathbf{w})^2}{c^2\,w^2}} \qquad (\mathbf{w}=\mathbf{v}-\mathbf{u}) \tag{16}$$

und

$$P_{A'}(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \frac{h^2 d^2 n_{A'}}{\sqrt{\pi}\, c'\, w} e^{-\frac{((\mathbf{u}+h\mathbf{w})\cdot \mathbf{w})^2}{c'^2 w^2}} \quad (\mathbf{w} = \mathbf{v} - \mathbf{u}) \tag{17}$$

mit

$$h = \frac{m + m'}{2m} \tag{18}$$

diese Wahrscheinlichkeit mit der zusätzlichen Bedingung, dass das stössende Molekül zur ersten, bzw. zur zweiten Gaskomponente gehört, bestimmen. Es seien $p(u)dt$, $p_A(u)dt$ und $p_{A'}(u)dt$ die (15), (16) und (17) entsprechenden Wahrscheinlichkeiten, ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeit nach dem Stoss. Es ist bekanntlich [11], (S. 323)

$$p(u) = p_A(u) + p_{A'}(u)\,, \tag{19}$$

$$p_A(u) = a^2 n_A\, c\, F\left(\frac{u}{c}\right)\,, \tag{20}$$

$$p_{A'}(u) = d^2\, n_{A'} c'\, F\left(\frac{u}{c'}\right) \tag{21}$$

mit

$$F(s) = \sqrt{\pi}\, e^{-s^2} + \sqrt{\pi}\left(2s + \frac{1}{s}\right)\int_0^s e^{-z^2} dz\,. \tag{22}$$

Es sei nun

$$W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v})\, d\mathbf{r} d\mathbf{v} \tag{23}$$

die von uns gesuchte Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül der ersten Art, das bei $t = 0$ eine gegebene Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ hat, nach einem gegebenen Zeitintervall t unter den Stössen der anderen Moleküle der beiden Arten eine Verschiebung zwischen $\mathbf{r}$ und $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ erfährt und eine Geschwindigkeit zwischen $\mathbf{v}$ und $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ annimmt. Die Überlegungen, nach welchen wir alle allgemeinen Gleichungen und Reihenentwicklungen für die Funktion W im Falle eines einheitlichen Gases aufgestellt haben, sind von der Form der Funktionen $p(u)$ und $P(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ unabhängig. Es wird also auch die von uns jetzt gesuchte Funktion W der Integralgleichung ([120])*

$$\begin{aligned} W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) &= e^{-p(u)t}\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{u}t)\, \delta(\mathbf{u} - \mathbf{v}) + \\ &+ \int_{\tau=0}^{t} \int P(\mathbf{u}, \mathbf{w}) e^{-p(u)\tau} W(t-\tau, \mathbf{r} - \mathbf{u}\tau, \mathbf{w}, \mathbf{v})\, d\tau\, d\mathbf{w}\,, \end{aligned} \tag{24}$$

*Die Gleichungen in [1] und [2] werden mit oberem Index [1] oder [2] bezeichnet.

genügen und die Reihenentwicklung ([122])

$$W(t, \mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}) = e^{-p(u)t}\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{u}\,t)\,\delta(\mathbf{u} - \mathbf{v}) + \\ + P(\mathbf{u}, \mathbf{v}) e^{-p(v)t} \int_{\tau=0}^{t} e^{-(p(u)-(p(v))\tau}\,\delta(\mathbf{v}t - \mathbf{r} + (\mathbf{u} - \mathbf{v})\tau) d\tau + \ldots \tag{25}$$

besitzen, wobei jetzt natürlich $P(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ und $p(u)$ durch (15) und (19) gegeben sind. Ebenso gelten hier die Differentialgleichungen

$$W_t + \mathbf{u} \cdot W_{\mathbf{r}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty}{}' \frac{1}{(2k+l)!} A_{kl}(\mathbf{u})\, u^{2k} (\mathbf{u}^l \cdot \nabla_u^l)\, \Delta_u^k W\,, \\ W_t + \mathbf{v} \cdot W_{\mathbf{r}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty}{}' \frac{(-1)^l}{(2k+l)!} \Delta_v^k (\nabla_v^l \cdot \mathbf{v}^l)\, v^{2k} A_{kl}(v) W\,, \tag{26}$$

wobei jetzt die Koeffizienten $A_{kl}(u)$ durch die Gleichungen ([131])

$$u^{2k+l} A_{kl} = A_{x^{2k} z^l} - A_{x^{2k+2} z^{l-2}} \tag{27}$$

und

$$A_{x^{2k} z^{n-2k}} = (-1)^n a^{2n} A_n\, c^{n+1} F_n^k\left(\frac{u}{c}\right) + (-1)^n d^{2n} A'_n\, c'^{n+1} h^{-n} F_n^k\left(\frac{u}{c'}\right) \tag{28}$$

bestimmt sind. Die Funktionen $F_n^k(s)$ sind wieder durch ([137]) und ([138])

$$F_n^k(s) = 4\sqrt{\pi}\, \frac{(2k)!}{2^{2k} k!} \sum_{h=0}^{n+1} \sum_{i=0}^{k} \frac{(-1)^{h+i+k+n} (n+1)!\, s^{n+1}}{h!\,(n+1-h)!\, i!\,(k-i)!\,(n+1+h-2i)} \times \\ \times \left[\Psi(s)_{2(n+1-i)} - \Psi(s)_{n+1-h}\right], \tag{29}$$

$$\Psi_j(s) = \begin{cases} \dfrac{1}{s^j} \displaystyle\int_{z=0}^{s} z^j e^{-z^2} dz & \text{für} \quad n \text{ gerade}, \\ -\dfrac{1}{s^j} \displaystyle\int_{z=s}^{\infty} z^j e^{-z^2} dz & \text{für} \quad n \text{ ungerade} \end{cases} \tag{30}$$

gegeben.

Nun werden wir einige Anwendungen der gefundenen allgemeinen Formeln geben. Für die mittlere Beschleunigung des Moleküls $\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}}$ im Augenblick $t = 0$, d. h. wenn es die gegebene Geschwindigkeit $\mathbf{u}$ hat, erhalten wir wieder

$$\overline{\frac{d\mathbf{u}}{dt}} = -\beta\,\mathbf{u}\,, \tag{31}$$

wobei anstatt (25)

$$\beta = d^2 n_{A'} \frac{c'^2}{hu} F_1^0\left(\frac{u}{c'}\right) + a^2 n_A \frac{c^2}{u} F_1^0\left(\frac{u}{c}\right) \tag{32}$$

ist. Die Funktion $F_1^0(s)$ ist aus der allgemeinen Formel (29) zu bestimmen und ist durch (140) gegeben. Daraus ersieht man leicht, dass der Reibungskoeffizient β bei kleinen Geschwindigkeiten gegen einen endlichen Grenzwert strebt und bei grossen Geschwindigkeiten proportional der ersten Potenz von u wächst. Wie in [2] erörtert war, kann die vereinfachende Annahme, dass die Zustände von A eine Markoffsche Kette bilden, die Genauigkeit von (31) und (32) nicht stören. Diese Formeln sind also vollkommen exakt, freilich unter den am Anfang der Arbeit gemachten Voraussetzungen über die Natur der Gasmoleküle.

Um den Diffusionskoeffizient D der Moleküle der ersten Art im Gasgemische zu finden, können wir auch hier die Gleichungen (215)

$$D = \frac{1}{3} \frac{\frac{\alpha^2}{2}\int\left(\frac{r(u)}{p(u)} - 1\right)u^2 V(u)d\mathbf{u} + \alpha\int\frac{q(u)}{p^2(u)} u^2 V(u)d\mathbf{u} + \int \frac{1}{p^2(u)} u^2 V(u)d\mathbf{u}}{\int \frac{V(u)}{p(u)} d\mathbf{u}} \tag{33}$$

und (210)

$$\alpha c^2 = 2D \tag{34}$$

benützen, wo jetzt $V(u)$ durch die Gleichung (6) und $p(u)$, $q(u)$, $r(u)$ durch (212)

$$p(u) = \int P(\mathbf{u}, \mathbf{v})d\mathbf{v}, \quad \mathbf{u}q(u) = \int \mathbf{v}P(\mathbf{u}, \mathbf{v})d\mathbf{v}, \quad u^2 r(u) = \int v^2 P(\mathbf{u}, \mathbf{v})d\mathbf{v} \tag{35}$$

gegeben sind. Die Darstellungen (216) sind hier nicht mehr gültig, da $P(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ nicht durch (14) sondern durch (15) gegeben ist. Um die in diesem Fall gültigen Ausdrücke für $p(u), q(u)$ und $r(u)$ zu erhalten, brauchen wir nur den Koeffizient $a^2 n^* c$ in (216) durch $d^2 n_{A'} c'$ zu ersetzen und an Stelle der Funktionen $F(s)$, $F_1^0(s)$, $F_2^0(s)$ und $F_2^1(s)$ die komplizierteren Funktionen

$$F(\varkappa s) + \lambda F(s), \frac{1}{h\varkappa} F_1^0(\varkappa s) + \lambda F_1^0(s), \frac{1}{h^2\varkappa^2} F_2^0(\varkappa s) + \lambda F_2^0(s), \frac{1}{h^2\varkappa^2} F_2^1(\varkappa s) + \lambda F_2^1(s) \tag{36}$$

$$\left(\varkappa^2 = \frac{c^2}{c'^2} = \frac{m'}{m}, \quad \lambda = \frac{a^2 n_A c}{d^2 n'_A c'}\right) \tag{37}$$

einzuführen. Wenn wir gemäss (217) und (226)

$$\begin{aligned} &\int\left(\frac{r(u)}{p(u)} - 1\right)u^2 V(u)d\mathbf{u} = \frac{4c^2}{\sqrt{\pi}} I_2, \qquad \int \frac{q(u)}{p^2(u)} u^2 V(u)d\mathbf{u} = \frac{4c\varkappa}{\sqrt{\pi} d^2 n'_A} I_1, \\ &\int \frac{1}{p^2(u)} u^2 V(u)d\mathbf{u} = \frac{4\varkappa^2}{\sqrt{\pi} d^4 n'^2_A} I_0, \qquad \int \frac{1}{p(u)} V(u)d\mathbf{u} = \frac{4\varkappa}{\sqrt{\pi} d^2 n'_A c} I \end{aligned} \tag{38}$$

und

$$D = \frac{c\varkappa\gamma}{d^2 n'_A}, \qquad \alpha = \frac{2\varkappa\gamma}{d^2 n'_A c} \tag{39}$$

ansetzen, wobei die Grössen I_2, I_1, I_0 und I durch ([2]18) beim Ansatz (36) gegeben sind, so ist die Gleichung ([2]21)

$$2I_2\gamma^2 - (3I - 2I_1)\gamma + I_0 = 0 \tag{40}$$

auch hier gültig. Nun sind aber die Koeffizienten I_2, I_1, I_0 und I nicht mehr Konstanten wie in ([2]21), sondern sie stellen gegebene Funktionen von $\varkappa$ und λ dar. Es ist klar, dass I_0 immer positiv ist. Wenn wir uns nur auf den Fall $m \geq m'$, d. h. $\varkappa \leq 1$ beschränken, können wir beweisen, dass auch I_2 positiv ist. Dadurch ist der Fall, wo (40) eine positive und eine negative Wurzel hat, ausgeschlossen. Es ist uns aber nicht gelungen, allgemein zu beweisen, dass der Koeffizient $3I$—$2I$, auch positiv und gross genug ist, um die beiden Wurzeln von (40) positiv zu machen, obzwar das sehr wahrscheinlich aussieht. Trifft das zu, so haben wir die kleinere Wurzel von (40) zu wählen, um D und α nach (39) zu berechnen, da γ eine stetige Funktion von $\varkappa$ und λ sein soll, die bei $\varkappa = 1$ in die kleinere Wurzel γ_1 ([2]22) von ([2]21) übergeht. Um die Zweideutigkeit der Lösung von (40) zu vermeiden, wäre es wohl zweckmässig, wie in [2] die Relation (34) durch die auch hier gültige Gleichung ([2]25) zu ersetzen.

In der Literatur gibt man für D gewöhnlich den Wert

$$D = -\frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{n\bar{l}'c' + n'\bar{l}c}{n + n'} \tag{41}$$

[5], [11]. Hier sind $\bar{l}$ und $\bar{l}'$ in erster Näherung die freien Weglängen der beiden Molekülarten und in zweiter Näherung, wenn man die Persistenz der Geschwindigkeiten berücksichtigt, sind sie lineare Kombinationen der Weglängen, wobei die Koeffizienten der Kombinationen gegebene Funktionen des Massenverhältnisses sind. Es ist klar, dass der Ausdruck (41) nicht genau mit dem von uns gegebenen zusammenfällt. Eine nähere Diskussion der allgemeinen Formeln (39), wo γ durch (40) gegeben ist, werden wir nicht geben. Wir betrachten nur den Grenzfall, wo n viel kleiner als n' ist, so dass wir die Zusammenstösse zwischen den Molekülen der ersten Art, deren Diffusion wir untersuchen, vernachlässigen können, d. h. wo wir $P_A = 0$ setzen können. Die zweiten Glieder in (36) fallen dann fort, so dass für die Koeffizienten der Gleichung (40) die einfacheren Ausdrücke

$$I_2(\varkappa) = \int_{z=0}^{\sim} \frac{\frac{2}{h\varkappa z} F_1^0(\varkappa z) - \frac{1}{h^2\varkappa^2 z^2}\left(F_2^0(\varkappa z) + 2F_2^1(\varkappa z)\right)}{F(\varkappa z)} z^4 e^{-z^2} dz\,,$$

$$I_1(\varkappa) = \int_{z=0}^{\sim} \frac{F(\varkappa z) - \frac{1}{h\varkappa z} F_1^0(\varkappa z)}{F^2(\varkappa z)} z^4 e^{-z^2} dz ,$$

$$I_0(\varkappa) = \int_{z=0}^{\sim} \frac{z^4 e^{-z^2} dz}{F^2(\varkappa z)} , \tag{42}$$

$$I(\varkappa) = \int_{z=0}^{\sim} \frac{z^2 e^{-z^2} dz}{F(\varkappa z)}$$

gelten. Hier sind h und $\varkappa$ durch (18) und (37) gegeben. Der Diffusionskoeffizient D ist immer durch (39) gegeben, wobei γ eine Funktion von $\varkappa$ (37) ist. Für den hier betrachteten Fall erhält man aus (41)

$$D = \frac{2}{3\pi\sqrt{\pi}} \frac{c}{d^2 n'} \frac{1}{1+\mu} \sqrt{1 + \frac{1}{\varkappa^2}} , \tag{43}$$

wo μ eine im Intervall 0—1/3 variierende Funktion von $\varkappa$ ist. [5,11]. Der von uns durch (39), (40) und (42) gegebene Ausdruck für D fällt nicht mit der Literaturangabe (43) genau zusammen. Die beiden Ausdrücke sind aber von derselben Grössenordnung.

Nun bestimmen wir explizite Ausdrücke für D in den beiden extremen Fällen $\varkappa \gg 1$ und $\varkappa \ll 1$, d. h. wenn die Massen der diffundierenden Teilchen viel kleiner oder viel grösser sind als jene der Teilchen, unter deren Stösse sie diffundieren. Nach (18), (29), (30) und (42) erhalten wir für $\varkappa \gg 1$

$$\frac{1}{h} = 2\left(1 - \frac{1}{\varkappa^2}\right) ,$$

$$F(\varkappa) = \pi\varkappa\left(1 + \frac{1}{2\varkappa^2}\right) , \quad F_1^0(\varkappa) = \frac{\pi}{2}\varkappa^2\left(1 + \frac{1}{\varkappa^2}\right) , \quad F_2^0(\varkappa) + 2F_2^1(\varkappa) = \frac{\pi}{2}\varkappa^3\left(1 + \frac{9}{4\varkappa^2}\right) ,$$

$$I_2(\varkappa) = 0 , \qquad I_1(\varkappa) = 0 , \qquad I_0(\varkappa) = \frac{1}{4\pi\sqrt{\pi}\,\varkappa^2} , \qquad I(\varkappa) = \frac{1}{2\pi\varkappa}$$

und für $\varkappa \ll 1$

$$\frac{1}{h} = 2\varkappa^2(1 - \varkappa^2) ,$$

$$F(\varkappa)=2\sqrt{\pi}\left(1+\frac{1}{3}\varkappa^2\right),\quad F_1^0(\varkappa)=\frac{4}{3}\sqrt{\pi}\,\varkappa\left(1+\frac{1}{5}\varkappa^2\right),\quad F_2^0(\varkappa)+2F_2^1(\varkappa)=2\sqrt{\pi}(1+\varkappa^2),$$

$$I_2(\varkappa)=-\frac{2}{3}\sqrt{\pi}s^4,\quad I_1(\varkappa)=\frac{3}{16}-\frac{13}{32}\varkappa^2,\quad I_0(\varkappa)=\frac{3}{32\sqrt{\pi}},\quad I(\varkappa)=\frac{1}{8}-\frac{1}{16}\varkappa^2,$$

so dass die Gleichung (40) die Form

$$\frac{3}{2\pi\varkappa}\gamma-\frac{1}{4\pi\sqrt{\pi}\varkappa^2}=0\ \text{für}\ \varkappa\gg 1,\quad -\frac{2}{3}\sqrt{\pi}\,\varkappa^4\gamma^2+\frac{5}{8}\varkappa^2\gamma-\frac{3}{32\sqrt{\pi}}=0\ \text{für}\ \varkappa\ll 1$$

annimmt. Im Falle $\varkappa \gg 1$ reduziert sich also die Gleichung (40) zu einer linearen Gleichung, die eine positive Wurzel hat. Falls $\varkappa \ll 1$ hat sie dagegen zwei positive Wurzeln. Nach den oben gegebenen Regeln muss man die kleinere benützen, so dass

$$\gamma=\frac{1}{6\sqrt{\pi}\varkappa}=\frac{c'}{6\sqrt{\pi}c}\quad\text{für}\quad\varkappa\gg 1,\quad \gamma=\frac{3}{16\sqrt{\pi}\,\varkappa^2}=\frac{3c'^2}{16\sqrt{\pi}\,c^2}\quad\text{für}\quad\varkappa\ll 1$$

ist. Nach (39) erhalten wir also

$$\alpha=\frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{\pi}n'_A\,c}\quad\text{für}\quad\varkappa\gg 1,\quad \alpha=\frac{3c'}{\gamma\sqrt{\pi}\,d^2\,n'_A\,c^2}\quad\text{für}\quad\varkappa\ll 1, \tag{44}$$

$$D=\frac{c}{6\sqrt{\pi}\,d^2\,n'_A},\qquad D=\frac{3c'}{16\sqrt{\pi}\,d^2\,n'_A}. \tag{45}$$

Aus (43) erhalten wir dagegen

$$D=\frac{2c}{3\pi\sqrt{\pi}\,d^2n'}\quad\text{für}\quad\varkappa\gg 1,\quad D=\frac{c'}{2\pi\sqrt{\pi}\,d^2\,n'}\quad\text{für}\quad\varkappa\ll 1. \tag{46}$$

Man sieht, dass der Unterschied zwischen (45) und (46) bei $\varkappa \gg 1$ wie auch bei $\varkappa \ll 1$ nur im Zahlenwert der Koeffizienten besteht, so dass sie von derselben Grössenordnung sind. Wie wir am Ende der Arbeit sehen werden, kann der Wert von D bei $\varkappa \ll 1$ auch mit Hilfe der Gleichung von KRAMERS und CHANDRASEKHAR berechnet werden, ohne dabei die nicht streng begründeten Ansätze (^{2}10) und (^{2}14) zu benützen. Das Ergebnis fällt mit (45) für $\varkappa \ll 1$ zusammen. Das beweist den Näherungscharakter der Formel (46), obwohl sie manchmal als exakt angegeben wird [11]. Dies liefert auch einen Hinweis, dass die Mittelwertbildung (^{2}14) richtig sein kann.

Wie in [2] erörtert wurde, ermöglicht die Entwicklung (25) die effektive Berechnung von W nur dann, wenn t kleiner oder höchstens von derselben Grössenordnung wie die mittlere Zeitdauer des freien Fluges des Moleküls $\bar{t}$ ist. Um Näherungsformeln für W in dem wichtigen Fall $t \geqslant \bar{t}$ zu finden, brauchen wir nur die Formeln (28) und (224) zu nehmen. Nur die Parameter α und D und die Funktionen $p(u)$ und $P(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ entnehmen wir (15), (19) und (39). Ferner können wir die mittlere Verschiebung, die Dispersion der Verschiebungen um ihren Mittelwert und die Korrelation der Geschwindigkeiten eines Moleküls zu verschiedenen Zeiten wie in [2] berechnen. Deswegen brauchen wir sie hier nicht noch einmal durchführen.

Nun betrachten wir ausführlicher den Fall, wo anstatt der Moleküle des ersten Gases irgendwelche andere starrelastische kugelförmige Teilchen vorhanden sind, die zwischen den Molekülen des zweiten Gases suspendiert sind und deren Masse m viel grösser als jene der Moleküle der Gasphase m' ist. Dieser Fall ist wichtig, da er bei der Brownschen Bewegung der Kolloidteilchen in Gasen verwirklicht ist. Nach (18) und (37) haben wir also

$$\varkappa^2 = \frac{m'}{m} = \frac{c^2}{c'^2} = \frac{1}{2h} \ll 1 \,. \tag{47}$$

Da aber $u \approx c$ ist, finden wir dass $u/c' \ll 1$ ist, so dass mit Rücksicht auf (140) sich die Gleichung (32) auf

$$\beta = \frac{8}{3}\sqrt{\pi}\, d^2 n'_A\, c' \frac{m'}{m} + a^2 n_A \frac{c^2}{u} F_1^0\left(\frac{u}{c}\right) \tag{48}$$

reduziert. Man sieht, dass in diesem Falle der Reibungskoeffizient β aus zwei Teilen besteht. Der erste ist der Dichte n'_A proportional und hängt nicht von der Geschwindigkeit u ab. Er stellt die Reibung zwischen den Kolloidteilchen und den Gasmolekülen dar. Der zweite Teil ist der Dichte n_A proportional und hängt wesentlich von u ab. Er stellt die Reibung, die von den Zusammenstössen zwischen den Kolloidteilchen selbst herrührt, dar. Da $\frac{c}{u} F_1^0\left(\frac{u}{c}\right)$ von der Grössenordnung 1 ist, sehen wir, dass wir das zweite Glied in (48) nur dann vernachlässigen können, wenn

$$d^2 n'_A\, c' m' \geqslant a^2 n_A\, cm$$

ist. Da wir aber nach (1) und (7) $a' \ll a$ und $c'^2 m' = c^2 m$, also auch $d \approx a/2$ haben, finden wir, dass man bei der Brownschen Bewegung die Zusammenstösse der Kolloidteilchen vernachlässigen kann, wenn nicht nur $n \ll n'$, sondern die strengere Bedingung $n'^2 m' \geqslant n^2 m$ erfüllt ist. Wenn dies zutrifft, so haben wir

$$\beta = \frac{8}{3}\sqrt{\pi} d^2 n'_A \frac{c^2}{c'} = \frac{8}{3}\sqrt{2\pi}\, d^2 \frac{\sqrt{kTm'}}{m} n'_A \ . \tag{49}$$

Diese Formel, wie auch die ursprüngliche Formel (32), ist exakt — wie in [2] bewiesen wurde, kann sie nicht von der vereinfachenden Annahme, dass die Zustände von A eine Markoffsche Kette bilden, betroffen werden.

In der Literatur über die Brownsche Bewegung gibt man für β den Ausdruck

$$\beta_0 = \frac{6\pi d\eta}{mf(\bar{l}/d)} \ , \tag{50}$$

wo die Zähigkeit η und die freie Weglänge $\bar{l}$ durch

$$\eta = \frac{0{,}499\sqrt{2}}{\pi\sqrt{\pi}} \frac{m'c'}{a'^2} \ , \qquad \bar{l} = \frac{1{,}382}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{n'a'^2}$$

gegeben sind, und mit $f(s)$ eine empirische Funktion von der Form mit

$$f(s) = 1 + s\,(A + B\,e^{-\frac{C}{s}})$$
$$A = 0{,}898, \quad B = 0{,}312, \quad C = 2{,}37 \tag{51}$$

bezeichnet ist [12]. Bei $d \ll \bar{l}$ haben wir aus (50)

$$\beta_0 = \frac{12 \cdot 0{,}499 \cdot \sqrt{\pi}}{1{,}328(A+B)} \frac{d^2 n' c^2}{c'} \ . \tag{52}$$

Bei $d \gg \bar{l}$ erhalten wir dagegen

$$\beta_0 = 6\pi d\eta/m \ . \tag{53}$$

Man sieht, dass die Formeln (49) und (50) verschieden sind. Wenn die Dichte des Gases n' so klein ist, dass wir $n' a'^3 \ll 1$ haben, so können wir nach (14) n'_A gleich n' setzen. Der Vergleich von (52) mit (49) zeigt dann, dass wenn die Kolloidteilchen klein in Bezug auf die freie Weglänge sind, die Formeln (49) und (52) zusammenfallen, wobei man für $A + B$ den Wert 1,625 erhält, der sich nicht sehr von dem nach den empirischen Angaben (51) berechneten Wert 1,210 unterscheidet. Wenn die Kolloidteilchen gross in Bezug auf $\bar{l}$ sind, zeigt der Vergleich von (49) und (53), dass β und β_0 verschieden sind, so dass ihr Verhältnis den Wert

$$\frac{\beta}{\beta_0} = \frac{4\pi a'^2 dn'_A}{3\sqrt{2}\ 0{,}499} \tag{54}$$

hat. Falls das Gas verdünnt ist, so dass wir $n'_A = n'$ setzen können (die Bedingungen $\bar{l} \gg d$ und $n' a'^3 \ll 1$ sind verträglich), wird das Verhältnis (54) $d/\bar{l}$ proportional. Dieses Ergebnis beweist, dass der Stokessche Satz im Falle der Brownschen Bewegung nicht streng gültig ist. Der Mittelwert der Beschleunigung ist eigentlich auch bei der Brownschen Bewegung der Geschwindigkeit proportional, so dass der Reibungskoeffizient $-\frac{1}{u}\frac{\overline{du}}{dt}$ einen von u unabhängigen Wert hat. Dieser Wert ist aber bei der Brownschen Bewegung durch (49) und nicht nach dem Stokesschen Satz durch (53) oder allgemeiner durch (50) gegeben. Der Reibungskoeffizient bei der Brownschen Bewegung ist grösser als der Reibungskoeffizient nach dem Satz von Stokes. Das Verhältnis β/β_0 nimmt mit n' zu. Die Ursache für die Nichtanwendbarkeit des Stokesschen Satzes auf die Brownsche Bewegung ist die folgende. Bei der Ableitung des Stokesschen Satzes nimmt man an, dass das Teilchen, dessen Reibungskoeffizient gesucht wird, der Wirkung einer äusseren Kraft unterworfen ist. Demzufolge entsteht nach den Gesetzen der Aerodynamik eine Mitführung der benachbarten Moleküle, so dass die mittlere Geschwindigkeit in der Nähe des Teilchens von Null verschieden ist. Bei der Brownschen Bewegung ist das Bild ganz anderes. Äussere Kräfte wirken nicht. Die Verteilung der Geschwindigkeiten der Moleküle in der Nähe eines Kolloidteilchens ist wie bei den entfernten Molekülen durch das Maxwellsche Gesetz (7) gegeben, so dass die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle in der Nähe des Teilchens wie auch in grösseren Abständen Null ist, wie gross auch die augenblickliche Geschwindigkeit des Kolloidteilchens sei. Die Abwesenheit von Mitführung des umgebenden Gases bei der Brownschen Bewegung erklärt die Erhöhung des Reibungskoeffizienten. Die Brownsche Bewegung existiert natürlich auch, wenn die Teilchen äusseren Kräften unterworfen sind. Und doch ist in diesem Falle der Reibungskoeffizient (53) und nicht (50) massgebend. Die Ursache dafür ist, dass die erste Reibung durch $-\beta_0 \mathbf{u}_0$ und die zweite durch $-\beta\mathbf{u}$ gegeben ist, wobei die makroskopische Geschwindigkeit $\mathbf{u}_0$ praktisch viel grösser als die thermische $\mathbf{u}$ ist. Die Richtung der letzteren ist dabei rasch veränderlich. Die Abschätzung des Verhältnisses (54) im Falle, wo die Dichte n' gross ist, so dass n'_A und n' verschieden sind, bietet gewisse Schwierigkeiten, da wir für n'_A nur den Näherungsausdruck (14) haben. Es sei noch erwähnt, dass bei Zunahme von n der erste Faktor in (54) zunimmt und der zweite abnimmt, so dass bei grossen Dichten n, was z. B. in dem experimentell gut bestätigten Fall der Brownschen Bewegung in Flüssigkeiten zutrifft, β und β_0 sich nicht sehr unterscheiden können.

Man sieht leicht, dass der Reibungskoeffizient β (49) und der Diffusionskoeffizient D (46) bei $\varkappa \ll 1$ durch die Relation

$$2\beta D = c^2$$

verknüpft sind. Dieselbe Relation befriedigten auch der Reibungskoeffizient β_0

und der in der Literatur gegebene Wert des Diffusionskoeffizienten der Brownschen Bewegung D_0. Daraus folgt, dass die oben gegebene Untersuchung des Verhältnisses β_0/β sich unmittelbar auf das Verhältnis D/D_0 übertragen lässt. Man kann nur nicht behaupten, dass der Wert (45) von D von der Markovisierung nicht betroffen ist.

Endlich untersuchen wir die Vereinfachungen der Gleichungen (26), die man im Falle der Brownschen Bewegung, d. h. wenn $m \gg m'$ und $n^2 m \ll n'^2 m'$ ist, durchführen kann. Mit Rücksicht auf (47) erhalten wir erstens nach (30)

$$\Psi_j(s) = \begin{cases} s/(j+1) & \text{für gerades } j\,, \\ -\left(\dfrac{j-1}{2}\right)! \,/\, 2s^j & \text{für ungerades } j\,. \end{cases}$$

Die Gleichung (30) zeigt dann, dass die Glieder der Summe (29) von der Grössenordnung s^{n+2} oder s^h sind. Die Entwicklung von $F_n^k(s)$ enthält also keine negativen Potenzen von s. Wie leicht aus (136) ersichtlich ist, stellt $F_k^n(s)$ eine gerade Funktion bei geradem n und eine ungerade Funktion bei ungeradem n dar. Folglich ist der Hauptwert von $F_n^k(s)$ bei geradem n s proportional, und bei ungeradem n ist er eine von s unabhängige Konstante. Dann erhalten wir nach (28) und (29)

$$A_{x^{2k}z^l} \approx \begin{cases} c'^{n+1} h^{-n} = 2^n c^{2n} c'^{1-n} & \text{bei geradem } n\,, \\ c'^n c h^{-n} = 2^n c^{2n+1} c'^{-n} & \text{bei ungeradem } n. \end{cases}$$

Die Grössen A_z, A_{zz}, A_{xx} sind also c' umgekehrt proportional. Alle anderen Grössen $A_{x^{2k}z^l}$ sind höheren Potenzen von c' umgekehrt proportional. Sie können also nach (47) vernachlässigt werden. Bei $\varkappa \ll 1$ erhalten wir aus (28)

$$A_z = -\frac{8}{3}\sqrt{\pi}\, n'_A\, d^2 \frac{c^2}{c'} u\,, \quad A_{xx} = A_{zz} = \frac{8}{3}\sqrt{\pi}\, n'_A\, d^2 \frac{c^4}{c'}\,,$$

so dass gemäss (27)

$$A_{01} = -\frac{8}{3}\sqrt{\pi}\, n'_A d^2 \frac{c^2}{c'}\,, \quad A_{20} = \frac{8}{3}\sqrt{\pi}\, n'_A d^2 \frac{c^4}{c'\, u^2}\,, \quad A_{02} = 0 \qquad (55)$$

ist. Alle anderen Koeffizienten A_{kl} sind zu vernachlässigen. So reduzieren sich die Gleichungen (26) zu

$$W_t + v \cdot \nabla_r W = -A_{01} \nabla_v \cdot v W + \frac{v^2}{2} A_{20}(v) \Delta_v W$$

und

$$W_t + u \cdot \nabla_r W = \quad A_{01}\, u \cdot \nabla_u W + \frac{u^2}{2} A_{20}(u) \Delta_u W \,, \tag{56}$$

wobei A_{01} und A_{20} durch (55) gegeben sind. Diese Gleichungen fallen mit der Gleichung von KRAMERS und CHANDRASEKHAR [6] und mit ihrer konjugierten Gleichung zusammen. Somit haben wir eine neue, rein gaskinetische Ableitung dieser Gleichungen gegeben, ohne die kinematisch nicht begründete Langevinsche Gleichung zu benützen. Es hat sich dabei ganz zwanglos ergeben, dass die Koeffizienten vor den höheren als den zweiten Ableitungen von W in der Gleichung verschwinden.

Die Koeffizienten A_{01} und A_{20} in den Gleichungen (56) sind bekanntlich mit dem Diffusionskoeffizienten D, der mittleren Geschwindigkeit c, der Konstante α und dem Reibungskoeffizient β folgendermassen verknüpft

$$2\beta^2 D = u^2 A_{20} \,, \qquad \beta = -A_{01}, \qquad \alpha\beta = 1 \,.$$

Ersetzen wir hier A_{01} uno A_{20} durch ihre Ausdrücke (55), so erhalten wir für α, β und D genau die Ausdrücke (49), (44) und (45) für $\varkappa \gg 1$. Das ist ein Hinweis auf die Richtigkeit der Ansätze ([1]10) und ([1]14), die bei der Ableitung von (56) nicht benützt wurden.

LITERATUR

1. CHR. CHRISTOV, Acta Phys. Hung., **6**, 325, 1956.
2. CHR. CHRISTOV, Acta Phys. Hung., **7**, 51, 1957.
3. Хр. Я. Христов и Н. Николов, Изв. Физ. инст. БАН. V. 1955.
4. А. Эйнщейн и М. Смолуховский, Броуновское движение — сборник статьей, ОНТИ, Ленинград, 1936.
5. A. EUCKEN, Lehrbuch der chem. Phys., Bd. II 1, Akad. Verl. Ges., Leipzig, 1949.
6. S. CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys., **15**, 1, 1943.
7. A. EUCKEN, Lehrbuch der chem. Phys., Bd. II 2, Akad. Verl. Ges., Leipzig, 1949.
8. L. M. YANG, Proc. Roy. Soc., **198**, 94, 1949.
9. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, ОГИЗ, Москва—Ленинград, 1946.
10. J. KIRKWOOD, J. Chem. Phys., **7**, 919, 1939.
11. J. H. JEANS, Dynamische Theorie der Gase, Vieweg, Braunschweig, 1926.
12. W. GERLACH, Hdb. d. Phys., Bd. XXII 1, 1. 1933.
13. S. CHAPMAN and T. G. COWLING, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Univ. press, Cambridge, 1939.

О ПЕРЕМЕЩЕНИИ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Хр. ХРИСТОВ

Резюме

Определяется вероятность определенного пространственного перемещения и определенного изменения скорости молекулы, принадлежащей газовой смеси. По этому вопросу дается: одно интегральное уравнение (24), одно разложение в сходящийся ряд (25), и два дифференциальных уравнения (26). Далее, показаны различные применения этих формул. Выводится несколько формул броуновского движения, как предельные случаи. В результате получается, что теорема Стокса (53), или в более общем виде (50), не применим в случае броуновского движения. Вместо этого применимы формулы (49) или в более общем виде (48) и (32).

THE SPEECH NOISE AND ITS SPECTRUM

By

T. H. TARNÓCZY

POST RESEARCH INSTITUTE, BUDAPEST

(Presented by A. Szalay. — Received 16. IV. 1956)

By recording on one magnetic tape the simultaneous utterances of several talkers through several channels, we have obtained a noise that is constant in time and continuous in frequency, and renders the average spectral components of speech more faithfully than other methods hitherto applied. Such speech noises are open to analysis, and their spectra can thus be determined.

The advantages of the method are : 1) the integration needed for determining the long-time spectrum can be reduced to a few seconds ; 2) the noise can be treated as a statistical noise constant in time ; 3) the noise does not contain any line spectrum elements ; 4) it improves the signal-to-noise ratio even under a normal force of utterance.

It was shown that the speech spectrum of a certain language may be looked upon as being representative of the language in question. Long-time speech spectra obtained by this method were used to compute the average loudness level of a single person. The method can be used to find the characteristic spectra of certain speech sounds and of individual pronunciation.

Introduction

Speech is a sequence of sound signals, the basic frequency, intensity and spectral distribution of which vary from instant to instant in the course of speech. Among the three, the most important property is the spectral distribution, since within certain limits it is independent both of basic frequency and of intensity, and because it is characteristic of the quality of the speech element (sound or syllable) uttered during the time interval under investigation. These variations have been studied in detail with the visible speech apparatus [1].

The sound signals that constitute speech show different spectral characters. The sounds of resonant character show line spectra, those of a noise character show continuous spectra, while the voiced noise sounds contain both types. The pauses between words belong to a fourth type when only the effect of the ground noise appears. Consequently only a longer interval of speech can be looked upon as a statistical noise, and thus only such longer intervals show the spectral distribution characteristic of speech in its entirety.

The curve of spectral distribution completely characterizing speech — in short : the speech spectrum — can be determined by means of statistical methods. A certain amount of sound pressure can be considered within

a certain time interval and within frequency bands that form a part of the overall frequency range of speech transmission. The speech spectrum is obtained either by statistical evaluation or by an automatic averaging of the measured data. The results will depend on the circumstances and methods of the experiment. The circumstances of the experiment include the acoustic effects of the environment (dead room, diffuse sound field, etc.), the phonetic properties of the speech examined and the peculiarities of the talker's pronunciation. These factors will be subjected to detailed examination later. The method of measurement is determined 1) by band width, 2) by the system measuring sound pressure, and 3) by the intervals during the experiment. A few remarks will have to be added on the last three factors.

1) A few investigators treated the influence of the applied filter bands. BERANEK and others [2] stated that for the analysis of noise spectra the band width must be wider than the critical band width of hearing but narrower than 600 mels. MINTZ and TYZZER [3] analysed various sounds and noises in 300 mel, 600 mel and octave bands. From the results they computed loudness. The loudness computed from the octave bands fell between those of the other two ; the results from the 600 mel bands were, on the average, by 6 phons lower than those of the 300 mel bands. It is interesting to notice that the loudness data for the 600 mel bands were the highest in the middle frequency range (200—700 cps) differing thus from the other two bands that agreed on the whole. It is not unlikely that the optimum filter band widths for plotting the correct spectrum and for an exact computation of loudness, are neither a constant percentage of frequency, nor a constant mel band width. The employment of optimal filter bands, however, is not needed in view of the experimental accuracy achieved at present ; the octave filter serves our purpose and is convenient.

2) The sound pressure measuring instruments, depending on the character of their rectifiers, give effective, peak or average values. When measuring statistical noises, an ideal peakmeter measures 12 db more, while an average meter 2 db less (1 db less when calibrating with a sinus sound), than an effective meter [4]. These deviations are, however, of no consequence when the same instrument is used to determine the relative levels, but they must be considered when results are compared that have been obtained from various measurements. To plot a long-time speech spectrum, the time integral of sound pressure is needed. The influence of the integrators on the results was treated by STEVENS, EGAN and MILLER [5]. The dispersion in the results obtained by linear and squarelaw integrators and a graphic recorder, was within $\pm$ 2 db from the average. When measuring the components of instantaneous spectra, we meet difficulties such as e. g. the time constant of the filter circuits. Thus there have been two ways left to determine the speech spectra : on the one hand, a subsequent measuring of the sound pressures of short intervals (e. g.

$^1/_8$ sec) and a statistical evaluation of single measurements taken over a longer time ; on the other hand, a direct measurement of the long-time average of sound pressure or its computation by graphical means. There is not much sense in measuring instantaneous sound pressures since the auditory organs themselves have a certain degree of inertia. The time lag of hearing is about 100—150 msecs, and for this reason it is useful to choose $^1/_8$ sec when measuring short intervals [6]. In this case the statistical evaluation is based upon those band levels that fall within $^1/_8$ sec intervals of the speech investigated. The determination may be performed either by computation or by means of electronic devices. The other method mentioned, i. e. the determination of time integrals, consists of measuring the long-time average band levels of speech, as e. g. by means of a highly ballistic fluxmeter [6].

The methods so far mentioned have been employed by numerous authors in order to determine values of speech spectra averaged from the pronunciations of one or two talkers. The paper mostly referred to in this relation is that of DUNN and WHITE [7], and it is considered a standard work. Previous to the publication of this paper only few and incomplete data could be found on the spectral distribution and the shape of the speech spectra [8]. Since then, many other investigators have been attempting to determine the speech spectra by similar methods, among these FRENCH and STEINBERG [9], STEVENS, EGAN and MILLER [5], RUDMOSE at al. [10], BENSON and HIRSH [11], BYKOV [12] and STEINKOGLER [13]. BYKOV's acrticles refer to Russian, the others to English speech. The present paper deals with the spectrum of Hungarian speech, and, it may be added, by using a method which is simple and seems to be new.

Principles of measuring speech spectra

Speech may be taken to be a peculiar property of the individual, a regional peculiarity of a human group (language group) and an universal peculiarity characterizing humanity [14].

The individual characteristics of speech are : individual force of utterance, height of voice, timbre, articulations, speed of utterance, mannerisms, etc. The speech spectrum of an individual speaker contains all these characteristics, and thus individual speech peculiarities can be quantitatively expressed in their deviations from the average established for the language investigated. Measurements of individual deviations can be carried out under well defined circumstances and by means of highly accurate instruments. These investigations are mostly of anthropological importance.

Measurements giving averages for language groups, which are therefore characteristics of the language itself, are of great importance from the point

of view of physics, phonetics and sound transmission techniques. It is commonly known that a sound system and the relative frequency of speech sounds, differ from one language to the other. It is likely, therefore, that the speech spectrum also registers the characteristics of the language in question. To demonstrate this assumption the relative frequencies of English and Hungarian speech sounds have been compared. The results were plotted in Fig. 1; the values for English were taken from DEWEY's data [15], the values for Hun-

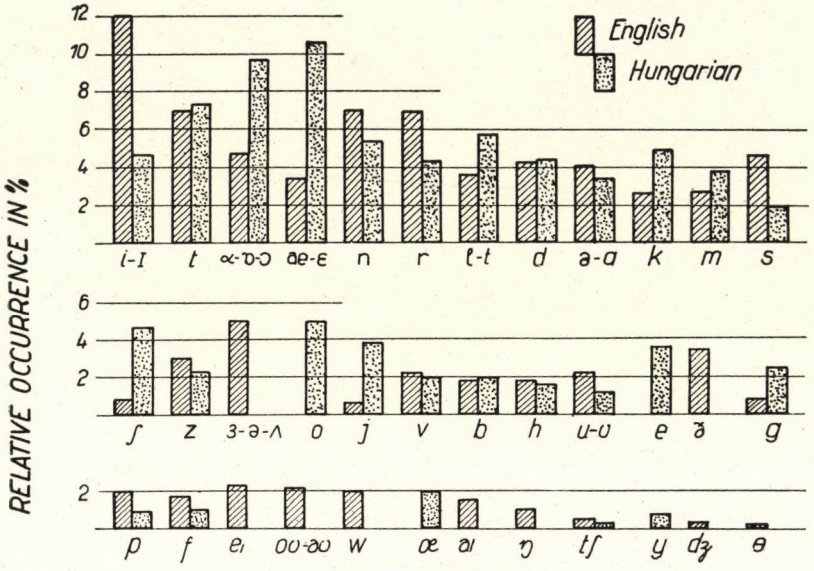


Fig. 1. A comparison of relative frequency of English and Hungarian sounds. The phonetic symbols are those of the IPhA.

garian were obtained as an average from five authors [16]. The comparison presents difficulties due to the deviations in the sound systems of the two languages. The notation of the sounds follows that of the IPhA [17] (International Phonetic Association). In a few instances Hungarian and English sounds, only slightly differing in timbre, were entered in one column, whereas in other instances affricates and diphtongs were broken up into their constituent elements and thus plotted. Such arbitrary grouping could have been avoided only if the frequency statistics had been compiled on the basis of a phonetic transcription both narrow and equivalent. It can be seen from Fig. 1 that the deviation between the sound statistics of the two languages are more numerous than are the coincidences. If the differences in sound combinations and types of syllables is added, then we can predict with a high probability that the average speech spectra for the two languages will show characteristic deviations.

The universal characteristics of speech may be found in a composite speech spectrum that would contain all the common characteristics of every single language. Such investigations are of particular importance in telecommunication, as e. g. in the planning of international telephone networks. But problems of this type are still a matter for future investigations.

In view of the technical facilities of research today, speech as a physical phenomenon can, in the first place, be examined as a characteristic common to human beings of the same language community (regional characteristics). When examining the characteristic speech spectrum of a language community, the investigations have to satisfy the following requirements :

(1) The investigations should be performed with a great number of persons in order to eliminate the individual speech peculiarities when the average is to be established.

(2) The passage to be spoken should approach as far as possible the statistical distribution of speech sounds typical of that language in order to obtain a speech spectrum really characteristic.

(3) The text should be long and diversified in topics so that the factors of emphasis would not influence the result to an appreciable extent.

Ad (1). The speech patterns of KOPP and GREEN [18] recorded from the same words and sentences by the visible speech method, show a wide dispersion in articulation all over English-speaking territories. Dialects of languages spoken over wide territories may thus be examined by means of speech spectra. In smaller language territories, the dispersion in articulation is far from being so wide, but should, nevertheless, not be left out of consideration. The present investigations, carried out on 31 men and 31 women, are based upon the characteristics of the Hungarian pronunciation of Budapest.

Ad (2). The standard English sentence about Joe* used in certain former investigations, though it may be used for comparison, does, however, not meet requirement (2) given above. Eleven of the English sounds with a total relative occurrence of 17% in DEWEY's statistical tables are not at all included in the Joe-sentence whereas those that have been included are not representative as to their proportional occurrence in the language.** Thus in the Joe-sentence the i sound is met with in 2,7%, whereas its occurrence in English amounts to 7,9% ; the $\int$ sound is present in 5,4%, though its occurrence in English is seven times smaller, i. e. 0,82%, etc.

Ad (3). Longer test passages not only eliminate the emphatic factors of utterance, but ensure, automatically, that the linguistic statistics are being

* "Joe took father's shoe benchout ; she was waiting at my lawn".

** It is suggested that in subjective acoustic investigations the test passage should be prepared by keeping the linguistic statistics in mind with special regard to sound occurrence, sound combinations, syllable distribution, etc. The Hungarian Standard of intelligibility scores (MNOSZ 3392/1954) were already drawn up along these principles. See also reference [16].

more or less complied with. But even in such cases the test passages ought to be subjected to a critical survey. No prose texts that contain too many repetitions and foreign words should be used for reading. Poetic texts are also unsatisfactory since they contain pauses at regular intervals, a recurring rhythmical pattern and repetitions of similar types of syllables.

Definition and properties of speech noise

It has already been mentioned that speech cannot be dealt with in a satisfactory way as a statistical noise unless it is examined over a longer time interval. As to the time of integration, it is advisable to set up a 100—1000 fold multiple of the longest period found in the speech pattern. The longest period of continuous speech must be looked upon as being the time of a syllable, i. e. integration must be extended to the order of magnitude of a minute. The average time data of Hungarian speech have been tabulated in Table I. The

Table I

Average time data of elements in Hungarian speech

Speech	slow, emphatic	normal	fast
Speed of syllables uttered (sec^{-1})	4,8	6,2	7,2
average time for syllables (msec)	208	161	139
Speed of sounds uttered (sec^{-1})	11,0	14,3	16,6
average time for sounds uttered (msec)	91	70	60
pause in %	35	12	2
syllable time without pause (msec)	154	144	136
sound time without pause (msec)	67	62	59

Table leads to the conclusion that the time interval being the basis for short time statistics with special regard to speech sounds, should be rather 1/16 sec than 1/8 sec since sound pressure can be regarded as constant only within this time interval. It is a useful practice to speed up utterance since thus the relative time of the sounds, on an average, will not be affected while the rela-

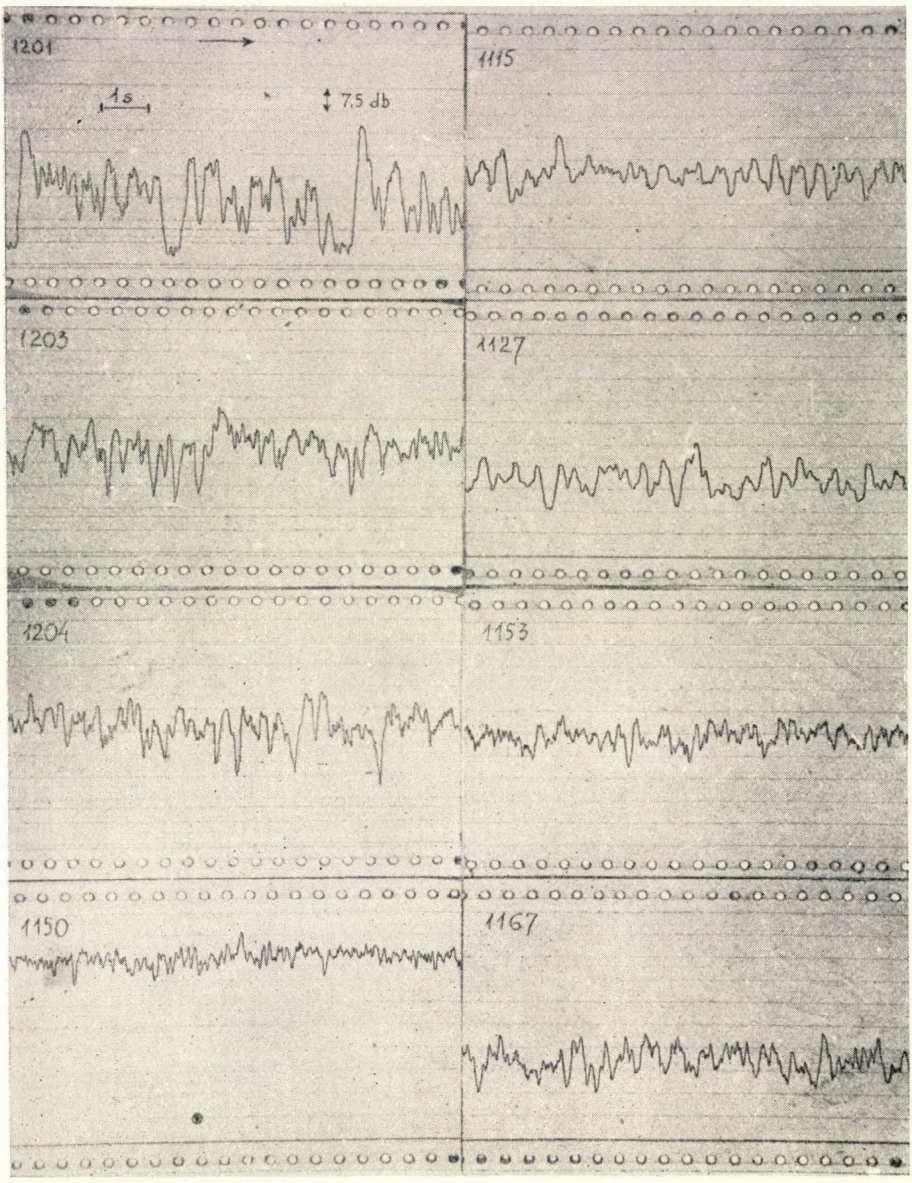


Fig. 2. Curves of speech fluctuations recorded by graphical level recorder under various circumstances of utterance. Pictures on left show unfiltered speech levels. 1201 : one male talker ; 1203 : three male talkers slow utterance ; 1204 : three male talkers fast utterance ; 1150 : ten female talkers. Pictures on right show speech levels in various filter-bands. 1115 : ten male talkers between 600—1200 cps ; 1127 : between 3200—6400 cps ; 1153 : ten female talkers between 150—300 cps ; 1167 : between 3200—6400 cps. Total length of records 10 sec, space between horizontal lines 7,5 db

tive time of pauses between the words will decrease, leading thereby to a more homogeneous amplitude distribution.

A different situation will arise if a number of people speak at the same time. By means of this method a noise can be produced that results in a continuous spectrum. The variation of the sound pressure of speech may be interpreted as a probability function that, except for the place of the 0-amplitude, has a nearly normal distribution over a sufficiently long time interval. From the theory of statistical noise, it follows that a superposition of a number of such distributions results in a nearly Gaussian curve and further it reduces the dispersion [19]. The present investigations agree with the theory. The statistical evaluation of the records (see Fig. 2) has shown that the irregularities of the speech function due to pauses are reduced, when three persons speak simultaneously and in faster utterance this factor disappears entirely. The amplitude distribution in a simultaneous utterance of ten persons produces a steep Gaussian distribution curve. A speech function superimposed in this way possesses the characteristics of a statistical noise even in short intervals, and that is the reason why the term speech noise has been adopted in the present paper.

Fig. 2 illustrates what has so far been stated. The curves on the left show the level fluctuations of unfiltered speech recorded by means of a graphic level recorder. The topmost curve shows the level fluctuations of one man's continuous speech, the second shows that of the slow, and the third that of the fast simultaneous speech of the same three men. The last picture contains the level fluctuation of the speech noise produced by ten women. It is rather striking how the fluctuations diminish and how the homogeneity of the noise increases with the number of the talkers. During 10 sec, the extreme deviation with 10 persons speaking simultaneously, is never greater than $\pm$ 7,5 db, and the standard deviation never amounts to more than $\pm$ 2,5 db.

Measurements to establish the speech spectrum were performed in seven series altogether. Six or ten speakers from the same sex and, on four occasions, five man and five women spoke into the microphones. The advantages offered by this method as against an investigation of continuous speech, consist in the following :

(1) The longest period of speech noise can be computed from the basic frequency of the voiced sounds. This has been found to be 80—120 cps for men. Thus the time needed for integration has been decreased to seconds, or, in other words, the mean value of the integration is independent of time over an interval of 1—2 sec.

(2) The speech noise can be treated as a statistical noise constant in time. Fewer measurements will be needed to establish reliable averages since the pauses between words have been eliminated and the statistical distribution has become narrower.

(3) Speech noise has a continuous spectrum and does not contain any line spectrum elements. Thus in speech noise the wide bands for analysis are much more satisfactory than in continuous speech, since in the latter case we have to analyse speech sounds, which have varying basic frequencies and exhibit line spectra.

(4) The signal-to-noise ratio improves to a great extent, and the frequency range of the measurement can be shifted towards the deep sounds. This is due to the fact that the simultaneous speech of 10 persons presents average levels about 7 db higher in slow speech, and almost 10 db higher in fast speech, than the average level of a single person's speech. At the same time, the shape of the speech noise spectrum closely approaches that of speech at normal force of utterance.

Experimental procedure

The experiments were conducted in the orchestral studio No. 6 of the Hungarian Radio. The volume of the studio was 2410 m^3, its reverberation time 1 sec at a frequency of 500 cps. The reverberation characteristic was almost a horizontal s-form curve showing a slight fall towards the high frequencies.* In this studio 10 microphones were placed at suitable distances from the walls as well as from one another. In order to eliminate inequalities in the characteristic curves, three types of microphones were employed : 4 Neumann's condenser microphones, 4 RCA ribbon microphones and 2 Western dynamic microphones. The speech currents of the microphones were simultaneosuly recorded on a magnetic tape, after they passed the channels of an amplifier with a linear characteristic between 50—10 000 cps and a common power amplifier stage. The experimental arrangement can be seen in Fig. 3.

The talkers stood at a distance of 30 cm from their microphones. The texts were read out at normal force of utterance. The texts had been chosen from passages of Hungarian novels and from technical and political writings. Before recording a trial reading was taken from each person, and the corresponding amplifier channel was adjusted so that the VU-meter gave the same reading for each channel. The cross hearing of the microphones was above — 20 db. During simultaneous speech, in two experiments, the talkers had their ears stopped with cottonwool so that their readings should be undisturbed. This circumstance had no influence on the speech spectrum. Two minutes of simultaneous reading was recorded out of which several parts of 15 sec duration each were used for the actual measurements. In order to enable later control measuring, the tape record was cut to a lacquer disc of known characteristics.

* The studio was planned by G. v. BÉKÉSY in 1924. During World War II it suffered some slight damage owing to an aerial bomb but it has since been restored with some slight changes.

The magnetic sound record was played over and played back with studio-magnetophones produced by Tolana (Paris), EMI (London) and by Hungarian Radio (Budapest). The characteristics of all the recording and playing mag-

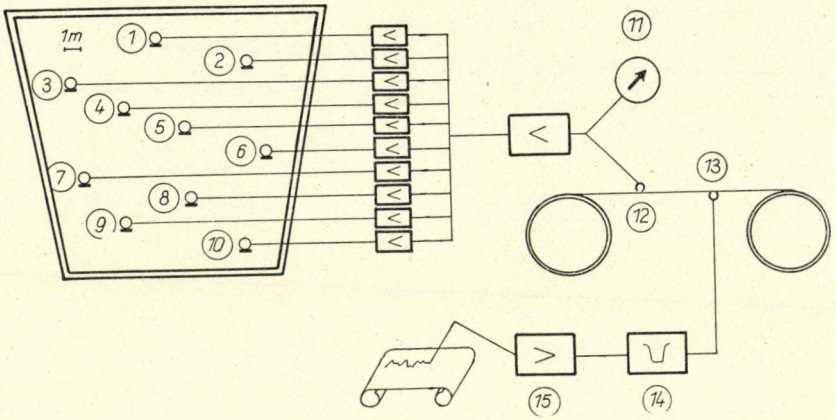


Fig. 3. Schematic plan of the experimental equipment. 1—10 : microphones ; 11 : VU meter; 12 : tape recorder ; 13 : play-back ; 14 : octave filter ; 15 : graphic level recorder

Table II

The frequency data of octave filters employed

Siemens				Rhode & Schwarz			
lower limit cps	middle frequency cps	upper limit cps	level db	lower limit cps	middle frequency cps	upper limit cps	level db
37,5	53	75	15,8	30	40	60	15
50	71	100	17	40	62	82	16,5
75	106	150	18,8	62	82	125	18
100	142	200	20	82	125	175	19,5
150	212	300	21,8	125	175	250	21
200	283	400	23	175	250	350	22,5
300	425	600	24,8	250	350	500	24
400	565	800	26	350	500	700	25,5
600	850	1200	27,8	500	700	1000	27
800	1140	1600	29	700	1000	1400	28,5
1200	1700	2400	30,8	1000	1400	2000	30
1600	2270	3200	32	1400	2000	2800	31,5
2400	3400	4800	33:8	2000	2800	4000	33
3200	4550	6400	35	2800	4000	5600	34,5
4800	6800	9600	36,8	4000	5600	8000	36
6400	9050	12800	38	5600	8000	11200	37,5
				8000	11200	16000	39

netophones was linear within ± 2 db in a frequency range of 50—10 000 cps. The analysis was performed by means of octave band filters (Siemens, and Rhode & Schwarz) ; their band width data are shown in Table II. To ensure more accurate results the measurements were repeated with both octave filters shifted by half an octave. The measuring instrument employed a Brüel & Kjaer type 2301 graphic level recorder with a 50 db and 75 db potentiometer. The writing speed was 230 db/sec (relative to the 50 db potentiometer) ; the recording speed was 10 mm/sec. The integration of the speech noise level was performed by graphical means on strips with 10 sec duration. Strips of this length were advisable since the fluctuation in sound pressure amplitude was greater in the various analysing bands than in unfiltered speech. The right-hand pictures in Fig. 2 illustrate this feature.

Experimental results

The spectrum levels found in two groups of men and two groups of women can be seen in Fig. 4 in relative db. The extreme deviation between the results of the six-person and ten-person groups was 2,5 db at 71 cps for men and 4 db at 142 cps for women. The standard deviation from the mean of the two series of measurements amounted to $\pm 0{,}7$ db. There are no significant differences between spectra obtained from various 10 sec strips of the same record. The deviation between the spectra of the men and women was considerably higher than the standard deviation both under 200 cps as well as above 800 cps. In Fig. 4 we plotted also the octave-level data of the speech noise of other 30 persons (15 men and 15 women) which was played together from three bands. This total average spectrum agrees with the spectrum of the men at the low frequencies and with that of the women at the high frequencies. The composite values of the six and ten-person groups were compared with those of DUNN and WHITE [7] (see Fig. 5), whose values were obtained from the long-time continuous speech of 6 men and 5 women. In order to provide a better basis for comparing shapes, the female curves were arbitrarily shifted downward as now only the shapes of the spectra for the same sex were to be compared. In Fig. 5 the long-time unfiltered averages were 0 db for men and -10 db for women. A comparison of the two sets of results was possible in spite of the differences in the measuring systems since only relative shapes had to be compared.

This process can be considered a linguistic comparison with some difficulties since the voice statistics of the texts investigated are unknown. BENSON and HIRSH [11] established no significant differences between the spectra of the Joe-sentence and of other English speech material. Our experimental method is probably more sensitive for such purposes, i. e. the differences between texts show up as differences between spectra.

The results of our experiments differ from those of the American investigators, especially of DUNN and WHITE in the following :

(1) In our experiment the speech spectra of both sexes show a somewhat steeper slope towards the deep sound than in DUNN and WHITE's paper. The reason for this might be found in the different heights of the normal speaking pitches of the talkers, and partly in the fact that an improvement of the signal-

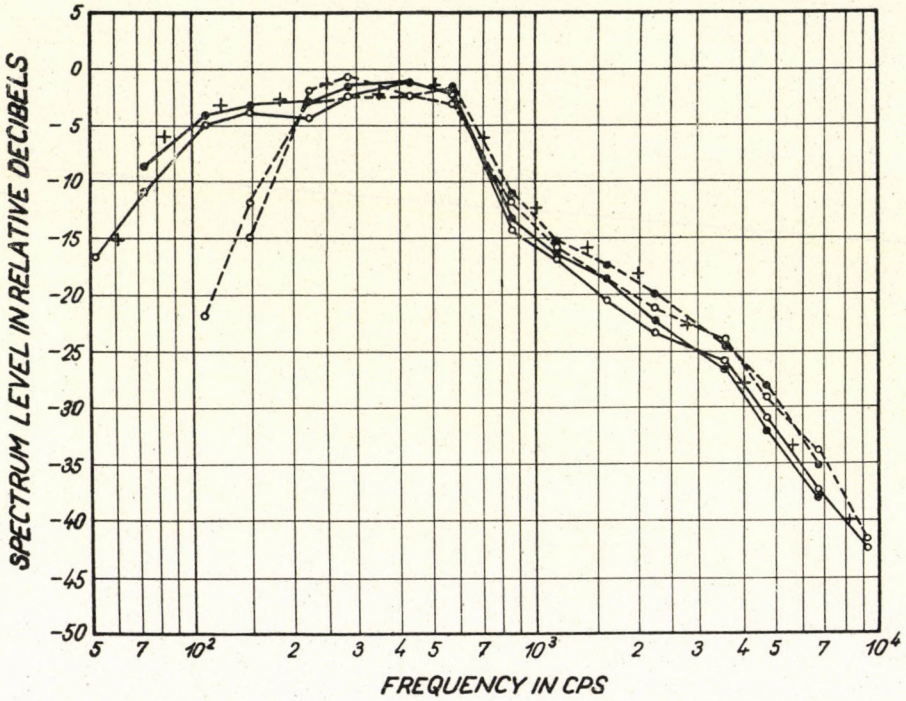


Fig. 4. Spectrum level curves of speech noise in relative decibels. Solid lines : male talkers ; broken lines : female talkers ; empty circles : 10 talkers ; full circles : 6 talkers ; cross signs : 15 male and 15 female talkers. Where two circles came too near one another, only the full one has been plotted.

to-noise ratio enabled us to widen the range of the spectral analysis in the direction of low frequencies.

(2) The characteristic steep rise in the average spectrum of men as compared to that of the women at 500 cps plotted by DUNN and WHITE was scarcely found in our investigations. STEVENS et al. [5], RUDMOSE et al. [10] and BENSON and HIRSH [11] also did not find this characteristics of men-spectrum. This discrepancy may be attributed to the fact that earlier there were examined only a smaller number of talkers so that all the individual speech pecularities dominated to a higher extent in the spectra. This difference cannot be considered as reflecting a fundamental linguistic difference.

(3) Our data have disclosed that beginning with 600 cps, the speech spectra of women is always higher than that of the men (see Fig. 4). The curves of other authors show this peculiarity clearly only above 3000 cps whereas in the range above 10 000 cps the deviation becomes strikingly great. In the latter region our curves for men and women coincide, suggesting that in this range there is no longer any difference between the tone character of male and female voices.

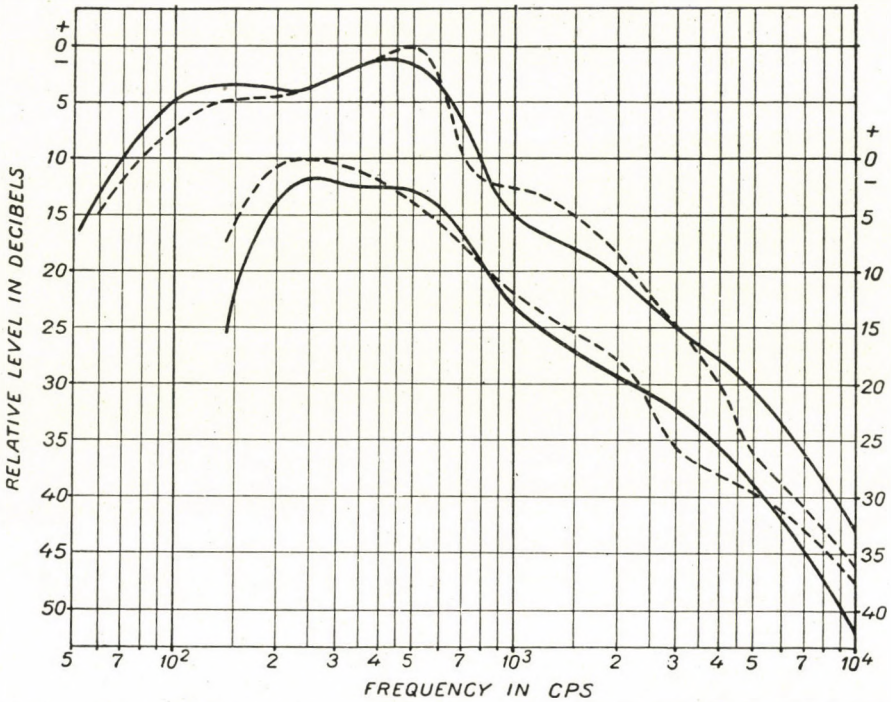


Fig. 5. Spectrum level curves of speech in relative decibels. Solid curves: author's measurements, broken curves: those of DUNN and WHITE. For the sake of clearer presentation the female curves were shifted by—10 db (author) and by — 7 db (DUNN and WHITE).

(4) A more convenient comparison is offered if the declining range of the spectra are considered. The spectra generally show a falling tendency from 500 cps onwards but the rate of decrease varies with the frequency. The rate of decrease has been determined from Fig. 5 in the following octave bands:

400— 800	800—1600	1600—3200	3200—6400
500—1000	1000—2000	2000—4000	4000—8000
600—1200	1200—2400	2400—4800	4800—9600
700—1400	1400—2800	2800—5600	

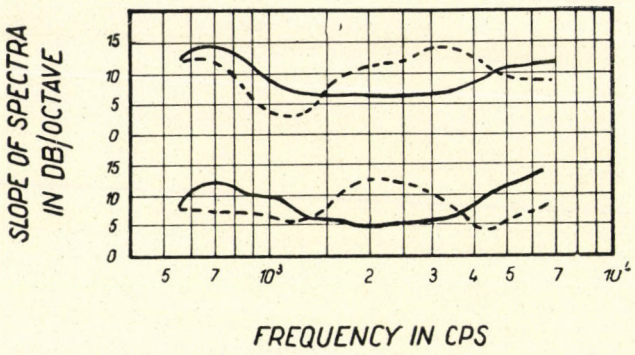


Fig. 6. Slope of speech spectra per octave between 400—9600 cps in relative decibels. The values are plotted at the geometrical mean of each octave. Solid curves: author's measurements, broken curves: DUNN and WHITE's measurements. Upper: male talkers, lower: female talkers

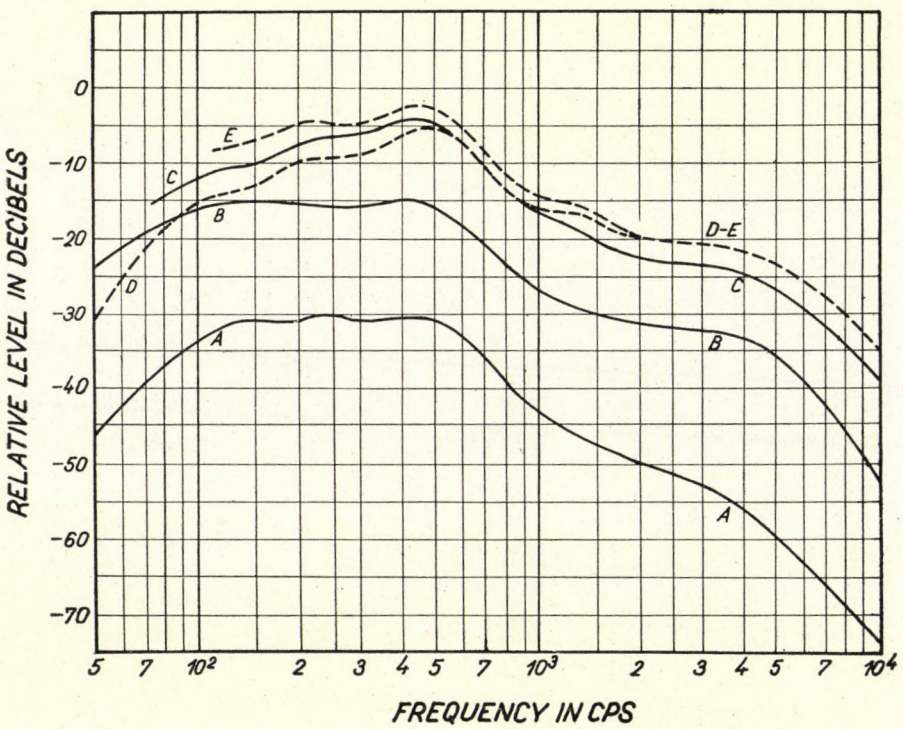


Fig. 7. Speech noise spectra for various bands in relative decibels. A: spectrum level; B: critical level; C: 250—300 mel-band level; D: octave-band level; E: 500—600 mel-band level

The values of the rate of decrease for each octave have been plotted at the geometrical mean of the octaves in Fig. 6. There are characteristic differences between DUNN and WHITE's and our experimental results, both in the male and female speech spectra. The decrease per octave is steeper between 600—1400 cps in Hungarian, between 1400—4000 in English, while above 4000 cps once more in Hungarian. The most characteristic deviation can be observed in the range between 1400—4000 cps where the maximum deviations for men and also for women occasionally reaches 7,5 db/octave. In this range the decrease in English is so steep as compared to Hungarian that the only possible explanation is to attribute it to a difference in the sound statistics of the experimental tests. It is, however, another problem whether this difference may be taken as an acoustical difference between the two languages.

Attempts have been made to compute loudness from the spectra obtained. The total intensity and spectral distribution of the speech noise does not vary appreciably in time and for this reason its loudness does not change either. Since the spectrum is continuous, loudness is conveniently determined in the same way as that of a continuous and constant noise. The data for these computations were taken from Fig. 7.

By combining all the spectrum level curves obtained from octave band analysis the lower curve of Fig. 7 was obtained. This curve always includes the higher levels from the male and female spectra, and thus it represents a composite spectrum of these (curve A). It is always this spectrum that is needed for telecommunication purposes. On the whole, the same spectrum level curve would have been obtained if we started from an analysis of the various mel bands since the spectra were continuous and did never show too great fluctuations. Therefore the band levels of the various band systems can always be re-calculated from the spectrum level curve. In Fig. 7 we plotted in continuous illustration the level values for octave bands (curve D), as well as for 250—300 mel bands (curve C) and for 500—600 mel bands (curve E). Plotting step functions overlapping curves would have been obtained and would have made the Figure difficult to survey. In addition, a curve was plotted for the levels within the critical bands (curve B).* The latter curve is of some importance since it offers, in absolute level, the masking of a pure tone by the speech noise, so that it may be plotted as running together with the equal loudness contours.

Table III summarizes the results of computations for loudness obtained from the level curves of the various band systems. The long-time average has been fixed at 74 db as this corresponds to the sound intensity of normal speech at 30 cm microphone distance. The loudness values computed from various band systems relate to this reference level.

* Analysing bands of the ear. Its width is between 40 and 200 cps in the function of frequency. As to its data see Fig. 7 of the paper of FRENCH and STEINBERG [9].

Table III

Loudness counts for Hungarian speech noise
(Long-time average level: 74 db)

From ½ octave bands	91 phon
from masking audiograms with sone computing charts	90 «
from 250 mel bands.....	88 «
from 300 mel bands.....	87 «
from octave bands	84 «
from 500 mel bands.....	83 «
from 600 mel bands.....	80 «

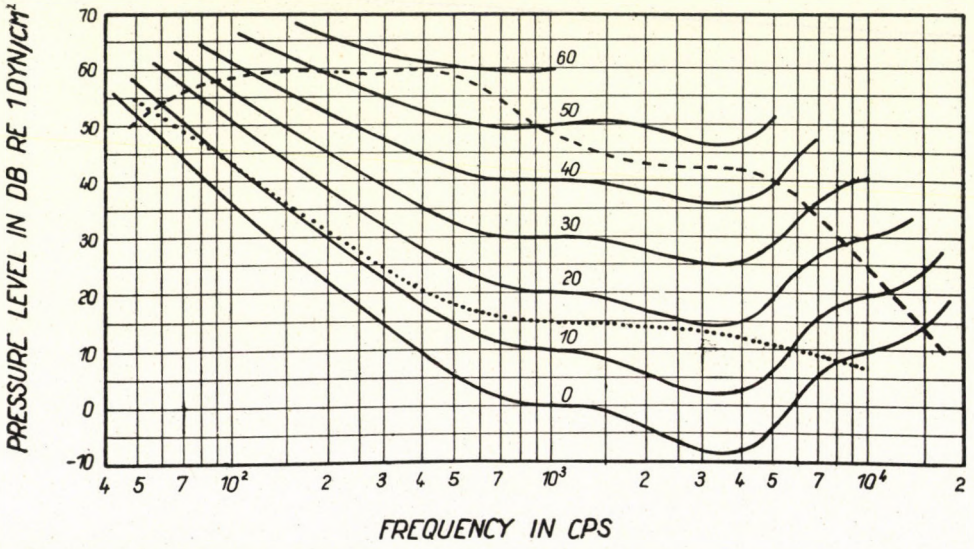


Fig. 8. Critical level curve of speech noise of normal force of utterance (broken line), critical level of room noise recorded by the measurements (lower dotted line) and equal loudness contours (solid curves). 0 db = 1 dyn/cm²

The curve of the critical level just mentioned has been plotted together with equal loudness contours in Fig. 8. The curve of the critical level is nothing but the masking of pure sounds by the speech noise. The Figure allows to establish the degree of loudness with which a pure tone of a certain frequency and intensity can be heard in the presence of speech noise. Two not unimportant relations between speech and hearing become visible from an interpretation of Fig. 8.

One of these is the coordination of hearing acuity and of speech spectrum concerning normal forces of utterance. The frequency ranges of the audible

sounds and of the speech spectrum, meet — according to our experiments — at 50 and 15 000 cps, i. e. the speech components cover practically the entire frequency range of audibility. A slight deviation can be noticed only for deep sounds since the intensity of the speech components is not high enough to be audible in the region below 50 cps. In practice, however, the latter frequency region is of no importance since the prevailing room noise components possess a considerable intensity at such low frequencies so that the possibility of making full use of the entire range of audibility is ab ovo excluded. In our experiments, the total noise in the studio during recording, computed to the critical level, was plotted into Fig. 8. A considerable portion of this noise was due to the movements and breathing of the ten talkers.

The other relation implied in Fig. 8 is that between the various frequency limits that are characterized by different loudness levels. When determining the frequency limits of audible speech, we have to remember that the threshold of the two-ear hearing of towndwellers does not exceed, in general, the 10 phon curve. Therefore, where an exact fidelity of speech transmission is necessary at normal force of utterance, limits 60 and 12 000 cps will be satisfactory, as being those of the critical speech spectrum out by the 10 phon curve. This range becomes wider as soon as we examine the spectral components of louder speech. It is of some interest that the frequency range of the spectrum elements of speech sounds over 45 phon is still large enough (145—4000 cps) and contains the bulk of the spectrum which is shown by the fact that syllable articulation falls still at 80% within this range. This is the pass-band that can be made use of in telephone installations. The pass-band for speech characterized by the 25 phon curve lies between 80 and 7500 cps, and ensures only a medium quality that can be used e. g. in radio transmission.

Table IV

Cutoff data of speech spectra above different loudness levels

loudness level	lower limit cps	upper limit cps	product of limits
0 phon	52	14800	780000
5 «	55	13500	740000
10 «	60	12000	720000
15 «	65	9800	640000
20 «	73	8500	620000
25 «	80	7500	600000
30 «	90	6600	600000
35 «	103	5800	600000
40 «	120	5000	600000
45 «	145	4000	580000

If we wish to ensure a proper balance between deep and high speech components, we have to fix the transmission limits, where the critical speech spectrum intersects the same phoncurve. The values of the transmission limits and the products of the two values depend on the loudness level which defines the limits of the transmission. Thus the products of the frequency limits receive their real basis. The limiting values obtained from our results have been summarized in Table IV. The Table shows that the products of the frequency limits are not the same but depend on the loudness values needed in transmission. The data of Table IV refer to speech uttered at normal force. A not too great change of loudness will result in a parallel shift of the spectrum by which its original shape will not be affected. This means that when speech becomes louder, the products will decrease whereas in low speech the values will be above those found in Table IV.

Acknowledgements

The experiments were carried out with the generous aid of the direction and staff of the Hungarian Radio. Special mention must be made of Messrs. K. BALLAGI, G. HECKENAST, GY. HORVÁTH, L. KISS and K. SÓFALVI for their valuable assistance. My thanks are due to MRS. MARTHA LUKÁCS who has given valuable help in evaluatin the experimental data.

REFERENCES

1. R. K. POTTER, G. A. KOPP and H. C. GREEN, Visible Speech, D. Van Nostrand Company, New York, 1947.
2. L. L. BERANEK, J. L. MARSHALL, A. L. CUDWORTH and A. G. PETERSON, J. Acoust. Soc. Am., **23**, 261, 1951.
3. F. MINTZ and F. G. TYZZER, J. Acoust. Soc. Am., **24**, 80, 1952.
4. L. L. BERANEK, Acoustic Measurements, John Wiley & Sons Inc., New York, 1949, pp. 464 and 453.
5. S. S. STEVENS, J. P. EGAN and G. A. MILLER, J. Acoust. Soc. Am., **19**, 771, 1947.
6. L. J. SIVIAN, Bell Syst. Tech. J., **8**, 646, 1929.
7. H. K. DUNN and S. D. WHITE, J. Acoust. Soc. Am., **11**, 278, 1940.
8. I. B. CRANDALL and D. MACKENZIE, Phys. Rev., **19**, 221, 1922 ; Bell Syst. Tech. J., **1**, 116, 1922 ; I. B. CRANDALL, Bell Syst. Tech. J., **4**, 586, 1925 ; L. J. SIVIAN, Bell Syst. Tech. J., **8**, 646, 1929 ; H. LÜDER, Wiss. Veröff. Siemens-Werke, **9**, 167, 1930; H. J. v. BRAUNMÜHL, Zs. techn. Phys., **14**, 507, 1933 ; D. T. THIERBACH and H. JACOBY, Zs. techn. Phys., **17**, 533, 1936.
9. N. R. FRENCH and J. C. STEINBERG, J. Acoust. Soc. Am., **19**, 90, 1947.
10. H. W. RUDMOSE, K. C. CLARK, F. D. CARLSON, J. C. EISENSTEIN and R. A. WALKER, J. Acoust. Soc. Am., **20**, 503, 1948.
11. R. W. BENSON and I. J. HIRSH, J. Acoust. Soc. Am., **25**, 499, 1953.
12. Ю. С. Быков, Труды комиссии по акустике, **7**, 36, 1953 ; **7**, 43, 1953.
13. E. STEINKOGLER, Die Artikulationsbasis des Englischen ; die Silbenstruktur im Englischen, Dissertation, Wien, 1954. Ref. : E. SKUDRZYK, Die Grundlagen der Akustik, Springer Verlag, Wien, 1954, p. 613.
14. T. H. TARNÓCZY, Physical Characteristics of Speech Sounds and Some Aspects of Their Antropological Relations, Acta Anthropobiologica 2. Budapest, 1947, p. 43.

15. G. Dewey, Relative Frequency of English Speech Sounds, Cambridge, Mass. 1923. Ref. : H. Fletsher, Speech and Hearing in Communication, D. Van Nostrand Company, New York, 1953, pp. 89—91.
16. T. H. Tarnóczy, Hungarian Logatoms for Intelligibility Tests. Magyar Hiradástechnika, **5**, 43—48, 1954 (in Hungarian).
17. I. C. Ward, The Phonetics of English, W. Heffer & Sons Ltd., Cambridge, Engl. Fourth Ed. 1954, p. XIII.
18. G. A. Kopp and H. C. Green, J. Acoust. Soc. Am., **18**, 74, 1946, esp. Fig. 12.
19. St. Goldmann, Frequency Analysis, Modulation and Noise, Mc. Graw Hill Book Co., New York, 1948, Chapter VIII, pp. 286—351.

ШУМ РАЗГОВОРА И ЕГО СПЕКТР

Т. Тарноци

Резюме

Если фиксируем одновременный разговор многих людей на одной магнитной ленте с помощью разных каналов, то получаем такой постоянный во времени, шум непрерывным спектром, который более верно содержит общие спектральные составляющие разговора. Можно анализировать этот шум разговора и определить из него спектр разговора.

Преимущества метода : 1. время, потребное для интегрирования, необходимого при определении спектра, сокращается на несколько секунд, 2. можно работать шумом, как статистическим шумом, постоянным во времени, 3. шум не содержит элементы линейчатого спектра и 4. улучшается отношение сигнала к шуму и при нормальной силе звука. Сравнение результатов с результатами других исследований показывает, что спектры разговора, полученные для определенных языков могут быть характерными для данных языков.

При помощи этого метода произведены расчеты громкости и рассмотрели возможности естественного выбора частотных пределов перехода. Метод пригоден и для определения характерных звуковых теней музыкальных инструментов, оркестров и произношения индивидуальных лиц.

ON THE STATISTICS OF THE DETERMINATION OF THE MEAN LIFE OF μ-MESONS

By

L. JÁNOSSY and D. KISS

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Received 31. V. 1956)

The determination of the μ-meson decay constant with the maximum likelihood method is developed and applied to data given by one of us in a former publication.

§ 1. In a recent paper one of us [1] has published measurements on the decay of the μ-meson. Observations were made using a discriminator with four channels. With different delays the following numbers of decays were counted :

Table I

Time in μsec	>1	>2	>3	>4
Counts	2209	1365	898	564

The decay constant was determined by fitting the best exponential to the above data by the method of the least squares. The result of the calculation gave for the decay constant

$$\tau = 2{,}14 \pm 0{,}21\,\mu\text{sec} . \tag{1}$$

Our attention was drawn to the fact that the above method of evaluation is far inferior to the method of the maximum likelihood which, as is well known, gives the maximum amount of information. As other authors have also occasionally used methods similar to our first method, we think it worth while to give here the precise maximum likelihood method for the evaluation of data like those in Table I. This method, apart from giving better results than any other method, has the additional advantage of great simplicity.

§ 2. The probability of a meson to decay in a time interval t to $t + \Delta t$ is given by

$$(1 - e^{-\Delta t/\tau})\, e^{-t/\tau} . \tag{2}$$

A discriminator may register mesons and classify each meson according to the

time of its decay. In particular it may count separately mesons decaying in intervals

$$0 \to \Delta t\,,\ \Delta t \to 2\,\Delta t\,,\ \ldots\,,\ (k-1)\,\Delta t \to k\,\Delta t\,,\ > k\,\Delta t\,.$$

The number of decays observed in the above intervals may be denoted

$$n_1, n_2, \ldots, n_k, n_{k+1}\,. \tag{3}$$

The probability for finding the distribution (3) is given by

$$P(n_1, \ldots, n_{k+1}) = (1 - e^{-\Delta t/\tau})^{N-n_{k+1}} \exp\left\{-(n_2 + 2\,n_3 + \ldots + k n_{k+1})\,\Delta t/\tau\right\},$$

where

$$N = n_1 + n_2 + \ldots + n_{k+1}\,.$$

The best value $\bar{\tau}$ for τ is that for which the probability reaches its maximum value. Writing

$$\Delta t/\tau = \lambda$$

we can write

$$\ln P(n_1, n_2, \ldots, n_{k+1}) = (N - n_{k+1}) \ln (1 - e^{-\lambda}) - \\ - (n_2 + 2\,n_3 + \ldots + k n_{k+1})\,\lambda\,.$$

The above expression has its maximum in λ if

$$\frac{\partial \ln P(n_1, n_2, \ldots, n_{k+1})}{\partial \lambda} = \frac{N - n_{k+1}}{e^{\lambda} - 1} - (n_2 + 2\,n_3 + \ldots + k n_{k+1}) = 0\,.$$

Thus the best value for λ is obtained as

$$\lambda = \ln\left(1 + \frac{n_1 + n_2 + \ldots + n_k}{n_2 + 2 n_3 + \ldots + k n_{k+1}}\right)$$

and

$$\tau = \Delta t/\lambda\,.$$

The standard error of λ is given by

$$\delta\lambda = \frac{1}{\sqrt{-\partial^2 \ln P/\partial \lambda^2}} = \frac{e^{\frac{1}{2}\lambda} - e^{-\frac{1}{2}\lambda}}{\sqrt{N - n_{k+1}}}\,,$$

the relative error is thus

$$\frac{\delta\tau}{\tau} = \frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N - n_{k+1}}} \frac{e^{\frac{1}{2}\lambda} - e^{-\frac{1}{2}\lambda}}{\lambda} . \tag{4}$$

For the values in Table I we get

$$\tau = 2{,}18 \pm 0{,}05\,\mu\,\text{sec} .$$

This value is much better than the one evaluated formerly. In the above derivation we have considered only the statistical error caused by the random fluctuation of decay times ; taking the systematic errors into consideration an error of the order of 0,11 may be estimated.

§ 3. We note that the factor on the right hand side of (4) increases only very slowly with λ. E. g. for $\Delta t = \tau$, $\lambda = 1$ we find

$$\frac{e^{\frac{1}{2}\lambda} - e^{-\frac{1}{2}\lambda}}{\lambda} = 1{,}04 .$$

Thus if the widths Δt of the channels are increased to $\Delta t \sim \tau$, this gives an increase of the statistical error by 4% only when compared to the error of the results obtained from narrow channels. From this result it appears that it is not at all useful to use many channels when determining the decay time τ. Indeed, as a simple calculation shows, the decay constant τ could be determined with good accuracy by means of a simple discriminator. This calculation shows that using a discriminator which registers the number of decays n_1 with $t < T$, and the number of decays n_2 with $t > T$, τ can be determined with an error of

$$\frac{\delta\tau}{\tau} = \frac{1{,}24}{\sqrt{n_1 + n_2}} , \tag{5}$$

if

$$T \sim 1{,}6\,\tau .$$

The latter value of T is that which permits the most accurate determination of τ inside a given period of measurement. Comparison of (4) and (5) shows clearly that *the determination of τ with help of the discriminator is not appreciably worse than the determination through a multi-channel arrangement;* on account of the much greater simplicity in construction the discriminator should be preferred to the multi-channel arrangement.

REFERENCE

1. D. Kiss, Acta Phys. Hung., **5**, 275, 1955.

О СТАТИСТИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ПОЛУРАСПАДА μ-МЕЗОНОВ

Л. Яношши и Д. Кишш

Р е з ю м е

В статье разработан новый способ определения постоянной распада μ-мезона методом максимальной вероятности и применяется к данным, опубликованным раньше одним из авторов.

FURTHER BANDS IN THE γ, ε AND β BAND SYSTEMS OF THE MOLECULAR SPECTRUM OF NITRIC OXIDE

By

I. DEÉZSI and T. MÁTRAI

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, DEPARTMENT FOR SPECTROSCOPY, BUDAPEST

(Presented by I. Kovács. — Received 1. VI. 1956)

Six γ, two ε, and two β bands of the NO molecule, which have not yet been recorded, have been photographed in a Geissler discharge produced through NO gas at reduced pressure. These bands according to our assignments are as follows: the (3,6), (0,7), (3,12), (2,11), (1,10), and (2,13) γ bands, the (2,9) and (2,8) ε bands and the (5,4) and (2,11) β bands.

§ 1. Experimental procedure

In developing the final form of our light source, we made use of the experiences obtained previously with the light source used by R. SCHMID [1]. We, too, produced a Geissler discharge supplied by direct current in a quartz tube between platinum electrodes, with the difference that, instead of flowing rarefied air, we employed flowing rarefied NO gas ; the discharge was viewed not end-on but perpendicularly to the tube. With a direct current discharge, such an observation permitted us to study in what zone of the positive column the NO bands are excited best as compared with the N_2 bands which appear owing to the unavoidable dissociation of NO. With regard to this the conditions were found to be most suitable when the pressure of the NO gas did not exceed 5 mmHg and the direction of its flow was the same as that of the electric current. This latter point may be explained partly by considering that the N_2 gas generated by NO owing to an inevitable warming up of the cathode cannot flow back in between the electrodes, and does not increase the spectroscopic contamination with N_2 of the positive column. This explanation is supported also by the experience that the N_2 bands are excited in relatively the poorest manner in that portion of the positive column which is nearest to the anode, since here the dissociation of the flowing NO gas is still of no importance.

The discharge tube used and the gas equipment necessary for the operation of the discharge tube is illustrated schematically in Fig. 1. The No gas prepared of chemically pure sulphuric acid diluted from chemically pure KNO_2 flows from a water-enclosed gasometer G through the rheometer R and the drying towers T_1 and T_2 and through the control-ventil V_1 into the quartz discharge tube D ; the flow of gas at a pressure of about 4 mmHg — measured by the

manometer M_1 — and at the rate of about 1 normal-l/h — measured by R — is maintained by a rotary pump with a suction output of 10 m³/h, which is connected to the lower control-ventil V_2 of the discharge tube D. The potential drop in the discharge tube was 850 V, the current being 0,15 A. A 40 mm long section of a quartz tube of 4 mm diameter, filled with the positive column, was used as light source immediately in front of the slit — 15 μ in width — of the spectograph, without employing condensing lenses.

The spectrum of the light source described above, in the region from 2200 to 4200 Å, was photographed with the quartz prism of an auto-collimating

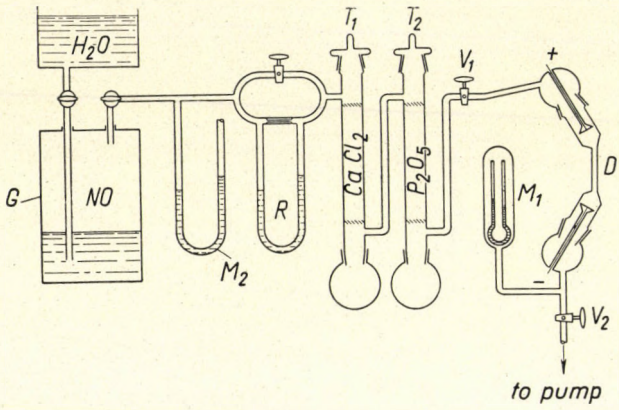


Fig. 1

Hilger spectrograph (E 478 model). Agfa spektral-blau-rapid plates were used in the ultra-violet and Isopan-F in the visible region. The dispersion in the given region was 1,9—13,4 Å/mm. The time of exposure ranged from 4 to 8 hours depending upon the region. Both before and after photographing the spectrum, an iron-arc comparison spectrum was photographed, with an overlap of about 1 mm. After exposure the Agfa blau-rapid emulsion was reduced in a Kodak D. 19 developer for 4 minutes at 18° C, and the Isopan-F emulsion in an Agfa Rodinal developer of a dilution 1 to 40, for 8 minutes at the same temperature.

The mean error in our wavelength measurements made on our spectrograms is found to be $\pm 0{,}4$ Å.

§ 2. Results

It is seen from the spectrograms obtained that the method used for excitation especially favoured the $A^2\Sigma - X^2\Pi$, the so-called γ, and the $B^2\Pi - X^2\Pi$, the so-called β systems of the NO molecule. Thus we succeeded

in photographing thirty-two γ bands altogether. Among these there are six bands which as yet have not been reported as having been photographed; these bands, according to our assignments, are the following: the (0,7), (1,10), (2,11), (2,13), (3,6) and the (3,12) γ bands. This result is of primary interest, since the vibrational levels $v'' = 11$, 12 and 13 of the electronic state of NO has as yet been known only from the β bands. Twenty-four β bands are found on our photographs, two of them — (2,11) and (5,4) — being new. Our spectrograms include four bands due to $D^2\Sigma - X^2\Pi$, the so-called ε system of NO as well, the new results being the (2,8) and (2,9) bands.

The bands of the so-called positive system $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ of the N_2 molecule are found in large numbers on our photographs, with a good deal of overlapping on the bands of NO, but the disturbing effects of these bands could not entirely be eliminated.

The wavelengths and wavenumbers of the new heads found on our spectrograms are summarized in Tables 1, 2 and 3. As is well known (cf. [3]), the

Table 1

γ bands

Assignments	Order of heads	Wavelength (Å)	Wavenumber (cm^{-1})	Calculated wavenumber
3,6	1	2488,6	40171	40174
	3	2481,2	40291	
0,7	1	3171,3	31524	31527
	2	3169,4	31543	
		Heads 3 and 4 are overlapped by the (1,0) band of the N_2 $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ system.		
3,12	1	3294,4	30346	30347
	3	3281,6	30464	
2,11	1	3374,8	29623	29631
	2	3373,4	29635	
		Heads 3 and 4 are overlapped by the (0,0) band of the N_2 $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ system.		
1,10	1	3458,1	28909	28914
	3	3443,5	29032	
2,13	1	3769,9	26518	26523
	2	3767,8	26533	
		Heads 3 and 4 are overlapped by the (1,3) band of the N_2 $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ system.		

γ and ε bands indicate four band heads, and the β bands have two heads. The numerals found in the second column of the Tables designate the order of heads measured in accordance with their degrading.

Table 2

ε bands

Assignments	Order of heads	Wavelength (Å)	Wavenumber (cm^{-1})	Calculated wavenumber
2,9	1	2391,8	41797	41804
	3	2385,0	41916	
2,8	1	2301,2	43442	43456
	2	2300,3	43459	
	3	2295,0	43559	
	4	2294,0	43578	

Table 3

β bands

Assignments	Order of heads	Wavelength (Å)	Wavenumber (cm^{-1})	Calculated wavenumber
5,4	1	2318,9	43111	43114
	2	2323,6	43023	
2,11	1	3517,5	28421	28420
	2	3528,8	28330	

In the last column of these Tables the calculated values of wavenumbers are given. These were obtained by means of the known formulas (cf. [2]), viz.

$$\nu_{\text{head}} = \nu_0 - \frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} \,, \tag{2.1}$$

where

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right); \tag{2.2}$$

and

$$\nu_0 = \nu_e + \omega_e' \left(v' + \frac{1}{2}\right) = \omega_e' x_e' \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \\ - \omega_e'' \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + \omega_e'' x_e'' \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \,, \tag{2.3}$$

in which

$$\nu_0 = \nu_{00} - \frac{1}{2}\omega_e' + \frac{1}{4}\omega_e' x_e' + \frac{1}{2}\omega_e'' - \frac{1}{4}\omega_e'' x_e'' \,. \tag{2.4}$$

The vibrational and rotational constants found in the above formulas have been taken mainly from the book by B. ROSEN [3], and the rotational constants of the $D^2\Sigma$-state, used for our calculations, have been taken from an article of M. OGAWA [4]. The data used for our calculations are given in Tables 4 and 5.

Table 4

Band system	ν_{00} (cm^{-1})
γ system	44199,2 44078,3
ε system	53292,3 53171,4
β system	45487,6 45395,2

Table 5

State	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e
$X^2\Pi$	1904,03 1903,68	13,97	1,7046	0,0178
$A^2\Sigma$	2371,3	14,48	1,9948	0,0184
$D^2\Sigma$	2327	23	$1,99_9$	$0,01_8$
$B^2\Pi$	1036,9 1038,3	7,46	1,076	0,00116

Acknowledgements

We wish to express our sincere thanks to Prof. I. KOVÁCS, corresp. member of the Academy for calling our attention to the subject. We are also greatly indebted to Prof. J. PLANK for his most valuable advice concerning laboratory work.

REFERENCES

1. R. SCHMID, Z. Physik, **49**, 428, 1928.
2. G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Nostrand, New York, 1953.
3. B. ROSEN, Constantes Sélectionnées. Données Spectroscopiques Concernant les Molécules Diatomiques, Hermann et C^ie, Paris, 1951.
4. M. OGAWA, Sci. of Light, **3**, 90, 1953.

НОВЫЕ ПОЛОСЫ В γ-, ε-, И β-СИСТЕМАХ ПОЛОС СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ NO

И. Дежи и Т. Матраи

Резюме

В статье сообщается о том, что удалось сфотографировать до сих пор еще не наблюдаемые полосы молекулы NO, а именно, шесть γ, два ε и два β полос. Фотографию удалось получить в гейслеровом разряде при постоянном токе, в газе NO пониженного давления. Эти полосы по нашему определению следующие: (3,6), (0,7), (3,12), (2,11), (1,10) и (2,13) являются γ-полосами; (2,9) и (2,8) ε-полосы; наконец, (5,4) и (2,11) являются β полосами.

COMBINED VACUUM METER FOR LABORATORY USE

By

J. ANTAL and A. KŐNIG

PHYSICAL INSTITUTE, UNIVERSITY FOR TECHNICAL SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 7. VI. 1956)

A combined vacuum meter for the measurement of pressures in the range $1-10^{-5}$ mm Hg is described. Pressure measurements between $1-10^{-3}$ mm Hg are carried out by thermoelectric method by means of a bridge circuit with provisions for the protection of the meter. The measurements in the pressure range $10^{-3}-10^{-5}$ mm Hg are based on the principle of cold cathode ionisation. The voltage supply is stabilized against line voltage variations by a series resonance circuit containing a ferromagnetic core inductor. A qualitative description of the stabilization is also given.

I. Introduction

In vacuum laboratory practice it is often necessary to measure pressures ranging from 10 to 10^{-5} (in some exceptional cases to 10^{-10}) mm Hg. In kinetic vacuum systems the pressure range to be most frequently measured is $1-10^{-5}$ mm Hg. It is very difficult, however, to cover this pressure range with a single type of vacuum gauge (perhaps apart from the „Alphatron" type), so that this range is usually divided into two parts: $1-10^{-3}$ and $10^{-3}-10^{-5}$ mm Hg. In combined meters pressures ranging from $1-10^{-3}$ mm Hg are usually measured by thermoelectric methods or by means of resistance changes, while in the pressure range $10^{-3}-10^{-5}$ mm Hg the cold or hot cathode ionisation is used in general. Although meters based on mechanical principles can, in some respect, be regarded as absolute gauges as compared to electric meters, they are not very desirable in laboratory work except for some special vacuum technical problems, as they are sensitive and clumsy to handle. The combined meter described here measures pressures ranging from 1 to 10^{-3}mm Hg by thermoelectric means, while pressures between $10^{-3}-10^{-5}$ mm Hg are measured with a so-called PENNIG type gauge.

II. Measurements of pressures between $1-10^{-3}$ mm Hg

Pressures in this range are measured by thermoelectric method. Thermoelements in a bridge circuit described first by MOLL [1] are applied instead of the more usual thermocouple gauges. Connecting the two thermoelements

T_1, T_2 in series and forming a bridge with resistors R_1, R_2, the bridge can be directly supplied by ac voltage, because by proper adjustment of the resistors the bridge can be balanced for ac, in which case the meter measures the sum of the thermoelectric forces of the two thermoelements (Fig. 1). This circuit has not the only advantage of being supplied directly by ac, its sensitivity being twice that of conventional circuits. As compared to the more usual circuits, perhaps its only disadvantage is that when one of the two elements is

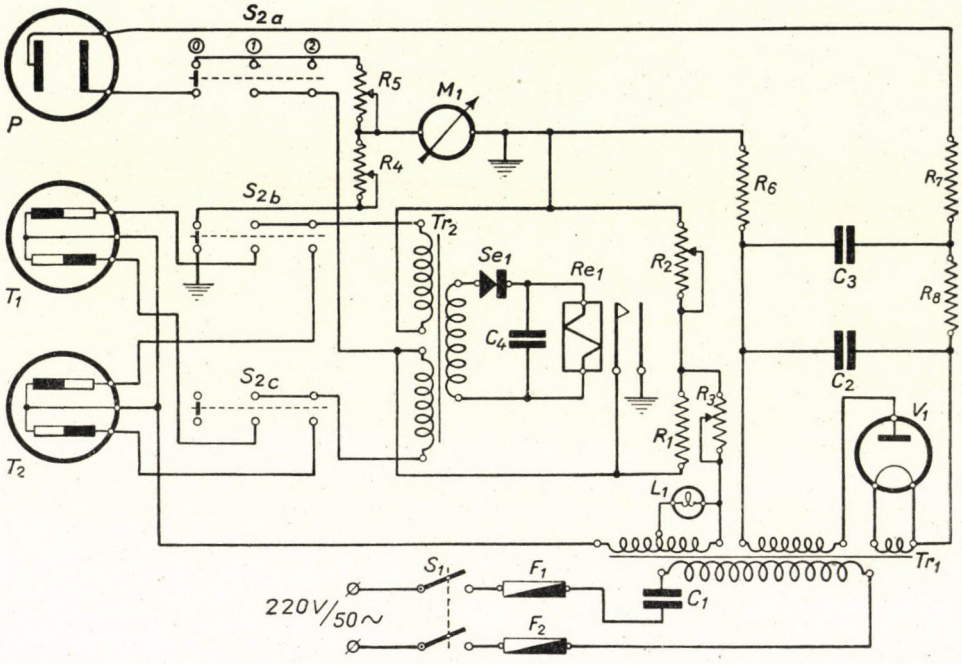


Fig. 1

broken the balance of the bridge is upset and the ac component flowing through it usually destroys the sensitive meter.

Protection of the meter is provided by two coils each connected in series to the two thermoelements forming the primary of a transformer. In the transformer flux appears only when one of the two elements is broken (the direction of current flow through the coils is opposite). The voltage appearing on the secondary of the tranformer energises a relay which, in turn, shorts the meter. For other details on this subject we refer to paper [2]. The elements were prepared by point welding of CrNi and constantan wire of a diameter of 0,05 mm. The resistances are kept about 8 ohms for each element, which are welded to a constantan support and suitably arranged in the measuring gauge (Fig. 2). The gauge can be connected to the vacuum system by a 1/8″ thread sealed airtight with a properly concealed rubber ring.

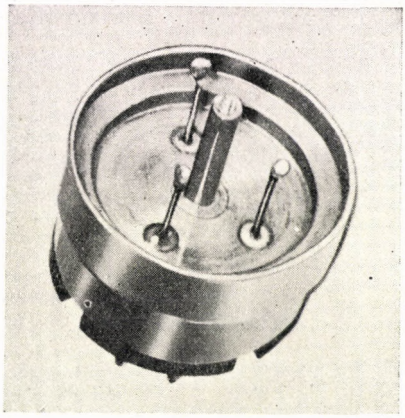


Fig. 2

III. Measurements of pressures between 10^{-3}—10^{-5} mm Hg

In this pressure range, as has also been mentioned above, we use a so-called PENNING type vacuum gauge [3]. The measuring gauge has a frame-shaped anode arranged between two plane cathodes (Fig. 3). The electrica

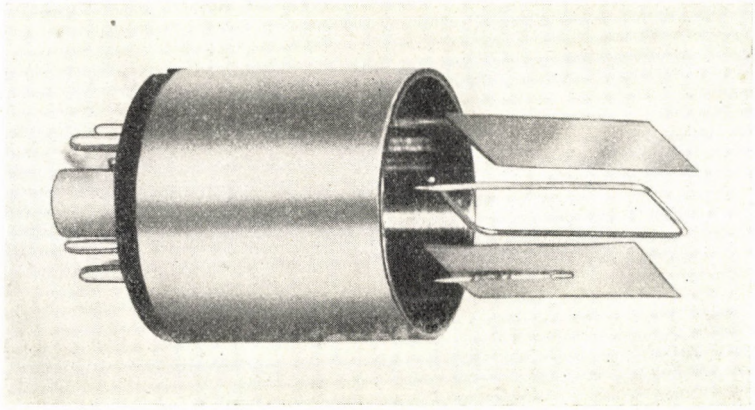


Fig. 3

dc field is maintained by about 2300 volts applied between anode and cathodes while the magnetic field strength is about 300 oersted and is to be perpendicular to the plane of the cathodes. According to our measurements this magnetic field strength is optimum in the given arrangement. A resistor in series with the measuring gauge limits the maximum current, which in our case was 300 μA. The meter, which is also connected in series to the gauge, is directly cali-

brated in mm Hg. To maintain the required magnetic field Alnico Permanent magnets are applied with properly shaped soft-iron armatures. The measuring gauge is to be connected to the vacuum system through a 1/8″ thread in exactly the same way as described above for the thermoelectric gauge. The dc high voltage is stabilized on the ac side, as will be seen later. The stabilization is necessary for both types of gauge, because a line variation more than 4—5% causes an observable reading error on the meter in both ranges.

IV. Stabilization of supply voltage

The stabilizator actually is a series resonance circuit containing a ferromagnetic inductor. Between certain limits the voltage on the inductor is

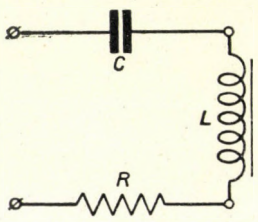


Fig. 4

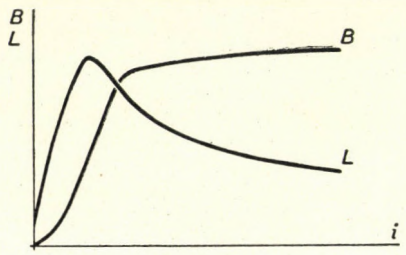


Fig. 5

fairly independent of the supplying ac voltage but the resulting wave form is distorted. It can, however, be corrected by lowpass filters. In many applications the distortion is but of minor disadvantage considering the great simplicity of this type of stabilization. In the following section a qualitative discussion of the process of stabilization will be given.

The stabilizator, as shown in Fig. 4, consists of a condenser C connected in series with an inductor L, whose resistance R is drawn separately. Keeping in mind that the inductor L has a ferromagnetic core, its average inductivity depends on the average current flowing through it [4].

Fig. 5 is a schematic representation of the average value of the magnetic induction B, and the inductivity L, as a function of the average ac current.

Fig. 6a shows the absolute value of the circuit impedance $|Z|$ as a function of inductivity L at a given angular frequency $\omega = \omega_0$.

If

$$L = L_0$$

then

$$\omega_0 L_0 = \frac{1}{C\omega_0},$$

so that in this case we have resonance, and the circuit impedance will be the series resistance R. Fig. 6b shows the inductivity curve vs. average current and with the aid of this relation we plotted the curve $|Z|$ vs. i. It can be observed that two currents i_1, i_3 belong to the resonance. At these points

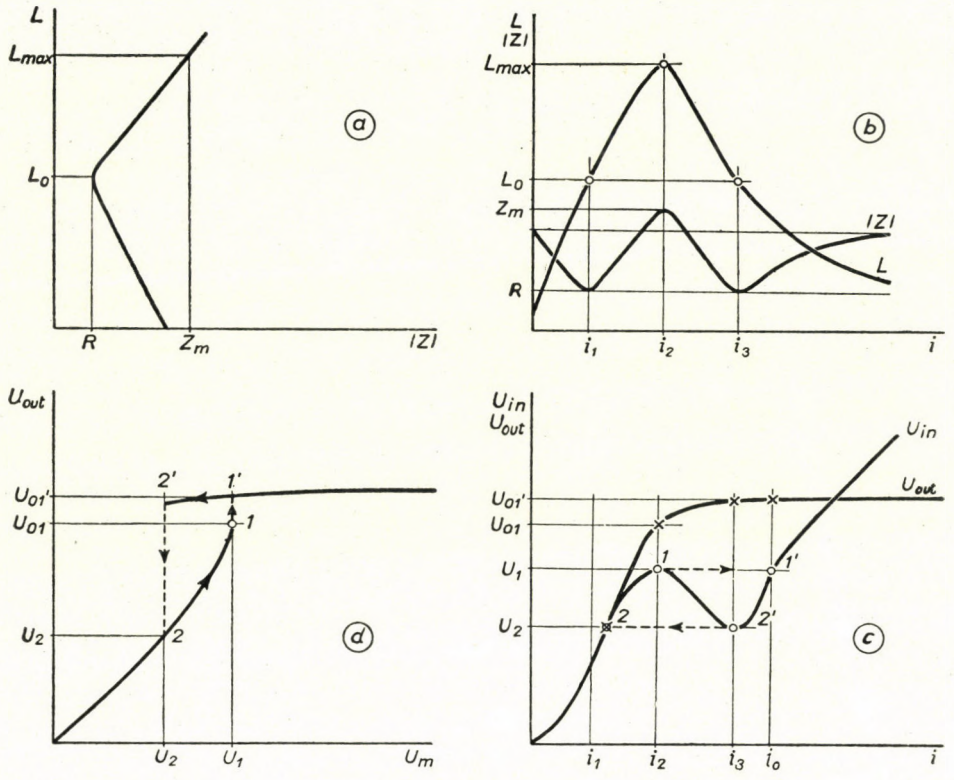


Fig. 6

the impedance will be minimum, while between these values, namely at i_2, there is a maximum.

Let U_{in} be the input voltage, then it is simple to plot by Ohm's law the U_{in} vs. i relation (Fig. 6c). As can be seen, the range 1—2′ has actually a negative impedance. Thus a gradual increase of input voltage causes the current to increase at the point 1 to a much higher value corresponding to the point 1′, On increasing the voltage further the current varies from 1′ upwards. Decreasing the input voltage the current drops just to the point 2′, and there it jumps again to a much lower value corresponding to the point 2. In the same Figure the output voltage (measured across the inductor) U_{out} is also exhibited. With the aid of these two curves it is possible to plot the U_{out} vs. U_{in} relation (Fig. 6d). It can be observed

that the stabilizator begins to work at the input voltage U_1 and may be used until the input voltage approaches U_2. As a measure of stabilization the following quotient can be used

$$\delta = \frac{\Delta U_{out}}{\Delta U_{in}} .$$

It is naturally very desirable to have

$$\delta \ll 1$$

or (at least in the ideal case)

$$\delta = 0 .$$

The approximation of this condition is the better, the flatter the saturation part of the curve U_{out} and the steeper the range $2' - 1'$ on the curve U_{in}.

Of course the foregoing treatment is only valid in unloaded conditions. Any load impedance may shunt the inductivity and change the shape of the curves, though their general character remains the same. Thus we can state, at least as a first approximation, that if U_{in} and i_0 are the values corresponding to an unloaded condition a loaded condition means that the point merely slides back on the diagram by a value which is not greater than the load current i_R. In this treatment phase relations are omitted. It can be seen from the diagram that stabilization exists as long as the relation

$$|i_0 - i_R| > |i_3|$$

is valid.

Naturally, the inductivity can at the same time be the primary of a transformer, as in our case it was. This means that the thermoelements and the PENNING gauge can be stabilized simultaneously. With conventional transformer cores a stabilization corresponding to

$$\delta = \frac{1}{3} - \frac{1}{4}$$

is easily obtainable, which is quite satisfactory for our purpose. In addition the Figures show that the series resistance R should be kept as low as possible to achieve good stabilization. This evidently limits the copper losses of the transformer. It is to be noted that the curves are but rough approximations and give only a qualitative picture of the real stabilization process. It is well known that a much higher degree of stabilization can be obtained with other (in general parallel-resonance) arrangements

containing saturable core reactors. In many cases, however, the circuit described here is preferable on account of its simple construction and cheapness.

For more precise, quantitative relations and a more exact treatment of loading as well as for the actual design of the stabilizator we refer to an article, to be published in the near future.

V. Remarks

The PENNING gauge and the two thermoelements T_1 and T_2 are selected by switch S_2 in Fig. 1 in the respective positions 0, 1 and 2.

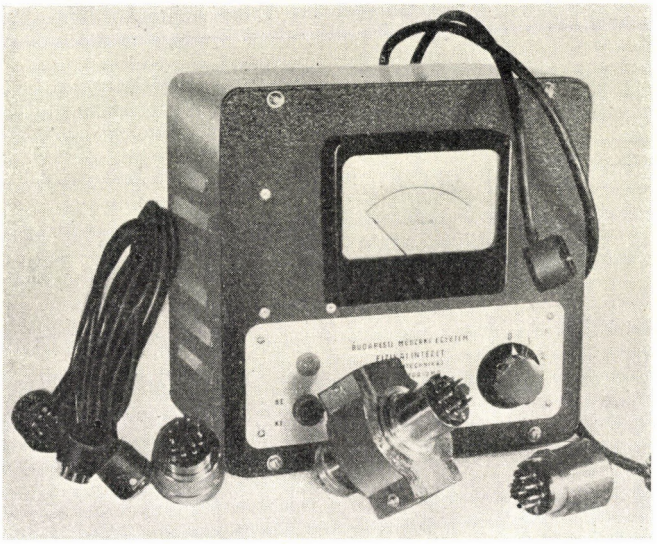


Fig. 7

The meter was calibrated by comparing it to a McLeod manometer and a hot cathode ionisation gauge.

More than ten instruments have been built (Fig. 7). They operate faultlessly though a few of them have been in use for more than a year with a running time in many cases exceeding eight hours per day.

Acknowledgements

We are very indebted to Professor P. GOMBÁS for kind permission to perform this work in the Institute. Thanks are due to research engineer K. TAMÁSSY for the mechanical construction of the gauges as well as to technicians I. KATULA and J. PEER for assembling the instruments.

REFERENCES

1. W. J. H. Moll and H. C. Burger, Z. techn. Phys., **21**, 199, 1940.
2. A. König and J. Antal, Rev. Sci. Instr., **27**, 417, 1956.
3. F. M. Penning, Physica, **4**, 71, 1937.
4. I. A. Greenwood and others, Electronic Instruments, Mc Graw-Hill Co., New York, 1948, p. 528.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ВАКУУММЕТР ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Й. Антал и А. Кёниг

Резюме

В статье описывается комбинированный вакуумметр, применяемый в области давлений от 1 – до 10^{-5} мм ртутного столба. Прибором измеряются давления от 1 – до 10^{-3} мм ртутного столба с помощью термоэлементов, включенных по мостовой схеме, обеспечивающей защиту прибора.

В области давлений от 10^{-3} до 10^{-5} мм ртутного столба применяется понизационная измерительная головка с холодным катодом. Стабилизация питающего напряжения осуществляется последовательным колебательным контуром, содержащим ферромагнитную индуктивность.

Наконец, дается качественное описание процесса стабилизации.

RELATIVISTIC TWO-BODY PROBLEM IN THE CLASSICAL THEORY OF MESON FIELD

By

G. MARX and M. A. ZIEGLER

INSTITUTE FOR THEORETICAL PHYSICS OF ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, BUDAPEST

(Presented by K. F. Novobátzky. — Received 8, VI. 1956)

The present article deals with the motion of two particles of equal masses in a scalar meson field. The relativistic equation of motion, in which the retardation was also taken into account, was integrated numerically. At the point where the absolute value of the meson potential equals the value of the rest energy mc^2 of the particle the acceleration of the two particles attracting each other becomes zero and within this short distance changes its sign : the "relativistic repulsion" arises.

The two-nucleon interaction at short distances produced by the meson field has recently been the subject of many investigations. Owing to the difficulties involved in quantum theoretical investigations without approximation several authors have attempted to study the course of the classical two-nucleon motion in the simplest meson field, the real scalar meson field. Some of the results obtained by taking into account relativistic effects without any approximation may be expected to take part, at least qualitatively, in nuclear forces acting between real nucleons.

The investigations of KUNIN and TAXAR [1], WERLE [2] and SZAMOSI and MARX [3] led to the following result : If a particle moves in an attractive scalar meson field described by the classical potential φ (r, t), the acceleration originally tending towards the centre of attraction becomes zero and then changes its sign when the potential reaches the value determined by the relation

$$g\varphi = -mc^2. \tag{1}$$

The rest mass

$$M = m + \frac{g\varphi}{c^2}$$

becomes negative giving thus rise to "relativistic repulsion". (m represents the rest mass, g the "charge" of the particle and c the velocity of light.)

In the papers quoted above the motion of a particle is considered in the field of another particle at rest. The potential of the field generated by the nucleon at rest being $\varphi = -gr^{-1}e^{-\mu r}$, the relativistic repulsion must necessarily arise within the distance determined by the following equation

$$g^2 \frac{e^{-\mu r_0}}{r_0} = mc^2. \tag{2}$$

(r_0 is the so-called double "classical nucleon radius" [3]). Recently, this short-range repulsion has been dealt with frequently in the literature on theoretical nuclear physics and is reported to have been confirmed by many observations.

PLEBANSKI and SAWICKI [4] have pointed out lately that it is dubious whether the two-nucleon problem can be treated in static field approximation, as, the masses of the two particles being equal, their velocities in the relativistic range are also of the same order of magnitude.

The potential $\varphi_i(\mathfrak{r})$ of the i'th particle is determined by [4]* :

$$\Delta\varphi_i(\mathfrak{r}) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\varphi_i(\mathfrak{r})}{\partial t^2} = 4\pi g \sqrt{1-\dot{\mathfrak{r}}_i^2/c^2}\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i)\,.$$

This is solved by :

$$\varphi_i(\mathfrak{r}) = -\left[\frac{g\sqrt{1-\dot{\mathfrak{r}}_i^2/c^2}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i|}\right]_{RET}\,. \tag{3}$$

(Index *RET* means that the coordinates and the velocity of the i'th nucleon generating the field are to be taken at retarded time.)

The sum of the energies of the two moving particles and of the scalar field is constant :

$$E = \frac{mc^2+g\varphi_2(\mathfrak{r}_1)}{\sqrt{1-\dot{\mathfrak{r}}_1^2/c^2}} + \frac{mc^2+g\varphi_1(\mathfrak{r}_2)}{\sqrt{1-\dot{\mathfrak{r}}_2^2/c^2}} + E^{field}\,. \tag{4}$$

(In the following we shall neglect the effect of the proper field, i. e. it may be taken into consideration by mass renormalization.)

If the retardation is neglected according to the approximation of [4], in the centre of mass system the energy constant (4) becomes

$$E = 2\,\frac{mc^2 - g^2 r^{-1}\sqrt{1-v^2/c^2}}{\sqrt{1-v^2/c^2}} + \frac{g^2}{r}\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\,. \tag{5}$$

In the static field approximation, as PLEBANSKI and SAWICKI show, the factor $\sqrt{1-v^2/c^2}$ in the numerator of (5) is neglected. Thus the velocity of light ought to be reached at the point given by eq. (2) when the numerator becomes zero. (When the velocity of light is reached the acceleration becomes necessarily zero.) If, however, the term $\sqrt{1-v^2/c^2}$ in the nominator (which takes

* For simplicity we take, according to PLEBANSKI and SAWICKI [4], the reciprocal range of the meson field μ to be zero. In the relativistic region in which we are especially interested $\mu r \ll 1$, therefore it may be assumed that the substitution of the potential $r^{-1}e^{-\mu r}$ by r^{-1} will have practically no effect on our results.

account of the motion of the particle generating the field) were not omitted, the equality $v = c$ would in general be valid only at the point $r = 0$, at the moment of the collision, similar to the case of the corresponding electrodynamical problem. Thus, taking into account the factor $\sqrt{1 - v^2/c^2}$ in eq. (3) PLEBANSKI and SAWICKI conclude that the condition (1) underlying the appearance of the relativistic repulsion is not necessarily valid for finite values of r.

In paper [4] presenting so far the most advanced investigation of the relativistic two-body problem, the authors deal with uniform circular motion in detail and give a satisfactory solution of this problem. According to their calculation using the arithmetical mean of the retarded and advanced potentials, two nucleons of equal mass may revolve in a stable manner round each

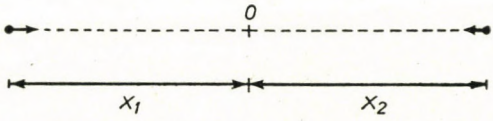


Fig. 1. Central motion of two particles

other in a circular orbit of an arbitrarily small radius r. Later SAWICKI refined this calculation by taking into consideration the proper field [5].

For the central collision calculations of similar accuracy have not yet been carried out. The interest of the central motion lies in the fact that the particles move at varying distances from each other with constant energy; it is this motion that was dealt with in detail in papers [2] [3] referred to in the introduction. As for the approximation used by PLEBANSKI and SAWICKI for the investigation of the central motion (the omission of retardation) we may state the following: In the numerator of (5) the retarded velocity of the nucleon generating the field appears, while the denominator contains the instantaneous velocity of the nucleon acted upon by that field. Therefore just in the critical range of interest where v varies rapidly and closely approximates c the reduction in (5) by the terms $\sqrt{1 - v^2/c^2}$ cannot be permitted. Consequently, the conclusion that the particle can reach the velocity of light only at the point $r = 0$ is not compelling. Thus, for the investigation of the central motion at small distances it seems to be desirable to take exact account of the retardation. The present article deals with this problem.

Employing the exact formula (3) of the potential the total energy of the system cannot take the simple form (5); the energy formula also involves higher time derivatives of the coordinates. Therefore we have to resort to the original covariant equation of motion.

Let us take as coordinate axis the orbit of the two nucleons falling centrally towards each other owing to the attraction of the scalar field. The distance

between the particles and the centre at rest is represented by $x_1(t)$ and $x_2(t)$, respectively. The potential generated by the second particle

$$\varphi_2(x_1, t_1) = -g_2 \frac{\sqrt{1-\dot{x}_2^2(t_2)}}{x_1(t_1)+x_2(t_2)} \tag{6}$$

acts on the first particle. (For simplicity we use a time scale in which $c = 1$.) t_2 is the time retarded to t_1. According to the defining equation

$$x_1(t_1) + x_2(t_2) = t_1 - t_2 . \tag{7}$$

t_2 depends both on x_1 and t_1. From (7) we get* :

$$\frac{\partial t_2}{\partial t_1} = \frac{1}{1+\underline{\dot{x}}_2}, \quad \frac{\partial t_2}{\partial x_1} = -\frac{1}{1+\underline{\dot{x}}_2}, \quad \frac{dt_2}{dt_1} = \frac{1-\underline{\dot{x}}_1}{1+\underline{\dot{x}}_2} . \tag{8}$$

(x_i is to be taken always in time t_i. The sign $\cdot$ refers to the differentiation with respect to the corresponding argument.)

Introducing the dimensionless quantity $\Phi = -\frac{g\varphi_2}{mc^2}$ the covariant equation of motion of the particle 1 [3]

$$\frac{d}{d\tau}\left(M\frac{dx_i}{d\tau}\right) = -g\,\partial_i\varphi$$

takes the form :

$$\frac{d}{dt_1}\left(\frac{1-\Phi}{\sqrt{1-\dot{x}_1^2}}\dot{x}_1\right) = \frac{\partial\Phi}{\partial x_1}\sqrt{1-\dot{x}_1^2} .$$

After differentiating we get :

$$\ddot{x}_1 = \frac{1}{1-\Phi}\left[\frac{\partial\Phi}{\partial x_1}(1-\dot{x}_1^2)^2 + \frac{d\Phi}{dt_1}\dot{x}_1(1-\dot{x}_1^2)\right]. \tag{9}$$

Let the unity of distance equal the double classical nucleon radius g_1g_2/mc^2, thus

$$\Phi = \frac{\sqrt{1-\dot{x}_1^2}}{x_1+x_2} .$$

* The meaning of the underlining will be explained later.

Substituting this and the equations (8) into (9), we get for the equation of motion

$$\ddot{x}_1 = -\frac{1-\dot{x}_1^2}{1-\frac{\sqrt{1-\dot{x}_2^2}}{x_1+x_2}}\left[\frac{1}{(x_1+x_2)^2}\frac{(1+\dot{x}_1\dot{x}_2)\sqrt{1-\dot{x}_2^2}}{1+\dot{x}_2} - \right. \tag{10}$$

$$\left. - \frac{1}{(x_1+x_2)}\frac{\dot{x}_2\ddot{x}_2(1-\dot{x}_1)}{(1+\dot{x}_2)\sqrt{1-\dot{x}_2^2}}\right].$$

(10) determines the motion of particle 1 if the motion of the source is described by the arbitrary function $x_2(t)$.

Let us now consider three special cases:

1. If the mass of particle 2 is very large compared to that of particle 1, x_2, $\dot{x}_2$, $\ddot{x}_2$ may remain zero for a long time. In this case we reobtain the equations of motion of the static-field approximation [3].

2. If the masses of particles 1 and 2 are equal, we get by neglecting the retardation: $x_2 = x_1$ and $\frac{\partial t_2}{\partial t_1} = \frac{dt_2}{dt_1} = 1$, $\frac{\partial t_2}{\partial x_1} = 0$; i.e. in (8) and consequently in (10) the underlined terms may be omitted. Thus, we get an equation which is equivalent to the equation (5) used in [4]. However, as one can see, it is not permissible to neglect $\dot{x}_2$ as compared to 1 and 1 as compared to $\dot{x}_1$.

3. If the masses of particles 1 and 2 are equal, $x_1(t) = x_2(t)$, thus the equation defining the retarded time becomes:

$$x(t) + x(t') = t - t' \ . \tag{11}$$

Thus, the equation of motion involving the retardation is:

$$\ddot{x}(t) = -\frac{1-\dot{x}(t)^2}{1-\frac{\sqrt{1-\dot{x}(t')^2}}{x(t)+x(t')}}\left\{\frac{1}{[x(t)+x(t')]^2}\frac{[1+\dot{x}(t)\dot{x}(t')]\sqrt{1-\dot{x}(t')^2}}{1+\dot{x}(t')} - \right. \tag{12}$$

$$\left. - \frac{1}{x(t)+x(t')}\frac{\dot{x}(t')\ddot{x}(t')[1-\dot{x}(t)]}{[1+\dot{x}(t')]\sqrt{1-\dot{x}(t')^2}}\right\}.$$

(If one of the particles is strongly bound in a nucleus an intermediate case between those described in 1. and 3. will be realized.)

The analytical integration of equation (12) describing the central collision of two free particles of equal masses together with the subsidiary condition (11) does not seem to be possible. As the discussion of equation (12), owing to its complicated form, does not give detailed information on the course of the

Table I

t	t'	$x(t)$	$\dot{x}(t)$	$\ddot{x}(t)$	$\frac{M}{m}$
0	<0	3	0	— 0,033	0,83
0,5	<0	2,996	— 0,017	— 0,033	
1,0	<0	2,983	— 0,033	— 0,033	0,83
1,5	<0	2,962	— 0,050	— 0,034	
2,0	<0	2,933	— 0,066	— 0,034	0,83
2,5	<0	2,895	— 0,083	— 0,034	
3,0	<0	2,849	— 0,101	— 0,035	0,83
3,5	<0	2,794	— 0,118	— 0,035	
4,0	<0	2,731	— 0,136	— 0,036	0,83
4,5	<0	2,658	— 0,154	— 0,037	
5,0	<0	2,576	— 0,172	— 0,038	0,82
5,5	0,015	2,485	— 0,192	— 0,039	
6,0	0,622	2,384	— 0,211	— 0,041	0,82
6,5	1,253	2,274	— 0,232	— 0,044	
7,0	1,910	2,152	— 0,254	— 0,048	0,80
7,5	2,593	2,019	— 0,278	— 0,053	
8,0	3,311	1,874	— 0,304	— 0,059	0,79
8,5	4,063	1,715	— 0,033	— 0,068	
9,0	4,859	1,540	— 0,367	— 0,080	0,76
9,5	5,710	1,347	— 0,406	— 0,099	
10,0	6,625	1,131	— 0,455	— 0,131	0,71
10,5	7,630	0,888	— 0,518	— 0,192	
10,625	7,900	0,821	— 0,542	— 0,216	
10,75	8,181	0,752	— 0,568	— 0,246	0,67
10,875	8,472	0,679	— 0,599	— 0,284	
11,0	8,781	0,602	— 0,633	— 0,339	0,58
11,1	9,037	0,537	— 0,666	— 0,395	
11,2	9,312	0,469	— 0,704	— 0,475	0,51
11,3	9,600	0,396	— 0,748	— 0,588	
11,4	9,912	0,319	— 0,802	— 0,765	0,40
11,5	10,260	0,235	— 0,870	— 1,075	
11,52	10,333	0,217	— 0,890	— 1,123	0,27
11,54	10,408	0,199	— 0,911	— 1,162	
11,56	10,482	0,181	— 0,931	— 1,183	0,20
11,58	10,565	0,162	— 0,952	— 1,206	0,17
11,60	10,648	0,143	— 0,971	— 1,179	0,12
11,62	10,737	0,123	— 0,987	— 1,155	0,07
11,63	10,784	0,114	— 0,994	— 1,023	0,03
11,64	10,832	0,104	— 0,998	>0	<0

motion, we have to approach the problem by numerical integration. As initial condition the following special data are chosen

$$x(t) = 3\,, \qquad \dot{x}(t) = 0\,, \qquad \text{if} \qquad t \leq 0\,.$$

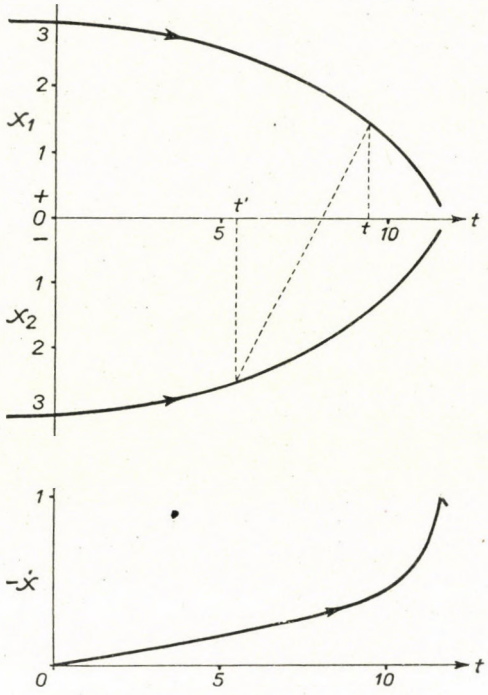


Fig. 2. Central fall of two particles

This means that the two particles of equal masses are fixed at a distance corresponding to 12 classical nucleon radii. The particles are dropped without any initial velocity at $t = 0$. We discuss their central fall. (The initial distance is of the order of the diameter of the deuteron, i.e. it is in the non-relativistic region.) Earlier investigations [3] suggest that the motion in the extreme relativistic region and above all the appearance of repulsion are not sensitive to the arbitrarily chosen initial conditions.

The numerical calculation has been carried out by a generalized form of the Runge-Kutta method [6]. To calculate the acceleration from (12) the retarded values of some of the quantities are needed; this, however, does not involve fundamental difficulties, as in the numerical calculation starting from $t = 0$ for the determination of $x(t)$ the former value $x(t')$ is already known.

The retarded time has been determined on the basis of (11) both graphically and numerically, according to the desired accuracy. The size of the

successive steps is indicated in the table below, where the results of our calculations are also included.

The space-time course of the central collision is represented in Figs. 2a and 2b. The relativistic region, in which we are especially interested, is shown in Figs. 3a, b, c. From these Figures the following conclusions can be drawn basing ourselves on the physical considerations set forth in [3].

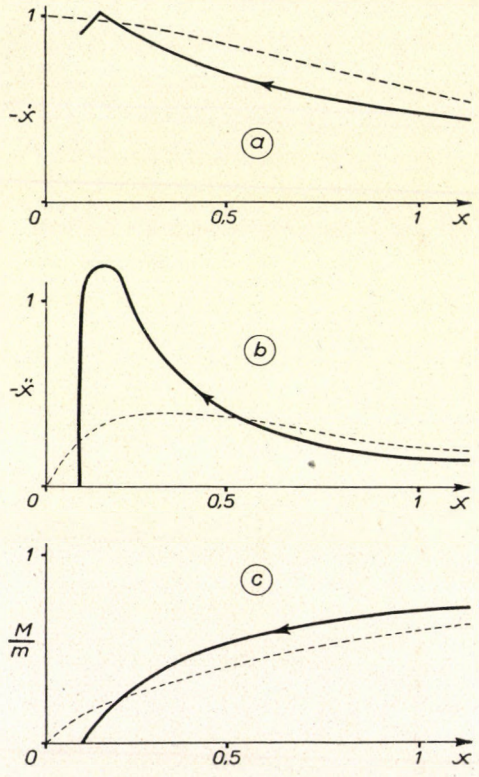


Fig. 3. Motion n the relativistic region

The two particles start to fall towards each other in an accelerated motion. The absolute value of the acceleration increases monotonously up to the point $x = 0{,}17$. This point is already inside the "repulsion range" of the static approximation. Then follows a rapid decrease in the acceleration (Fig. 3b). At the point with the coordinates $x = 0{,}11$ (which corresponds to 0,44 classical nuclear radii [a value of the order of magnitude 10^{-14} cm]) the potential acting on the particle reaches the critical value given in (1). At this moment the rest mass of the particles becomes zero (Fig. 3c), their velocity equals the velocity of light (Fig. 3a) and the acceleration vanishes (Fig. 3b). The particles enter the range of "relativistic repulsion" with inertial motion. There the acceleration

becomes positive, the rest mass becomes negative and the velocity of the fall decreases. The numerical calculation cannot be carried on beyond this singularity of the differential equation ; in this region our deduction may be based on the physical considerations set forth in [3].

In the Figures the results obtained by PLEBANSKI and SAWICKI [4] for the central motion are also shown; the dashed lines correspond to eq. (5). As one can see these represent the motion much better than the static field approximation, according to which the particle ought to return at the point $x = \frac{1}{2}$. Sufficient information on the course of the motion within very small distances cannot be obtained from these curves either.

The special example treated here shows that the "relativistic repulsion" arising in the scalar field owing to dynamical (and not field theoretical) reasons cannot be attributed to the static field approximation only. Owing to the modification of the field of the moving particle the repulsive range decreases to about its fourth or fifth part, which can be regarded — though not quite correctly — as the "Lorentz contraction" of the repulsive sphere. Of course the critical potential value given by eq. (1) can be reached still more quickly if the mass of the particle generating the field is larger than the mass of the other particle or if one of the particles is bound to a certain extent.

From our considerations we may draw the following qualitative conclusions : When two particles collide in a scalar field at very small distances the critical point given in (1) is reached, the rest mass becomes negative, giving rise to relativistic repulsion.

Our thanks are due to Mr. J. PLEBANSKI and Mr. W. SAWICKI for communicating us their results prior to publication.

REFERENCES

1. P. E. KUNIN, J. M. TAXAR, Latvijas PSR. Zinatnu Acad. Vestis, No. 11, 52, 1951.
2. J. WERLE, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III. **1**, 1281, 1953.
3. G. MARX, G. SZAMOSI, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III. **2**, 475, 1954.
4. J. PLEBANSKI, W. SAWICKI, Acta Phys. Polon., **14**, 455, 1956.
5. W. SAWICKI, Acta Phys. Hung., **4**, 381, 1956.
6. J. B. SCARBOROUGH, Numerical Mathemathical Analysis p. 273, The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1930.

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ПРОБЛЕМА ДВУХ ТЕЛ В КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ МЕЗОННОГО ПОЛЯ

Г. МАРКС и М. А. ЦИГЛЕР

Резюме

Рассматривается классическое движение двух частиц с одинаковой массой в скалярном мезонном поле. Решение релятивистского уравнения движения, принимающего во внимание и запаздывающий потенциал, получено численным интегрированием. На малых расстояниях абсолютное значение мезонного потенциала достигает значения энергии покоя частицы mc^2, следовательно ускорение двух взаимно притягивающихся частиц превращается в нуль на этом расстоянии, и меняет знак на обратный внутри этой области : наступает явление „релятивистского отталкивания".

DIE EMPFINDLICHKEITSUNTERSUCHUNG DER AGFA K2 KERNSPUREMULSIONEN MIT DEM ISOTOP J^{131}

Von

E. Bujdosó und L. Medveczky

INSTITUT FÜR ATOMKERNFORSCHUNG DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, DEBRECEN

(Vorgelegt von A. Szalay. — Eingegangen: 23. VI. 1956)

Aus den Messungen der Spurlänge und Korndichte der β-Teilchen, die von dem verwandten künstlich-radioaktiven Isotop emittiert wurden, ergab sich, dass die Empfindlichkeitsgrenze der untersuchten Emulsionen zwischen 80—90 keV liegt. Die hochempfindlichen Körner bilden etwa 2—4 Prozent der gesamten Kornzahl.

Die Empfindlichkeit der Kernspuremulsionen kann durch den spezifischen Energieverlust angegeben werden, bei welchem die Spur des in der Emulsion sich fortbewegenden Teilchens von den Körnern des Schleiers noch unterscheidbar ist. Dieser Wert hängt von der Art der Teilchen und deren Energie ab, daher bestimmt dE/dx die Empfindlichkeitsgrenze der Emulsion, d. h. die Energie, bei welch grösseren die Emulsion schon unempfindlich ist. Für Empfindlichkeitsuntersuchungen eignet sich am besten die Bestimmung jener maximalen Elektronenenergie, welche die Emulsion noch registrieren kann.

K. Lanius [1] untersuchte die Empfindlichkeit der Agfa K2 Emulsionen mit Elektronen verschiedener Energien aus einem Elektronenmikroskop und durch Imprägnieren mit einer Thoriumnitratlösung. Bei dem letzteren Verfahren wurde die Energie jener Elektronenspuren gemessen, die sich aus den β-strahlenden Atomen der Thoriumzerfallsreihe ausscheiden und durch die Emulsion registrierbar sind. Die Thoriumnitratlösung wirkt — wie bekannt — wegen ihres ziemlich saueren p_H unsensibilisierend auf die Emulsionen und beschleunigt auch das Abklingen des latenten Bildes (Fading). Aus diesem Grunde fanden wir es nicht überflüssig, die Empfindlichkeitsgrenze der Agfa K2 Emulsionen auch mit Hilfe des Isotopes J^{131} zu bestimmen. Wir erhielten das Präparat, welches das aktive Jod in Form des Kaliumjodids trägerfrei enthielt, aus der Sowjetunion. Die maximale Energie seiner β-Strahlen beträgt 250 keV (14%) und 605 keV (86%). Um die 100 μ dicken Agfa K2 Platten zu imprägnieren, tropften wir pro Quadratzentimeter eine 0,08 ml-ige J^{131}-Lösung von ungefähr 10^{-4} μC/ml Konzentration ($p_H = 5$) und trockneten sie im kalten Luftstrom. Die Emulsionen wurden nach 10 Tagen entwickelt. Während dieser Zeit ist das Abklingen des latenten Bildes vernachlässigbar [1]. Wir entwickelten die Platten mit einem Temperaturentwicklungsverfahren [Sättigung mit kaltem Entwickler bei 5° C, Entwicklung

mit einem »hot plate« Verfahren bei 27° C, 15 Minuten lang]. Die Zusammenstellung des Entwicklers war :

Amidol	5 g
Natriumsulfit (wasserfrei)	12 g
destilliertes Wasser	1000 ml.

Zur Entwicklung der Agfa K2 Platten fanden wir diesen Entwickler und diesen Prozess am besten geeignet. Wir bestimmten die Spuren mit einem Leitz Ortholux II Mikroskop mit 1100-facher Vergrösserung ; ein Okularskalenteil entsprach 1,21 μ. Die Elektronenspuren laufen im Zickzack, deshalb wurden

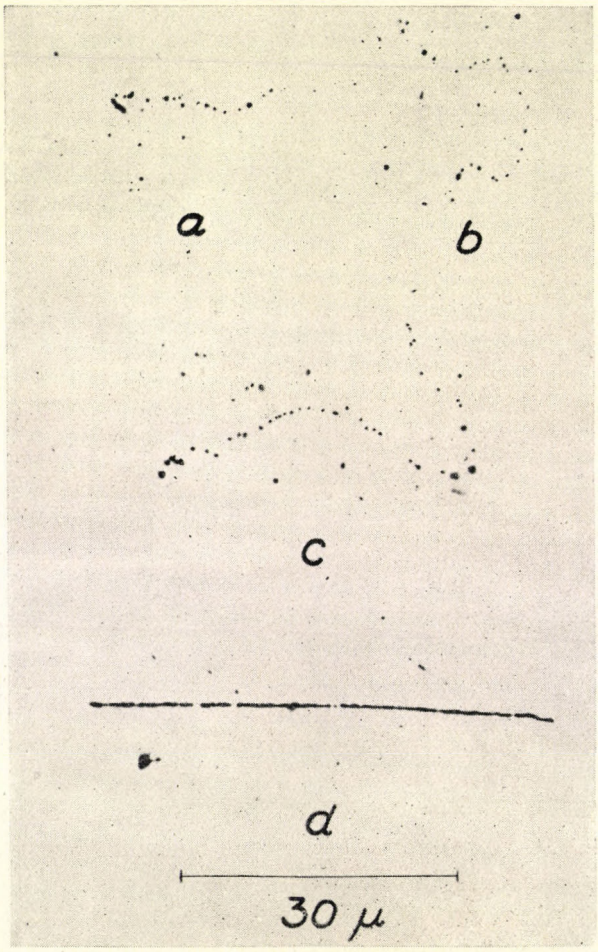


Fig. 1. Von *a* bis *c* : Elektronenspuren von verschiedener Energie in der Emulsion Agfa K2. *a:* 65 keV. *b:* 85 keV. *c:* 105 keV. Die längste unter den beobachteten Spuren. (Überentwickelte Emulsion). *d:* Eine α-Spur in der Platte, inder *a* und *b* Spuren beobachtet wurden. Aus ihrem Gekörn kann man auf das Mass der Entwicklung schliessen.

Tabelle I

Spurlänge im Okularskalenteil	3—6	6—9	9—12	12—15	15—18	18—21	21—24	24—27	27—30	30—33	33—36
Elektronenenergie des Klassenmittels (keV)	23	36	45	53	60	67	73	80	84	89	94
Beobachtete Kornzahl	11	13	12	13	14	20	16	16	16	22	16
	9	9	12	13	13	15	21	20	27	25	28
	8	10	13	14	15	22	20	18	21	27	30
	8	11	9	16	16	18	16	22	23	24	22
	8	12	14	14	15	21	20	26	26	24	19
	9	9	12	15	21			22	26		
	7	10	10	14	15				22		
	10	11	14	16	17				26		
		11		19	22				25		
		8		16					22		
				17					25		
				17					27		
				13					21		
				14					26		
				14							
				15							
				17							
				12							
Durchschnittliche Kornzahl	8,7	10,4	12,0	14,9	16,4	19,2	18,6	20,6	23,7	24,4	23,0
Durchschnittliche Korndichte (Kornzahl/μ)	1,59	1,14	0,94	0,91	0,82	0,81	0,68	0,66	0,68	0,64	0,55

nur solche gemessen, die sich ziemlich parallel zu der Fokalebene bewegten, sodass die Korrektur mit dem Schrumpfungsfaktor überflüssig wurde. Wir wählten mit besonderer Sorgfalt diejenigen Spuren aus, bei welchen mit Bestimmtheit zu entscheiden war, dass sie nicht von der zufälligen Verknüpfung mehrerer Spuren stammten. Unser Entwicklungsprozess ergibt einen niedrigen Grundschleier, so dass das Kornzählen mit einer ziemlich grossen Genauigkeit durchgeführt werden konnte (Fig. 1). Wir zählten die Körner von 91 verschieden langen Spuren. Die Tabelle 1 zeigt das Ergebnis der Kornzählung. Mit der zunehmenden Länge steigert sich auch die Fluktuation der Kornzahl. Wir bestimmten die Elektronenenergie mit Hilfe der Energie-Reichweite-Beziehung von R. H. Herz [2]. Die Kurve *a* in der Fig. 2 gibt die Veränderung der durchschnittlichen Korndichte als Funktion der Energie der Elektronen.

Von 70 bis 90 keV zeigt sie einen konstanten Wert und über 90 keV vermindert sie sich rasch. Die Korndichte kann durch die Entwicklungszeit und Entwicklungstemperatur beträchtlich beeinflusst werden ; es wurden deshalb Versuche angestellt, um den Einfluss einer längeren Entwicklungszeit auf die Korndichte zu bestimmen. Bei einer 20 Minuten langen Entwicklungszeit — welche sich schon wegen des starken Grundschleiers nicht sehr eignet — zeigte die Korndichte-Elektronenenergiekurve von 63 Spuren ein ähnliches Verhalten (Fig. 2, Kurve *b*) und lag natürlich über der Kurve *a*. Der grosse

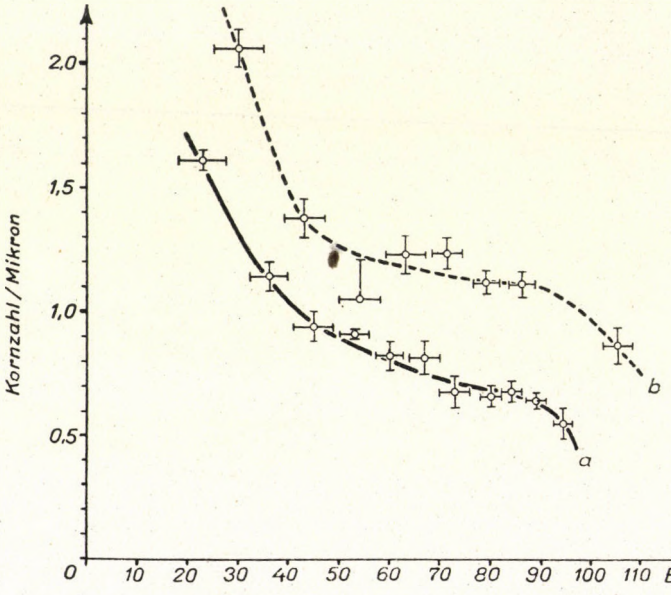


Fig. 2. Veränderung der durchschnittlichen Korndichte in den Elektronenspuren von verschiedener Energie
a Kurve in einer optimal entwickelten,
b Kurve in einer überentwickelten Emulsion

Grundschleier machte die Kornzählung sehr unsicher und macht die grosse Streuung der Punkte verständlich. Das Zählen verrichtete ein anderer Beobachter mit einem Zeiss LgOG Mikroskop.

Ein grosser Teil der Emulsionskörner hat fast dieselbe Empfindlichkeit, ein Bruchteil der Körner ist aber empfindlicher als der Durchschnitt. Wenn ein geladenes Teilchen sich mit einer solchen Geschwindigkeit bewegt, dass es in den Körnern mit durchschnittlicher Empfindlichkeit keinen entwickelbaren Keim zustande bringen kann, so zeigen nur die hochempfindlichen Körner diesen Abschnitt seiner Spur — mit einer fast gleichmässigen Dichte — an. Der Grund der gleichen Kornweite ist in der gleichmässigen Verteilung

der empfindlicheren Körner zu suchen. In Fig. 3 stellen wir den Durchschnitt der totalen Kornzahl als Funktion seiner Reichweite dar. Die Richtungsänderung der Geraden (bei 35 μ) zeigt die Grenze, bei der die hochempfindlichen Körner die Rolle der Spurformation übernehmen. Ihre Zahl ist viel kleiner, daher vermehren sie nur in kleinem Masse die Kornzahl der Spur. Das Verhältnis von hochempfindlichen Körnern zu denen durchschnittlicher Empfindlichkeit kann roh durch folgende Überlegung abgeschätzt werden. In der

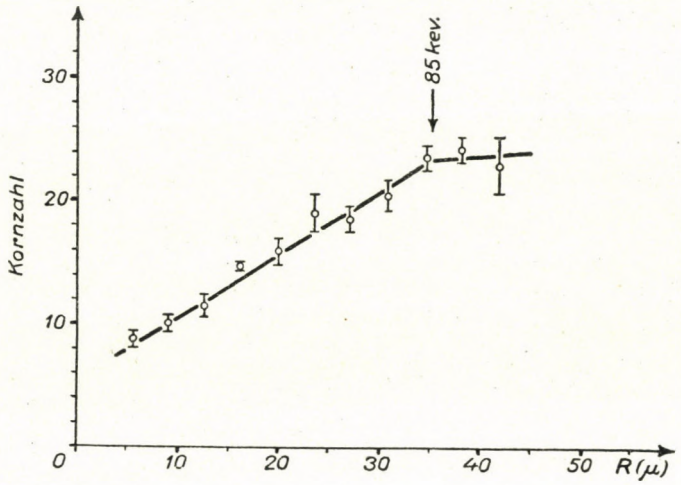


Fig. 3. Die gesamte Kornzahl der Spuren als Funktion der Reichweite der Elektronen, in optimal entwickelter Emulsion

unentwickelten Emulsion können wir die Kornzahl (g) in einem 100 μ langen Linienstück nach JDANOFF [3] folgendermassen angeben:

$$g = 150 \frac{C}{d\varrho},$$

wo ϱ die Dicke, C die Konzentration des Silberbromids, d der Durchmesser der Körner ist. Der Korndurchmesser der Agfa K2 Emulsion ist zwischen 0,05—0,2 μ, die Mehrzahl der Körner ist 0,12 μ [4]. Mit diesen Werten erhalten wir $g = 600$ Körner/100 μ. In Fig. 3 ist die Kornzahlsteigerung in der Spur zwischen 35—45 μ ungefähr 1—2 Körner, deshalb kann man annehmen, dass die hochempfindlichen Körner etwa 2—4 Prozent der gesamten Kornzahl bilden, unter der Bedingung, dass alle exponierten hochempfindlichen Körner entwickelt sind. Die Empfindlichkeit der durchschnittlichen Körner ist ungefähr 85 keV Elektronenenergie.

Die Empfindlichkeit der Emulsion ist durch jenen Elektronenenergiewert bestimmt, den die Platte noch mit voller Sicherheit registrieren kann. Über 90 keV ist dies wegen der Fluktuation der Kornzahl und der grossen Abnahme der durchschnittlichen Korndichte nicht mehr gesichert. Auf Grund der Figuren 2 und 3 sowie unserer oben dargelegten Überlegungen fanden wir für die Elektronenempfindlichkeit der Agfa K2 Kernspuremulsion 80—90 keV Energie.

Herrn Professor A. SZALAY danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit, Herrn A. POLSTER für das Durchlesen des Manuskripts, Frau E. MEDVECZKY für ihre Mitwirkung bei den mühsamen Messungen und Herrn Cs. UJHELYI für die Verfertigung des Präparates.

LITERATUR

1. K. LANIUS, Zs. f. wiss. Phot., **48**, 243, 1953.
2. R. H. HERZ, Phys. Rev., **75**, 478, 1949.
3. A. JDANOFF, J. Phys. Rad., **6**, 233, 1935.
4. Privatmitteilung der VEB Agfa Wolfen Filmfabrik.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ АГФА К2 С ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПА J^{131}

Э. Буйдошо и Л. Медвецки

Резюме

Насыщалась эмульсия Агфа К—2 изотопом J^{131} и измерялись длина и (почернение) густота (зерен) электронных следов, наблюдаемых в эмульсии. Средняя густота зерен следов показана на рисунке 2. На рисунке 3. видно общее число зерен, существующих в следах электронов. Отклонение прямой у 35 μ (85 кэв) объясняется тем, что именно здесь находится предел чувствительности зерен со средней чувствительностью. В случае энергий больших 85 кэв траектории отмечаются только зернами высокой чувствительности. На основе этого, зерна высокой чувствительности составляют 2—4% от общего числа зерен. На основе результатов измерения, показанных на рисунках 2 и 3, электронная чувствительность ядерно-физических эмульсий Агфа К2 является 80—90 кэв.

К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Т. ШИКЛОШ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА МГУ, МОСКВА – ЦНИИФ ВЕНГЕРСКОЙ АН, БУДАПЕШТ

(Представлено Л. Яношши. — Поступило 27 июня 1956 г.)

Автором дается квантово-механическая теория температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферромагнитных полупроводников в области низких температур. В основу расчетов взято предположение о существовании магнитных подрешеток, подтвержденное экспериментально нейтронографическими исследованиями. В расчете применен метод вторичного квантования в форме, разработанной Н. Н. Боголюбовым и С. В. Тябликовым. Определены основное состояние и энергетический спектр системы электронов в ферритах. Показано, что температурная зависимость спонтанной намагниченности ферритов подчиняется в области низких температур закону того же типа, как в случае ферромагнитных металлов и бинарных сплавов, именно закону $T^{3/2}$.

1. Введение

В последние годы проведены широкие экспериментальные исследования магнитных и электрических свойств ферритов, их технических характеристик и кристаллической структуры. Однако, теория их электрических и магнитных свойств недостаточно разработана, в частности, не разработана квантовая теория зависимости магнитных свойств ферритов от температуры.

Квази-классическая теория ферритов была создана Неелем [1]. Экспериментальные данные, полученные нейтронографическим путем [2], подтверждают его гипотезу о существовании в ферритах двух магнитных подрешеток.

Первые работы по квантовой теории спонтанной намагниченности ферромагнитных полупроводников [3] не учитывали специальные свойства ферритов: наличие подрешеток, антиферромагнитную связь между подрешетками, косвенный характер обменной связи между магнито-активными ионами.

На основе гипотезы о существовании магнитных подрешеток К. Б. Власов и В. Х. Ишмухаметов [4] рассчитывали температурную зависимость спонтанной намагниченности ферритов в области высоких температур, методом Френкеля и Гайзенберга. В области низких температур температурную зависимость самопроизвольной намагниченности рас-

считывали Х. Каплан [5] и С. В. Вонсовский, Ю. М. Сеидов [6]. Однако, анализ двух последних работ показал, что для получения температурной зависимости спонтанной намагниченности необходимо применять более строгий метод расчета. В настоящей работе приводится квантово-механический расчет температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов в области низких температур (см. еще [7]).*

На основе нейтронографических исследований можно судить о направлении магнитных моментов в подрешетках ферритов различных типов. Структуру ферритов в зависимости от количества сорта магнито-активных ионов и ориентации их спиновых магнитных моментов можно представить либо в виде совокупности двух неэквивалентных (в магнитном отношении), либо в виде совокупности трех неэквивалентных подрешеток, причем последнее, в частных случаях, может переходить в совокупность трех эквивалентных подрешеток. В настоящей работе рассматривались оба эти возможные модели ферритов.

В первой модели кристаллическая решетка феррита представляется как совокупность двух противоположно намагниченных при нуле температуры неэквивалентных подрешеток. Такое приближенное представление может быть использовано для простых ферритов со структурой обращенной шпинели в случае, когда магнитоактивные ионы обладают сходной электронной конфигурацией, например, для магнетита, ферритов кобальта и никеля. Во второй модели кристаллическая решетка феррита представляется в общем случае в виде совокупности трех неэквивалентных подрешеток. Намагниченность одной из подрешеток ориентирована антипараллельно намагниченностям двух других подрешеток. Такое представление возможно для смешанных ферритов, содержащих магнито-активные ионы трех типов и для марганцевого феррита с обращенной структурой шпинели : $(Fe^{III})O\,(Mn\,Fe^{III})\,O_3$.

Предполагали, что обменные интегралы между теми ионами, спины которых при $T = 0^0K$ направлены параллельно друг к другу, положительны, а интегралы обмена между ионами с антипараллельными спинами отрицательны. Такое предположение требуется для правильного определения наинизшего энергетического уровня системы электронов. Таким образом, наша модель ферритов является смешанной моделью ферромагнетика и антиферромагнетика. Возможно, однако, предполагать, что все

* В работе [6] предположено, что число магнитоактивных ионов в подрешетках одинаковое, но магнитные моменты узлов подрешеток различны. В настоящее время С. В. Тябликов закончил расчет намагниченности ферритов в зависимости от температуры и от внешнего магнитного поля, предполагая, что магнитные моменты узлов различных подрешеток равны, но подрешетки неэквивалентны, и он проводит расчет намагниченности ферритов для случая, когда и число узлов и их магнитные моменты в различных подрешетках разные.

Автор пользуется случаем выразить свою глубокую благодарность за личное сообщение и ценные советы С. В. Тябликову.

обменные интегралы отрицательны, но в этом случае необходимо, чтобы модуль интегралов обмена между ионамы, спины которых направлены антипараллельно друг к другу, был гораздо больше, чем модуль остальных обменных интегралов.

При расчете предполагалось, что у каждого иона находится лишь один электрон, принимающий активное участие в ферромагнетизме.

Для решения задачи применялся метод вторичного квантования в форме, разработанной Н. Н. Боголюбовым и С. В. Тябликовым [8]. Этот метод был уже раньше применен в теории ферромагнетизма и антиферромагнетизма Н. Н. Боголюбовым и С. В. Тябликовым [8], и для вычисления температурной зависимости спонтанной намагниченности ферромагнитных металлов со многими электронами на атом и бинарных металлических сплавов Е. И. Кондорским и А. С. Паховым [9].

При обмене, имеющем косвенный характер, как в ферритах, гамильтониан системы можно представить в той же форме, что и в случае прямого обменного взаимодействия, если ввести, так называемые интегралы косвенного обмена, именно в форме:

$$\hat{H} = G_0 - \frac{1}{2} \sum_{(f_1 f_2 \alpha)} I(f_1 f_2) \hat{S}^{\alpha}_{f_1} \hat{S}^{\alpha}_{f_2}, \tag{1}$$

где G_0 — постоянная, $S^{\alpha}_{f_1}$ — проекция оператора спина электрона, находящегося в узле f_1, или же выражая $\hat{S}^{\alpha}_{f}$ через операторы вторичного квантования фермиевского типа $\hat{a}_{f\nu}$, гамильтониан можем записать в виде:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{H}} = & \sum_{(f_1 \nu_1 \nu_2')} A(f_1 \nu_1 \nu_1') \hat{a}^{+}_{f_1 \nu_1} \hat{a}_{f_1 \nu_1'} + \\ & + \sum_{(f_1 f_2 \nu_1 \nu_2 \nu_1' \nu_2')} B(f_1 f_2 \nu_1 \nu_2 \nu_1' \nu_2') \hat{a}^{+}_{f_1 \nu_1} \hat{a}^{+}_{f_2 \nu_2} \hat{a}_{f_2' \nu_2'} \hat{a}_{f_1' \nu_1'}, \end{aligned} \tag{2}$$

где $\nu = \pm \frac{1}{2}$ определяет спиновое состояние электрона, $A(f_1 \nu_1 \nu_1')$ и $B(f_1 f_2 \nu_1 \nu_2 \nu_1' \nu_2')$ — коэффициенты, выражающиеся через интегралы косвенного обмена между узлами f_1 и f_2.

В дальнейших расчетах мы всегда будем исходить из этого гамильтониана.

2. Первая модель феррита

На основе первой модели мы рассмотрели феррит, кристаллическую решетку которого можно представить как совокупность двух противоположно намагниченных при абсолютном нуле температуры неэквивалентных

подрешеток A и B. Пусть в узлах подрешетки A, которые будем обозначать индексами r, расположено $\frac{N}{3}$ магнитно-активных ионов, со спинами, ориентированными вправо, а в узлах подрешетки B, обозначаемых индексами l расположены $\frac{2N}{3}$ ионов со спинами, ориентированными влево.

Исходя из указанного гамильтониана было определено основное состояние системы электронов, которое можно записать в форме:

$$E_0 = \widetilde{G}_0 - \frac{1}{2}\sum_{\substack{r\,r'\\(r\neq r')}} I(r\,r') - \frac{1}{2}\sum_{\substack{l\,l'\\(l\neq l')}} I(l\,l') + \sum_{(r,\,l)} I(r\,l) \tag{3}$$

и которое действительно минимальное при вышеуказанных предположениях о знаке обменных интегралов.

Для вычисления температурной зависимости спонтанной намагниченности в области низких температур необходимо вычислить энергию слабовозбужденных состояний. Слабовозбужденные энергетические состояния системы электронов в кристалле определялись методом приближенного вторичного квантования, применение которого приводит гамильтониан (2) к форме квадратичной относительно операторов вторичного квантования бозевского типа $\hat{b}_f$:

$$\begin{aligned}\hat{\widetilde{H}} = E_0 &+ \sum_{(r)}\Big\{\sum_{(r')} I(r\,r') - \sum_{(l)} I(r\,l)\Big\}\hat{b}_r^+\hat{b}_r + \\ &+ \sum_{(l)}\Big\{\sum_{(l')} I(l\,l') - \sum_{(r)} I(r\,l)\Big\}\hat{b}_l^+\hat{b}_l - \\ &- \sum_{(r,\,l)} I(r\,l)\left[\hat{b}_r^+\hat{b}_l^+ + \hat{b}_r\hat{b}_l\right] - \\ &- \sum_{\substack{r\,r'\\(r\neq r')}} I(r\,r')\,\hat{b}_r^+\hat{b}_{r'} - \sum_{\substack{l\,l'\\(l\neq l')}} I(l\,l')\,\hat{b}_l^+\hat{b}_{l'}\,.\end{aligned} \tag{4}$$

Диагонализацию этого гамильтониана и нахождение, тем самым, его собственных значений E_K можно провести при помощи канонического преобразования:

$$\begin{aligned}\hat{b}_r &= \sum_{(K)}\{u_K(r)\,\hat{\xi}_K + v_K^*(r)\,\hat{\xi}_K^+\};\ \hat{b}_r^+ = \sum_{(K)}\{u_K^*(r)\,\hat{\xi}_K^+ + v_K(r)\hat{\xi}_K\},\\ \hat{b}_l &= \sum_{(K)}\{u_K(l)\,\hat{\xi}_K + v_K^*(l)\,\hat{\xi}_K^+\};\ \hat{b}_l^+ = \sum_{(K)}\{u_K^*(l)\,\hat{\xi}_K^+ + v_K(l)\,\hat{\xi}_K\},\end{aligned} \tag{5}$$

где $\hat{\xi}_K$ и $\hat{\xi}_K^+$ операторы вторичного квантования бозевского типа, а $u_K(r)$,

$v_K(r)$ и $u_K(l)$, $v_K(l)$ и E_K определяются системой четырех линейных уравнений и условием нормировки. Из указанной системы уравнений можно показать, что каждому индексу K соответствует либо собственное значение $E_K^{(1)}$ и собственные функции $u_K(r)$; $v_K(l)$; $u_K(l) = v_K(r) \equiv 0$ либо $E_K^{(2)}$ и собственные функции $u_K(l)$; $v_K(r)$; $u_K(r) = v_K(l) \equiv 0$. При этом гамильтониан (4) преобразуется к диагональному виду:

$$\hat{\tilde{H}} = E_0 - \Delta E_0 + \sum_{(K)} E_K^{(1)} \hat{N}_K^{(1)} + \sum_{(K)} E_K^{(2)} \hat{N}_K^{(2)}, \tag{6}$$

$$\Delta E_0 = \sum_{(K)} \Big\{ \sum_{(r)} E_K^{(2)} |\, v_K(r) \,|^2 + \sum_{(l)} E_K^{1)} |\, v_K(l) \,|^2 \Big\}, \tag{7}$$

где ΔE_0 — поправка во втором приближении к энергии основного состояния. Из условия применимости метода следует, что эта величина должна быть малой по сравнению с главным членом. В формуле температурной зависимости самопроизвольной намагниченности этот член дает постоянную, не зависящую от температуры. Из указанной линейной системы уравнений определялись собственные значения $E_K^{(1)}$ и $E_K^{(2)}$, для которых мы получили следующие выражения:

$$\begin{aligned} E_K^{(1)} &= \frac{1}{2} \{ A_K - D_K + \sqrt{(A_K + D_K)^2 - 4 B_K C_K} \}, \\ E_K^{(2)} &= \frac{1}{2} \{ D_K - A_K + \sqrt{(A_K + D_K)^2 - 4 B_K C_K} \}, \end{aligned} \tag{8}$$

где

$$\begin{aligned} A_K &= \sum_{(r')} I(r\,r') \left[1 - e^{-iK(r'-r)}\right] - \sum_{(l)} I(r\,l), \\ D_K &= \sum_{(l)} I(l\,l') \left[1 - e^{-iK(l'-l)}\right] - \sum_{(r)} I(r\,l), \\ B_K &= \sum_{(l)} I(r\,l) \left[1 - e^{-iK(l-r)}\right] - \sum_{(l)} I(r\,l), \\ C_K &= \sum_{(r)} I(r\,l) \left[1 - e^{-iK(r-l)}\right] - \sum_{(r)} I(r\,l). \end{aligned} \tag{9}$$

Используя предположение о малости квазиимпульса K (низкие температуры) и, пользуясь приближением ближайших соседей, можем записать A_K, D_K, B_K, C_K в виде:

$$\begin{aligned} A_K &= a_1^2 I_{rr'} K^2 - \bar{I}_{rl}^{(l)}, \\ D_K &= a_2^2 I_{ll'} K^2 - \bar{I}_{rl}^{(r)}, \\ B_K &= a_3^2 I_{rl}^{(l)} K^2 - I_{rl}^{(l)}, \\ C_K &= a_3^2 I_{rl}^{(r)} K^2 - \bar{I}_{rl}^{(r)}, \end{aligned} \tag{10}$$

где a_1 — расстояние ближайших соседей ионов первого сорта и т. д. (знаки обменных интегралов учтены).

Следует здесь обратить внимание на то, что в случае неэквивалентных подрешеток $\bar{I}_{rl}^{(r)}$ и $\bar{I}_{rl}^{(l)}$ разные величины:

$$\begin{aligned} \bar{I}_{rl}^{(l)} &= \sum_{(l)} I(r\,l) = Z_{rl}^{(l)} I_{rl}, \\ \bar{I}_{rl}^{(r)} &= \sum_{(r)} I(r\,l) = Z_{rl}^{(r)} I_{rl}, \end{aligned} \tag{11}$$

так как из-за неэквивалентности подрешеток координационные числа $Z_{rl}^{(r)}$ и $Z_{rl}^{(l)}$ разные.

В этом приближении $E_K^{(1)}$ и $E_K^{(2)}$ имеет вид:

$$\begin{aligned} E_K^{(1)} &= \varepsilon_0 + a_1^2 \varepsilon_1 K^2, \\ E_K^{(2)} &= a_1^2 \varepsilon_2 K^2, \end{aligned} \tag{12}$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \bar{I}_{rl}^{(l)} - \bar{I}_{rl}^{(r)} > 0, \\ \varepsilon_1 &= \frac{1}{2}(3 I_{rr'} + l_2^2 I_{ll'}) + 2 l_3^2 \frac{\bar{I}_{rl}^{(l)} I_{rl}^{(r)} + \bar{I}_{rl}^{(r)} I_{rl}^{(l)}}{\bar{I}_{rl}^{(l)} - \bar{I}_{rl}^{(r)}}, \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{2}(3 l_2^2 I_{ll'} + I_{rr'}) + 2 l_3^2 \frac{\bar{I}_{rl}^{(l)} I_{rl}^{(r)} + \bar{I}_{rl}^{(r)} I_{rl}^{(l)}}{\bar{I}_{rl}^{(l)} - \bar{I}_{rl}^{(r)}}, \\ l_i &= \frac{a_i}{a_1}. \end{aligned} \tag{13}$$

Учитывая влияние внешнего магнитного поля ($H \to 0$) и проводя расчеты обычным методом, получаем следующую формулу температурной зависимости самопроизвольной намагниченности:

$$M_s(T) = M_0 \left\{ 1 - \frac{1{,}306}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_2} \right)^{3/2} + \frac{0{,}4431}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_1} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right\}. \tag{14}$$

При низких температурах ($T \to 0^\circ K$) $\varepsilon_0 \gg kT$, третий член в фигурой скобке мал по сравнению со вторым (за исключением случая, когда $\varepsilon_1 \ll kT, \varepsilon_2 \ll kT$) и (14) практически приводит к закону $T^{3/2}$:

$$M_s(T) \approx M_0 \{1 - \alpha T^{3/2}\}, \tag{15}$$

где

$$\alpha \sim 10^{-4} - 10^{-6}\ \text{град}^{-1}.$$

3. Вторая модель феррита

Аналогичным методом была рассмотрена вторая, более общая модель ферритов, в которой предполагалось, что кристаллическую решетку феррита можно представить в виде совокупности трех неэквивалентных или же, в частном случае, трех эквивалентных подрешеток.

Энергия основного состояния для этой модели равна:

$$E_0 = \tilde{G}_0 - \frac{1}{2}\sum_{\substack{(rr')\\ r\neq r'}} I(r\,r') - \frac{1}{2}\sum_{\substack{(ll')\\ l\neq l'}} I(l\,l') - \frac{1}{2}\sum_{\substack{(ss')\\ s\neq s'}} I(s\,s') + \\ + \sum_{(r,l)} I(r\,l) + \sum_{(r,s)} I(r\,s) - \sum_{(l,s)} I(l\,s)\,. \tag{16}$$

Гамильтониан, выраженный через операторы вторичного квантования бозевского типа, имеет вид:

$$\hat{\tilde{H}} = E_0 + \sum_{(r)}\Big\{\sum_{(r')} I(r\,r') - \sum_{(l)} I(r\,l) - \sum_{(s)} I(r\,s)\Big\}\,\hat{b}_r^+\,\hat{b}_r + \\ + \sum_{(l)}\Big\{\sum_{(l')} I(l\,l') + \sum_{(s)} I(l\,s) - \sum_{(r)} I(r\,l)\Big\}\,\hat{b}_l^+\,\hat{b}_l + \\ + \sum_{(s)}\Big\{\sum_{(s')} I(s\,s') + \sum_{(l)} I(l\,s) - \sum_{(r)} I(r\,s)\Big\}\,\hat{b}_s^+\,b_s - \\ - \sum_{(rl)} I(r\,l)\,[\hat{b}_r^+\,\hat{b}_l^+ + \hat{b}_r\,\hat{b}_l] - \sum_{(r,s)} I(r\,s)\,[\hat{b}_r^+\,\hat{b}_s^+ + \hat{b}_r\,\hat{b}_s] - \tag{17}$$

$$- \sum_{\substack{(rr')\\ r\neq r'}} I(r\,r')\,\hat{b}_r^+\,\hat{b}_{r'} - \sum_{\substack{(ll')\\ l\neq l'}} I(l\,l')\,\hat{b}_l^+\,\hat{b}_{l'} - \sum_{\substack{(ss')\\ s\neq s'}} I(s\,s')\,\hat{b}_s^+\,\hat{b}_{s'} - 2\sum_{(l,s)} I(l_s)\,\hat{b}_l^+\,\hat{b}_s\,,$$

который быть может приведен к следующему диагональному виду:

$$\hat{\tilde{H}} = E_0 - \Delta E_0 + \sum_{(K)} E_K^{(1)}\,\hat{N}_K^{(1)} + \sum_{(K)} E_K^{(2)}\,\hat{N}_K^{(2)} + \sum_{(K)} E_K^{(3)}\,\hat{N}_K^{(3)} \tag{18}$$

и собственные значения энергии, используя предположение о малости квазиимпульса K, и, пользуясь приближением ближайших соседей, могут быть записаны в виде:

$$E_K^{(1)} = \varepsilon_0^{(1)} + a_1^2\,\varepsilon_1\,K^2\,, \\ E_K^{(2)} = \varepsilon_0^{(2)} + a_1^2\,\varepsilon_2\,K^2\,, \tag{19} \\ E_K^{(3)} = a_1^2\,\varepsilon_3\,K^2\,,$$

где $\varepsilon_0^{(1)}$, $\varepsilon_0^{(2)}$, ε_1, ε_2, ε_3 сложные выражения из интегралов косвенного обмена.

Учитывая влияние внешнего магнитного поля ($H \to 0$) и проводя расчеты обычным методом, мы получили следующую формулу температурной зависимости самопроизвольной намагниченности:

$$M_s(T) = M_0 \left\{ 1 - \frac{1{,}306}{4\pi^2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_3}\right)^{3/2} - \frac{0{,}4431}{4\pi^2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_0^{(2)}}{kT}} + \right.$$
$$\left. + \frac{0{,}4431}{4\pi^2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_1}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_0^{(1)}}{kT}} \right\}, \tag{20}$$

которая при низких температурах практически приводит к закону $T^{3/2}$:

$$M_s(T) \approx M_0 \left\{ 1 - \beta T^{3/2} \right\}, \tag{21}$$

где

$$\beta \sim 10^{-4} - 10^{-6} \text{ град}^{-1}.$$

4. Заключение

В нашей работе выполнен квантово-механический расчет температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферромагнитных полупроводников типа ферритов в области низких температур. Показано, что для всех ферритов, для которых имеют место вышеуказанные предположения, температурная зависимость самопроизвольной намагниченности подчиняется закону того же типа, как в случае ферромагнитных металлов и бинарных сплавов, именно закону, который в хорошем приближении может быть представлен формулой:

$$M_s(T) = M_0 \left\{ 1 - \alpha T^{3/2} \right\}, \tag{22}$$

где α имеет порядок величины 10^{-4}—10^{-6} град$^{-1}$. Однако, возможны некоторые отклонения от этого. К сожалению, имеется очень мало экспериментальных работ, в которых исследовалась температурная зависимость спонтанной намагниченности ферритов в области низких температур. На основе опытов Потенэ [10], в которых наинизшая температура, где измерялась намагниченность 20,3°К, и следующие измерения проводились при 77,3°К, невозможно установить, какому закону подчиняется температурная зависимость спонтанной намагниченности в области применимости используемого нами метода. На основе имеющихся измерений можно лишь сказать, что полученная нами температурная зависимость качественно согласуется с экспериментальными результатами и порядок величины константы α в нашей формуле согласуется с экспериментальными данными Потенэ.

ON THE QUANTUMMECHANICAL THEORY OF FERROMAGNETIC SEMICONDUCTORS

T. Siklós

Summary

The paper deals with the quantum-mechanical theory of the temperature dependence of the spontaneous magnetization of ferromagnetic semi-conductors in the low temperature range. The calculations are based on Neel's assumption that from the standpoint of magnetism the lattice of ferrites can be regarded as the sum of sub-lattices. This assumption has been confirmed by neutronographical investigations. The calculations have been carried out with the aid of a version of the method of second quantization, worked out by N. N. Bogoliubov and S. V. Tiablikov. The ground state and the spectrum of the electron system in ferrites has been determined. It is shown that in the low-temperature range the temperature dependence of spontaneous magnetization of ferrites obeys a law similar in type to that valid for ferromagnetic metals and binary alloys:

$$M_s(T) = M_0\{1 - \alpha T^{3/2}\}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Neél, Ann. de phys., **3**, 137, 1948.
2. C. Shull, E. Wollan, W. Strauser, Phys. Rev., **81**, 483, 1951.
J. Hastings, E. Cortiss, Rev. Mod. Phys., **25**, 445, 1952.
Р. П. Озеров, Усп. Физ. Наук, **47**, 445, 1952.
3. S. Miyahara, Zs. Phys., **113**, 247, 1939.
K. Ariyama, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **32**, 103, 1937.
С. В. Вонсовский, Е. Н. Агафонова, Статья в сб., посвященном 70-летию акад. Иоффе. Изд. АН СССР, 1950. стр. 92.
4. К. Б. Власов, Б. Х. Ишмухаметов, ЖЭТФ, **27**, 75, 1954.
5. H. Kaplan, Phys. Rev., **86**, 121, 1952.
6. С. В. Вонсовский, Ю. М. Сеидов, Изв. АН СССР. Сер. Физ., **18**, 319, 1954.
7. Т. Шиклош, Диссертация, МГУ, 1955.
8. Н. Н. Боголюбов, Лекції з квантової статистики «Радянска школа» Киев, 1949.
Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ЖЭТФ., **19**, 256, 1949.
9. А. С. Пахомов, Диссертация., МГУ, 1954.
Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов, ДАН СССР, **93**, 431, 1953;
96, 1139, 1954.
10. R. Pauthenet, C. R. **230**, 1842, 1950; Ann. de phys., **7**, 710, 1952.

UNITED ATOM MODEL OF THE H_2^+ MOLECULE-ION

By

R. GÁSPÁR

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, KOSSUTH LAJOS UNIVERSITY, DEBRECEN

(Presented by P. Gombás. — Received 10. IX. 1956)

The energy and eigenfunction of the ground state of the H_2^+ molecule-ion have been determined. The eigenfunction is built up of those of the united atom (He^+-ion) keeping in them a few variational parameters. The eigenfunctions used are the 1*s*, 2*s*, 3*s*, 3*d* and 5*g* eigenfunctions of the united atom. The analytical part of the calculations is very simple. The numerical calculations are not any more complicated than those previously used. The best dissociation energy value obtained by this method is $0{,}082_5\ e^2/a_0$. Comparing this with the experimental value $0{,}1\ e^2/a_0$ it can be seen that the calculated dissociation energy relatively slowly converges towards the experimental value.

The binding of the simplest quantum-chemical system, the H_2^+ molecule-ion, has been dealt with by numerous authors. Almost all the methods developed so far resemble each other in that they determine the eigenfunction on the basis of a two-centre model. Calculations based on a one-centre model, the united atom model, have been carried out by FINKELSTEIN and HOROWITZ [1] as well as by MORSE and STUECKELBERG [2]. However, this model was only applied to small nuclear separation values (much smaller than the equilibrium nuclear separation of the H_2^+ molecule-ion). Recently MATSEN [3] has shown that the trial functions of the excited states of the H_2^+ molecule-ion can be based on a one-centre model. Thus he obtained tolerable internuclear separation curves for the excited states of the H_2^+ molecule-ion. However, the calculations for the ground state failed to yield correct results, because in the approximation used by MATSEN the molecule was not stable, i. e. its total energy was found to be larger than that of a neutral H atom.

The purpose of the present paper is to show that if the eigenfunction is assumed in a suitable form the ground state of the H_2^+ molecule-ion is found to be stable in the one-centre system too. This form of the eigenfunction represents the essential and unessential properties of molecular eigenfunctions in such an interesting manner that it becomes possible to assume the eigenfunctions in a much more general way than before. In the eigenfunction of the ground state of the H_2^+ molecule-ion in addition to the eigenfunction of the ground state of the united atom those of the excited states play a very important role. In the first approximation the one-centre eigenfunction of the ground state is built up of the eigenfunctions of the 1*s*, 2*s* and 3*d* states of the united atom. The contribution of these states is very essential as with the eigen-

function set up in this way the molecule model is stable. For the energy the contribution of the 1*s* state is the most important. As compared to the 1*s* state the other states play a much smaller but relative to one another approximately equal parts.

In molecular calculations the important problem arises whether the analytical and numerical calculations involved can be carried out at all, and if so what are the difficulties to be tackled. Comparing the one-centre and the corresponding two-centre model calculations we may state that the analytical part of the former is a good deal simpler and the numerical part is not more complicated. Owing to their simple construction the one-centre eigenfunctions are much easier to use in the further calculations.

Determination of the one-centre eigenfunction and the energy

According to the variational method most frequently used in the molecular theory the best approximation of the eigenfunction of the molecule is given by that ψ function which minimizes the expression

$$E = \frac{\int \psi^* \mathbf{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} . \tag{1}$$

The value ε_0 belonging to that ψ is under the given conditions the best approximate energy value. **H** denotes the Hamiltonian of the system and $d\tau$ the volume element.

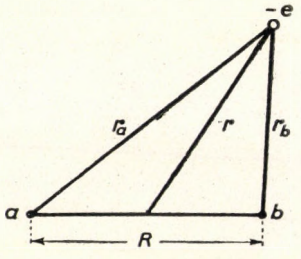


Fig. 1

The Hamiltonian of the H_2^+ molecule-ion is (in this paper we express all terms in atomic units [4])

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} = \mathbf{H}_Z + \left(\frac{Z e^2}{r} - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right) + \frac{e^2}{R} . \tag{2}$$

The meaning of the individual quantities in (2) is shown in Fig. 1 ; *a* and *b*

denote the respective positions of the two protons. One of the end points of r is the point halving the distance between the two protons. Δ denotes the Laplace operator, e the positive elementary charge and a_0 the radius of the first Bohr orbit in the hydrogen atom.

$$\mathbf{H}_Z = -\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta - \frac{Z e^2}{r} \tag{3}$$

is the Hamiltonian of the system consisting of a nucleus of the effective nuclear charge Ze at the point halving the distance ab and an electron. If $Z=2$, then (3) is the Hamiltonian of the united atom of the H_2^+ molecule-ion, i. e. the He^+ ion. Naturally, here we have neglected the difference between the mass of the electron and its reduced mass, which is quite allowable, since the nuclei are regarded as at rest. The Schrödinger equation of the hydrogen-like problem is

$$\mathbf{H}_Z \psi_n = -\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta \psi_n - \frac{Z e^2}{r} \psi_n = E_{Z_n} \psi_n \tag{4}$$

and its solution

$$\psi_n = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\,. \tag{5}$$

For the energy eigenvalue we obtain

$$E_{Z_n} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \frac{e^2}{a_0}\,. \tag{6}$$

In (5) Y_{lm} is a spherical harmonic, thus

$$Y_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}\,, \tag{7a}$$

$$m = -l, \ldots -1, 0, 1, \ldots l,$$

where P is a non-normalized Legendre polynomial,

$$R_{nl}(r) = -\left\{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3\, 2n}\right\}^{1/2} \left(\frac{2Z}{n a_0}\right)^{3/2} e^{-\varrho/2}\, \varrho^l\, L_{n+lm}^{(2l+1)}(\varrho), \tag{7b}$$

where $L_{n+l}^{(2l+1)}$ is an associated Laguerre polynomial and

$$\varrho = \frac{2Zr}{n a_0}\,. \tag{8}$$

On substituting $\mathbf{H}_Z$ into (2) it can be seen at once that the terms involving Z are cancelled and thus these terms do not play a considerable role in the Hamiltonian of the H_2^+ molecule-ion. Thus the value of Z can be assumed quite arbitrarily.

We could imagine a perturbation method in which the states of the united atom would play the role of the unperturbed state, the Hamiltonian of which would be $\mathbf{H}_Z$ and the remaining terms in $\mathbf{H}$ would play the role of a perturbation potential. It is evident that if R is small, i. e. the two protons are near each other, the perturbation method may yield good results. However, we want to treat the ground state of the H_2^+ molecule-ion, in which R is not small. Thus we have to apply the variational method and to find a suitable trial function for the eigenfunction of the ground state. As the molecular eigenfunctions and eigenfunctions (5) satisfy the same boundary conditions, and apart from the effect of the continuous spectrum, eigenfunctions (5) represent a complete system, the trial function can be assumed in the general form

$$\psi = \sum_{n,l,m} c_{n,l,m} R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) . \tag{9}$$

To find the appropriate form of the trial function it is of great help if we know the symmetry properties of the state under consideration of the molecule. The ground state of the H_2^+ molecule-ion is a $^2\Sigma_g^+$ state. The component of the angular momentum along the molecular axis vanishes, which means that the eigenfunction has a rotation axis : the molecular axis. The eigenfunction has an inversion point too which is the point halving the distance between the two protons. Considering these conditions we obtain that of the eigenfunction (5) only those can be taken into account for which $m = 0$ and $l = 2k$, where k denotes an integer and thus l is even. Taking into account these arguments (9) becomes

$$\psi = \sum_{n,k} c_{n,2k,0} R_{n,2k}(r) Y_{2k,0}(\vartheta, \varphi) . \tag{10}$$

In (9) and (10) the $c_{n,l,m}$'s denote variational parameters. In addition we regard the effective nuclear charges Z in the radial part of $R(r)$ as variational parameters. It should be noted that in general we do not assume the effective nuclear charges Z to be the same for each term in (9), but we vary them independently of each other.

Substituting (10) into (1) with the aid of (2) we obtain the energy as a function of the variational parameters $c_{n,2k,0}$ and Z. This function has a minimum for the variational parameters $c_{n,2k,0}$ with the condition

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_{n,2k,0}} = 0 , \tag{11}$$

$$n = 1, 2, \ldots, k = 0, 1, \ldots .$$

The parameters $c_{n,2k,0}$ then satisfy the homogeneous linear equations

$$\sum c_i (\mathbf{H}_{ij} - E S_{ij}) = 0 , \tag{12}$$

$$i = n, 2k, 0 \quad \text{and} \quad j = n', 2k', 0, \quad (n = 1, 2, \ldots); \quad (k = 0, 1, 2, \ldots) .$$

The values of E can be obtained from the secular determinant

$$\left\| \mathbf{H}_{ij} - E S_{ij} \right\| = 0 . \tag{13}$$

For the values of i and j see (12).

The meaning of the matrix components in (12) and (13) is the following:

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j \, dv \tag{14}$$

is the so-called overlap integral, which would vanish if each term in (9) were orthogonal to the others. As we have already noted the effective nuclear charge in each term of (9) is also a variational parameter. Thus the value of Z will differ in the individual terms; the terms are generally not orthogonal to each other and in most cases $S_{ij} \neq 0$. Nevertheless in one case, $S_{ij} = 0$, independently of the value of the Z's, namely if the angle-dependent parts of two terms in (9) are different spherical harmonics, which occurs if the states have different quantum numbers, l or m since the value of Z occurs only in the radial part of (5), and not in its angle-dependent part.

$$\mathbf{H}_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j \, dv \tag{15}$$

is the matrix component of the Hamiltonian. Substituting (2) into (15) and taking (3) into account we obtain

$$\mathbf{H}_{ij} = E_{zj} S_{ij} - V_{ij} + 2 V_{ij}^a . \tag{16}$$

In (16)

$$V_{ij} = -\int \psi_i^* \frac{Z e^2}{r} \psi_j \, dv \tag{17}$$

is the matrix component of the Coulomb interaction between the nucleus of charge Ze of the united atom and the electron and

$$V_{ij}^a = -\int \psi_i^* \frac{e^2}{r_a} \psi_j \, dv \tag{18}$$

is the matrix component of the interaction between one proton and the electron. In special cases (17) can be written in very simple form; e. g. $V_{ii} = 2E_{zi}$ and

if the i and j terms differ in l $V_{ij} = 0$. The determination of the analytical expression of V_{ij} does not involve difficult calculations in the general case either.

(18) can be determined in the following way. Let $R/2$, r and r_a be three sides of a triangle (see Fig. 1). With this condition according to the well-known expansion

$$\frac{1}{r_a} = \sum_k \sum_m \frac{(k - |m|)!}{(k + |m|)!} \frac{r(a)^k}{r(b)^{k+1}} P_k^{|m|}(\cos\vartheta) \cdot P_k^{|m|}(\cos\vartheta') e^{im(\varphi - \varphi')}. \quad (19)$$

In (19) $r(a)$ is the lesser and $r(b)$ the greater of $R/2$ and r. ϑ, φ and ϑ', φ' are the angles giving the direction of the vectors determining the respective positions of the electron and the proton.

Substituting (19) into (18) we obtain [5]

$$V_{ij}^a = \sum_k c^k(l, m_l; l', m_l') \left[\frac{(k - |m_l - m_l'|)!}{(k + |m_l - m_l'|)!}\right]^{1/2} g^k(n, l; n', l'), \quad (20)$$

where n, l, m_l and n', l', m_l' denote the quantum numbers of the i-th and j-th state, respectively and

$$c^k(l, m; l', m_l') = \int_0^\pi P_l^{|m_l|}(\cos\vartheta) P_{l'}^{|m_l'|}(\cos\vartheta) P_k^{|m_l - m_l'|}(\cos\vartheta) \frac{\sin\vartheta}{2} d\vartheta \ . \quad (21)$$

The meaning of the $g^k(n, l; n', l')$'s in (20) is the following

$$g^k(n, l; n', l') = \int_0^\infty R_{n,l}^*(r) R_{n',l'}(r) \frac{r(a)^k}{r(b)^{k+1}} r^2 dr. \quad (22)$$

Here R_{nl} is the radial part of the eigenfunction of the electron with the quantum numbers n and l. For the numerical values of (21) in the case described here the reader is referred to e. g. [5].

Results and discussion

Having described our method and the associated analytical calculations in detail we now proceed to discuss the results yielded by them. In the calculations carried out for the H_2^+ molecule-ion the most general form of the eigenfunction was

$$\psi = c_{1s} R_{1s}(Z_1, r) + c_{2s} R_{2s}(Z_2, r) + c_{3s} R_{3s}(Z_3, r) + \\ + c_{3d} R_{3d}(Z_3', r) Y_{20} + c_{5g} R_{5g}(Z_5'', r) Y_{40} \quad (23)$$

and the energy was determined from the secular equation

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12}-S_{12}\varepsilon & H_{13}-S_{13}\varepsilon & H'_{13} & H''_{15} \\ H_{12}-S_{12}\varepsilon & H_{22}-\varepsilon & H_{23}-S_{23}\varepsilon & H'_{23} & H''_{25} \\ H_{13}-S_{13}\varepsilon & H_{23}-S_{23}\varepsilon & H_{33}-\varepsilon & H'_{33} & H''_{35} \\ H'_{13} & H'_{23} & H'_{33} & H'_{3',3'}-\varepsilon & H'_{35''} \\ H''_{15} & H''_{25} & H''_{35} & H'_{3''5} & H''_{5'',5''}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (24)$$

In (23) the variational parameters c and the radial eigenfunctions are labelled instead of $2k$ by the more usual notation $s, d, \ldots$. In the argument of the radial part of the terms the parameters Z_i to be varied independently of each other are also indicated. The matrix components and the overlap integrals in (24) are labelled only by the n's of the eigenfunctions involved, distinguishing the matrix components of the d and g states from those of the s state by one and two commas, respectively.

It is interesting to examine the extent to which the value of minimum energy depends on the form of the eigenfunction. With a view to this the value of minimum energy has also been determined with the aid of trial functions involving less terms. As is known from the exact numerical calculations of TELLER and BURRAU [6], [7] an important characteristic of the eigenfunction of the H_2^+ molecule-ion is the high electron density between the two protons and the relatively high electron density in their neighbourhood. It is interesting, however, that the latter region of high electron density is on that side of the proton on which the other proton is situated. The high density between the protons can easily be taken into account by the $1s$ eigenfunction of the united atom. For $R_0 = 1{,}8a_0$ and the parameter value $Z_1 = 0{,}95$ the value of minimum energy is $E_0 = -0{,}470$, which is insufficient to give rise to a stable molecule. Another possibility is that, in order to obtain higher electron density in the vicinity of protons, the trial function be built up of the $1s$ and $3d$ eigenfunctions of the united atom, naturally taking great care that the symmetry of the selected $3d$ eigenfunction corresponds to that of the molecule. With this trial function, with the nuclear separation $R = 2{,}025a_0$, the parameter values $Z_1 = 0{,}925$ and $Z'_3 = 6{,}35$ and the energy $E_0 + 0{,}5e^2/a_0 = -0{,}0184\ e^2/a_0$ the molecule becomes stable. Comparing this with the experimental energy value it is evident that the trial function selected for the eigenfunction may still be endowed with very essential defects, as the difference between the experimental and the theoretical values especially with regard to the dissociation energy is still considerable.

A common defect of the above trial functions is that for $r = 0$ they have no tangent 0 but a singularity. From this follows that the vicinity of $r = 0$

contributes considerably to the average value of the kinetic energy. As can readily be shown the above trial functions cannot change this fact and considerable change can take place only if a further spherically symmetrical eigenfunction of the united atom is introduced into the trial function. For this purpose we select a hydrogen-like $2s$ eigenfunction. In this case the energy greatly decreases. For a nuclear separation $R = 2a_0$ and the parameter values $Z_1 = 1{,}13_5$, $Z_2 = 3{,}6$ and $Z_3' = 6{,}6$ the value of minimum energy is

$$E_0 + 0{,}5\, e^2/a_0 = -0{,}0737\, e^2/a_0 .$$

It is of interest to note that using a trial function consisting of the spherically symmetrical $1s$ and $2s$ eigenfunctions, for the nuclear separation $R = 2a_0$ and the parameter values $Z_1 = 1{,}12$ and $Z_2 = 3{,}6$ the energy $E_0 + 0{,}5\, e^2/a_0 = -0{,}0148$ is not much different from that of the H atom, involving two terms just as in the case of the former trial function. A considerable improvement in the energy is brought about by the simultaneous substitution of the $2s$ and $3d$ eigenfunctions into the trial function, or, as it is often referred to, by their interference effect.

With the eigenfunction set up as the linear combination of the $1s$, $2s$, $3s$ and $3d$ atomic eigenfunctions the energy is found to be a minimum for the parameter values

$$Z_1 = 1{,}13_5 \qquad Z_2 = 3{,}6 \qquad Z_3 = 1{,}2 \qquad Z_3' = 6{,}6$$

and for the equilibrium nuclear separation $R = 2a_0$. The value of minimum energy is $E_0 + 0{,}5\, e^2/a_0 = -0{,}0752\, e^2/a_0$ which is to be compared to the experimental value $-0{,}1\, e^2/a_0$. From this attempt it can be seen that the use of further spherically symmetrical terms in the trial function influences the energy but to a very small extent. It is probable that the energy does not converge towards the correct value at all if the trial function of its eigenfunction involves spherically symmetrical terms only.

To decide the problem of convergence the $5g$ eigenfunction has been inserted into the eigenfunction built up of the $1s$, $2s$ and $3d$ eigenfunctions. This calculation being but of informational character in the energy expression only the variational parameter of the $5g$ term was varied. For the $1s$, $2s$, and $3d$ terms the parameter values obtained by the former calculation were used. For the parameter values

$$Z_1 = 1{,}13_5 \qquad Z_2 = 3{,}6 \qquad Z_3' = 6{,}6 \qquad \text{and} \qquad Z_5'' \simeq 23$$

the value of minimum energy becomes

$$E_0 + 0{,}5\, e^2/a_0 = -0{,}082_5\, e^2/a_0 .$$

It can be seen that the contribution of the g eigenfunction is significant. The obvious reason for this is that the g eigenfunction used here may considerably increase the electron density in the vicinity of the nuclei, thus greatly improving the properties of the molecular eigenfunction.

In conclusion we note that owing to the slow convergence of the series the energy obtained by even the most complete trial function does not approximate the experimental value sufficiently closely. However, the energy decrease taking place when introducting the individual terms into the trial function convinces us that by taking a sufficient number of terms into account it is possible to obtain the exact energy value.

REFERENCES

1. B. N. Finkelstein and G. E. Horowitz, Zs. f. Phys., **48**, 118, 1928.
2. M. Morse and E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev., **33**, 932, 1929.
3. F. Matsen, J. Chem. Phys., **21**, 764, 1953.
4. Atomic units, see e. g. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, pp. 386—387, 390—392, Springer, Wien, 1949.
5. J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 51, 1930. E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, At the University Press, 1953.
6. E. Teller, Zs. f. Phys., **61**, 458, 1930.
7. O. Burrau, Kgl. Danske videnskab. Selskab., **7**, 1, 1927.

ОБЪЕДИНЕННАЯ АТОМНАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА H_2^+

Р. Гашпар

Резюме

В настоящей работе определяются энергия и собственная функция основного состояния иона молекулы H_2^+. Собственная функция составляется из собственных функций иона He^+, в которых некоторые параметры оставляются свободными. Составные собственные функции являются собственными функциями $1s, 2s, 3s, 3d$ и $5g$ иона He^+. Аналитические и численные вычисления нашего метода не являются более сложными, чем в других работах. Наилучшее полученное численное значение для энергии диссоциации составляет 0,0825 e^2/a_0. Если его сравнить с экспериментальным значением 0,1 e^2/a_0, можно утверждать, что расчетная энергия диссоциации сравнительно медленно стремит к экспериментальному значению.

ZUR STATISTISCHEN NÄHERUNG DES MEHRTEILCHENPROBLEMS DER WELLENMECHANIK, I

Von

K. LADÁNYI

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 22. IX. 1956)

Es wird die von MACKE ausgearbeitete statistische Näherung des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik für den Fall einer beliebigen Zahl von Teilchen untersucht und der Beweis erbracht, dass der Energieausdruck nur bei einer sehr grossen Teilchenzahl in den bekannten statistischen Energieausdruck übergeht.

1. Einleitung

Wie von MACKE nachgewiesen wurde [1], geht der Hartree-Focksche Energieausdruck bei Approximation durch einen den Einteilcheneigenfunktionen entsprechenden Näherungsansatz im Falle einer grossen Teilchenzahl N in den bekannten statistischen Energieausdruck über. Naturgemäss müssen die Näherungsfunktionen die Orthogonalitätsbedingungen befriedigen, weil sonst die Hartree-Focksche Energie unter den empirischen Wert sinken könnte. Ferner ist der Näherungsansatz so zu wählen, dass man anstelle der im Energieausdruck stehenden Summen auf Integrale übergehen kann. Die Näherung kann bei nicht zu grosser Teilchenzahl (selbst bei einer Teilchenzahl um etwa $N = 1000$) die Quelle eines bedeutenden Fehlers in der Fermischen Energie sein. Dieses Problem wurde von PAUNCZ für ein aus N freien Elektronen bestehendes System untersucht, die in einen Würfel von der Kantenlänge a eingeschlossen sind [2]. PAUNCZ wies nach, dass die auf Grund der Fermischen Formel berechnete Energie im Falle eines nicht zu grossen N wesentlich kleiner ist als der quantenmechanische Wert. (Der Fehler beläuft sich bei 20 Teilchen auf rund 87%, bei 100 Teilchen auf rund 47% und beträgt selbst bei 1000 Teilchen noch etwa 20%). Nach den Berechnungen von PAUNCZ lässt sich diese Abweichung nahezu völlig ausschalten, wenn man in Betracht zieht, dass keine der Impulskomponenten Null sein kann.

Im nachstehenden soll nun ein einfaches Näherungsverfahren angegeben werden, mit dem sich die im Energieausdruck stehenden Summen bei Benutzung von Einteilcheneigenfunktionen vom MACKEschen Typ durch Integrale ersetzen lassen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind auch im Fall einer nicht zu grossen Teilchenzahl gut verwendbar.

2. Die Auswertung des kinetischen Energieausdrucks

MACKE setzt die Einteilcheneigenfunktionen $\psi_n(\mathfrak{r})$ in folgender Form an:

$$\psi_n(\mathfrak{r}) = \left(\frac{\sigma}{N}\right)^{1/2} \varphi_n(\mathfrak{r}) , \tag{1}$$

wo

$$\varphi_n(\mathfrak{r}) = \prod_{k=1}^{3} \sqrt{2} \sin\left[\pi n_k y_k(\mathfrak{r})\right] . \tag{2}$$

Die »Quantenzahlen« n_1, n_2 und n_3 sind positive ganze Zahlen und $\sigma(\mathfrak{r})$ ist eine reelle Funktion. Vom Gesichtspunkt der weiteren Darlegungen ist es wesentlich, dass keine der Quantenzahlen Null sein darf. Die angenäherten Einteilcheneigenfunktionen sind dann orthogonal, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

$$\frac{\sigma}{N} = \mathrm{Det} \left\| \frac{\partial y_i}{\partial x_k} \right\| \neq 0 ,$$

ferner

$$0 \leqq y_k \leqq 1 . \tag{3}$$

Schliesslich ist es noch zweckmässig, die nachstehende Bedingung aufzustellen:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \mathfrak{r}} \frac{\partial y_k}{\partial \mathfrak{r}} = \delta_{ik} f_k(\mathfrak{r}) . \tag{4}$$

Auf Grund der obigen Beziehungen ist

$$\sigma = N \sqrt{f_1 f_2 f_3} . \tag{5}$$

Wenn die Besetzungszahl in jedem n_1-, n_2-, n_3-Zustand $g = 2$ oder 0 beträgt, kann die kinetische Energie bei Berücksichtigung der Beziehung (1) auf folgende Form gebracht werden:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left\{ \frac{\sigma}{N} g \sum_n \left| \frac{\partial \varphi_n}{\partial \mathfrak{r}} \right|^2 + \frac{\partial \sqrt{\varrho}}{\partial \mathfrak{r}} - \sigma \left(\frac{\partial \sqrt{\varrho/\sigma}}{\partial \mathfrak{r}} \right)^2 \right\} dv . \tag{6}$$

Das erste Glied ist die Fermische Energie. Setzt man für die Funktionen φ_n die durch den Ausdruck (2) gegebene Fom ein [1], so erhält man:

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{\hbar^2}{2m} \int \left\{ \frac{\sigma}{N} g \pi^2 \sum_{n,\, n_1 n_2} \left[f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 + f_3 n_3^2 \right] \right\} dv = \\ &= \frac{1}{2m} \int \frac{\sigma}{N} g \sum (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)\, dv , \end{aligned} \tag{7}$$

wo

$$p_k = \pi \hbar n_k \sqrt{f_k(\mathfrak{r})} \tag{8}$$

ist. In den obenstehenden Beziehungen ist die Summierung auf jene $n(n_1, n_2, n_3)$-Zustände auszudehnen, bei denen die Energie ein Minimum besitzt. Selbstverständlich können diejenigen Zustände nicht besetzt werden, bei denen irgendeine Komponente n_k Null beträgt.

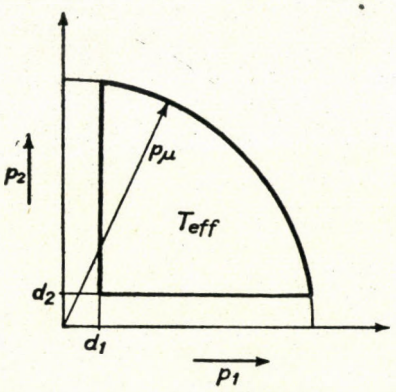


Fig. 1. Der Bereich T_{eff} in zwei Dimensionen

Ähnlich wie in der angeführten Arbeit von PAUNCZ lässt sich nachweisen, dass im Grundzustand die Summe der Quadrate der keine Komponente von der Grösse Null enthaltenden Vektoren p in guter Näherung

$$\sum (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) = \sum p^2 \cong \frac{8}{\sqrt{f_1 f_2 f_3}} \int_{T_{eff}} p^2 \, d\Phi \tag{9}$$

beträgt, wo das Integral auf den effektiven Bereich T_{eff} des Raumes $\mathfrak{p}$ zu erstrekken ist (Fig. 1). Der Bereich T_{eff} enthält jene Punkte eines positiven Kugelachtels vom Radius p_μ, deren Koordinaten die folgende Bedingung befriedigen:

$$\mathfrak{p}_k \geqq d_k = \frac{1}{2} \pi \hbar \sqrt{f_k(\mathfrak{r})} \, .$$

Die Berechnungen können verhältnismässig einfach durchgeführt werden, wenn man als Approximation des geschilderten Verfahrens längs jeder Koordinatenebene Kugelschnitte von der gleichen Dicke $d = (d_1 d_2 d_3)^{1/3}$ ausschliesst. Diese Näherung ergibt im allgemeinen eine untere Grenze für die Energie E_F. Das Verfahren führt natürlich auch grössenordnungsgemäss zu

guten Ergebnissen, wenn die Funktionen d_k in jenem Bereich des Koordinatenraumes, in dem die Teilchendichte ϱ beträchtlich ist, nahezu von gleicher Grösse sind.

Das Volumen Φ_{eff} des Bereiches T_{eff} ist als Funktion von p_μ im Falle der obigen Näherung [2]:

$$\Phi_{eff}(p_\mu) = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\left(p_\mu^3 - 4{,}5\, p_\mu^2\, d + 5{,}7295\, p_\mu\, d^2 - 1{,}9098\,\frac{d^4}{p_\mu} - 0{,}40986\, d^3\right).$$

Der Grenzradius p_μ lässt sich auf Grund der Bedingung

$$\Phi_{eff} = \frac{(\pi\hbar)^3 N}{g}\sqrt{f_1 f_2 f_3}$$

bestimmen. Im Sinne der obigen Ausführungen erhält man ähnlich wie bei den Berechnungen von PAUNCZ:

$$p_\mu = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} 2\pi\hbar\sigma^{1/3}(1 + 0{,}7616\, N^{-1/3} + 0{,}081\, N^{-2/3} - 0{,}031\, N^{-1}).$$

Nunmehr ist es möglich, auf die angenäherte Bestimmung der im Fermischen Energieausdruck vorkommenden Summe überzugehen:

$$\frac{1}{N}\sum p^2 \cong \frac{8}{\sigma}\int_{T_{eff}} p^2\, d\Phi = \frac{1}{\sigma}\int_{\sqrt{3d}}^{p_\mu} p^2\, u(p)\, dp\,,$$

wo

$$u(p) = \frac{\partial\, \Phi_{eff}(p)}{\partial\, p}\,.$$

Das obenstehende Integral kann in guter Näherung auf folgende Form gebracht werden:

$$\frac{1}{\sigma}\int_{\sqrt{3d}}^{p_\mu} p^2 u(p)\, dp \cong \frac{3}{5}(2\pi\hbar)^2\left(\frac{3\sigma}{8\pi}\right)^{2/3}\varkappa(N)\,.$$

Der Wert des Faktors $\varkappa(N)$ ist:

$$\varkappa(N) = 1 + 1{,}9040\, N^{-1/3} + 1{,}25\, N^{-2/3}\,.$$

Für die Fermische kinetische Energie ergibt sich also:

$$E_F = \varkappa(N)\,\varkappa_k \int \sigma^{5/3}\,dv\,. \qquad \varkappa_k = \frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{3}{5}\,(2\pi)^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}.$$

Es ist ersichtlich, dass die Fermische Energie nur bei sehr grossen N-Werten in den bekannten statistischen Ausdruck übergeht (Fig. 2).

Schliesslich sei hervorgehoben, dass die Berechnung des zweiten und dritten Gliedes des Ausdrucks (6) der kinetischen Energie bei nicht zu grosser Teilchenzahl im allgemeinen verwickelt ist.

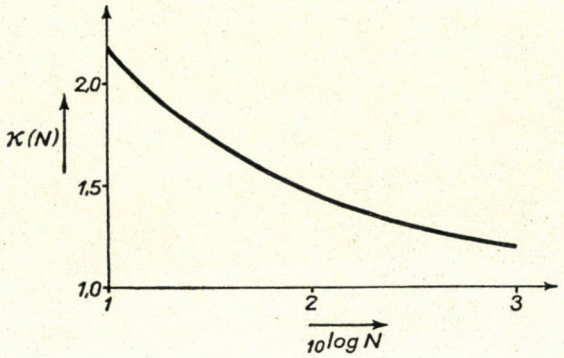


Fig. 2. Die Funktion $\varkappa(N)$ im Fall einer kleinen Teilchenzahl

3. Diskussion

Es wurde nachgewiesen, dass man bei Anwendung von Einteilchen-eigenfunktionen vom Typ (1) im Falle einer kleinen Teilchenzahl (z. B. bei Atomen) zu einer wesentlich höheren Fermischen Energie gelangen wird als auf Grund des statistischen Atommodells. Es erscheint daher zweckmässig, die Einteilcheneigenfunktionen in einer Form anzusetzen, aus der man auch bei kleiner Teilchenzahl ein mit dem statistischen Energieausdruck gut übereinstimmendes Ergebnis erhält. Es ist offenbar, dass man im Falle von Potentialkästen mit der Benutzung von Eigenfunktionen vom Typ (1) bessere Ergebnisse erwarten darf. Die Energie bleibt jedoch bei richtiger Wahl der Grenzbedingungen immer über dem wellenmechanischen Wert. Auf dieses Problem soll noch in einer späteren Arbeit zurückgekommen werden.

E sei an dieser Stelle Herrn Prof. P. GOMBÁS für seine wertvollen Ratschläge der beste Dank ausgesprochen.

LITERATUR

1. W. Macke, Phys. Rev., **100**, 992, 1955. Ann. d. Phys., **17**, 1, 1955.
2. R. Pauncz, Acta Phys. Hung., **1**, 277, 1952.

О СТАТИСТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ МНОГИХ ЧАСТИЦ, I

К. Ладаньи

Резюме

Рассматривается разработанное Маккеом статистическое приближение квантовомеханической проблемы многих частиц в случае любого числа частиц. Доказивается, что выражение энергии только в случае очень большого числа частиц переходит в известное выражение энергии статистической теории.

ON THE EQUATION FOR A DISTINGUISHED COMPONENT OF THE STATE VECTOR

By

K. L. NAGY

INSTITUTE FOR THEORETICAL PHYSICS OF THE EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

(Received 28. V. 1956)

Here we wish to generalize to some extent some of the results of W. KRÓLIKOWSKI and J. RZEWUSKI which appeared recently under the same title [1] (see also [2]). We derive the equation of motion for a distinguished component of the state vector of interacting fields using always the interaction picture and arbitrary space-like surfaces instead of $t = \text{const.}$ planes.

The equation of motion of the fields is

$$i\hbar c \frac{\delta |\sigma>}{\delta \sigma(x)} = H(x) |\sigma>, \tag{1}$$

where $|\sigma>$ is the state vector, $H(x)$ the interaction Hamiltonian. Let us denote by $P_{||}$ the projection operator, which projects the state vector into its distinguished component $|\sigma>_{||} = P_{||} |\sigma>$. We suppose $\delta P_{||}/\delta\sigma(x) = 0$. Obviously

$$P_\perp = 1 - P_{||}, \quad P_{||}^2 = P_{||}, \quad P_\perp^2 = P_\perp, \quad P_{||} P_\perp = P_\perp P_{||} = 0.$$

Now we perform a unitary transformation of equ. (1) as follows:

$$|\sigma>' = U^{-1}[\sigma, \sigma_0] |\sigma>,$$

$$O' = U^{-1}[\sigma, \sigma_0] O U[\sigma, \sigma_0],$$

$$U[\sigma, \sigma_0] = P \exp\left\{ -\frac{i}{\hbar c} \int_{\sigma_0}^{\sigma} (P_{||} H P_{||} + P_\perp H P_\perp)\, dx \right\}, \tag{2}$$

where P is Dyson's chronological operator. We obtain

$$i\hbar c \frac{\delta |\sigma>'}{\delta \sigma(x)} = (P_{||} H' P_\perp + P_\perp H' P_{||}) |\sigma>'. \tag{3}$$

Multiplying this equation by $P_{||}$ or $P_\perp$, respectively, we obtain two equations. After eliminating from the first equation the state vector $|\sigma>_\perp$ by means

of the second equation and returning afterwards again to the interaction picture, we obtain the following integro-differential equation for the distinguished component

$$i\hbar c \frac{\delta |\sigma>_{||}}{\delta \sigma(x)} = P_{||} H(x) P_{||} + P_{||} H(x) P_{\perp} P \exp\left\{ -\frac{i}{\hbar c} \int_{\sigma_0}^{\sigma} P_{\perp} H P_{\perp} dx' \right\} |\sigma_0>_{\perp} - \\ - \frac{i}{\hbar c} \int_{\sigma_0}^{\sigma} K(x, x';\ \sigma, \sigma') |\sigma'>_{||} dx' , \tag{4}$$

where

$$K(x, x';\ \sigma, \sigma') = P_{||} H(x) P_{\perp} P \exp\left\{ -\frac{i}{\hbar c} \int_{\sigma'}^{\sigma} P_{\perp} H(x'') P_{\perp} dx'' \right\} P_{\perp} H(x') P_{||} . \tag{5}$$

If $(x_\mu - x'_\mu)^2 > 0$, then $[H(x), H(x')] = 0$ and with this we see that the integrability condition

$$\frac{\delta^2 |\sigma>_{||}}{\delta\sigma(x)\,\delta\sigma(y)} - \frac{\delta^2 |\sigma>_{||}}{\delta\sigma(y)\,\delta\sigma(x)} = 0$$

is fulfilled. We suppose in the following that $|\sigma_0>_{\perp} = 0$. Writing $|\sigma>_{||} = R[\sigma, \sigma_0]\, |\sigma_0>_{||}$ we see that the (non-unitary) operator R satisfies (4) with the initial condition $R[\sigma_0, \sigma_0] = 1$. The integro-differential equation (4) may be replaced by an equivalent, pure differential equation if we suppose

$$V |\sigma>_{||} = -\frac{i}{\hbar c} \int_{\sigma_0}^{\sigma} K(x, x';\ \sigma, \sigma')\, dx' \, |\sigma'>_{||} .$$

Using the operator R we obtain for V

$$V(x;\ \sigma, \sigma_0) = -\frac{i}{\hbar c} \int_{\sigma_0}^{\sigma} K(x, x';\ \sigma, \sigma')\, dx'\, R[\sigma', \sigma_0]\, R^{-1}[\sigma, \sigma_0] , \tag{6}$$

which is in general non-Hermitian and depends explicitely on the σ. Thus we get instead of equ. (4) the equation of motion of the distinguished component as follows :

$$i\hbar c \frac{\delta |\sigma>_{||}}{\delta \sigma(x)} = (P_{||} H(x) P_{||} + V(x;\ \sigma, \sigma_0)) |\sigma>_{||} , \tag{7}$$

which we wanted to derive. From the equ. (6) and also from the fact that R satisfies equ. (7) we obtain an integral equation for V

$$V(x;\sigma,\sigma_0) =$$

$$= -\frac{i}{\hbar c}\int_{\sigma_0}^{\sigma} K(x,x';\sigma,\sigma')\,dx'\,P^{-1}\exp\left\{\frac{i}{\hbar c}\int_{\sigma'}^{\sigma}(P_{||}H(x'')P_{||}+\right. \tag{8}$$

$$\left.+V(x'';\sigma'',\sigma_0))\,dx''\right\},$$

from which V can be determined. If the value of the coupling constant is small we can solve this equation by means of iteration. Thus in second approximation

$$V^{(2)}(x;\sigma,\sigma_0) = -\frac{i}{\hbar c}\int_{\sigma_0}^{\sigma} P_{||}H(x)P_{\perp}P_{\perp}H(x')P_{||}\,dx'\,. \tag{8a}$$

Let us choose e. g. a bare Dirac-particle state as a distinguished state, that is [3]

$$1 = \sum_{n,m,p}(i)^{n+m}\left(\frac{i}{\hbar c}\right)^{p}\int\ldots\int\overline{|\,x_1\ldots x_n;\ y_1\ldots y_m;\ z_1\ldots z_p>}$$

$$\prod^{n}\gamma_{\nu_i}\,d\sigma_{\nu_i}\prod^{m}\gamma_{\mu_i}\,d\sigma_{\mu_i}\prod^{p}\cdot$$

$$\left(\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial z^i_{\varrho i}}-\frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial z^i_{\varrho i}}\right)d\sigma_{\varrho i}<x_1\ldots x_n;y_1\ldots y_m;z_1\ldots z_p|\,,$$

$$P_{||} = i\int_{\sigma}\overline{|x>}\,\gamma_\nu\,d\sigma_\nu<x|\,,\qquad P_{\perp}=1-P_{||}\,,$$

where

$$|\,x_1\ldots x_n;y_1\ldots y_m;z_1\ldots z_p> =$$

$$=(n!\,m!\,p!)^{-1/2}\,\overline{\psi^{(+)}}(x_1)\ldots\overline{\psi'^{(+)}}(y_1)\ldots\varphi^{(-)}(z_1)\ldots|\,0>.$$

$|\,0>$ is the bare vacuum state, ψ, φ the operators of the Dirac and Bose fields, respectively and ψ' the charge conjugate operator. Then we can convince ourselves by aid of (7) and (8) and the formulas above that the S matrix derived from equ. (7) ($\sigma_0\to-\infty$) is the usual one, and thus the term $P_{||}HP_{||} = -\delta mc^2\,\overline{\psi^{(+)}}\,|\,0><0\,|\,\psi^{(+)}$ just cancels the diverging self-energy terms arising from V.

REFERENCES

1. W. Królikowski, J. Rzewuski, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III. **1**, 1 , 1956.
2. W. Królikowski, J. Rzewuski, Nuovo Cimento, **3**, 260, 1956.
3. M. Jean, Ann. phys., **8**, 338, 1953.

THE CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE EFFICIENCY OF ZnS-TYPE LUMINESCENT MATERIALS

By

GY. GERGELY

RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Received 5. VI. 1956)

The efficiency of luminescence was determined mainly by photometric measurements [1—5]. Recently ALENCEV [6] and BODÓ [7] developed a calorimetric method. ALENCEV measured the efficiency of luminescence of liquids, BODÓ determined the efficiency for willemites. BODÓ's apparatus was very sensitive to the ambient temperature. ALENCEV and BODÓ used thermocouples in their apparatus, the thermoelectric power was measured by a galvanometer and difficulties were caused by the zero drift of the galvanometer. In BODÓ's device the time constant and the time of thermal equilibrium were very large, thus the measurements took a very long time.

BODÓ's apparatus was modified and improved by incorporating thermistors in our microcalorimeter [8] and using an ultrathermostat. Fig. 1 shows the experimental arrangement. The luminescent sample to be examined was placed upon a thin nickel plate in a Hoeppler-type ultrathermostat. Another plate was sprayed with carbon black for measuring the exciting radiation. Both plates were placed upon the copper plate of a disk thermistor forming one arm of a thermistor bridge. This thermistor was connected to another one by a copper rod of 2 mm diameter and 25 mm length, forming the other arm of the bridge. Contrary to BODÓ and ALENCEV, who applied a good thermal insulation between the thermocouple junctions, the good heat conduction of the thermistors was advantageous. The time constant of the device and the time of the measurements was thus considerably diminished, moreover the zero drift encountered by BODÓ was completely eliminated. The luminescent samples were excited by the ultraviolet radiation of a 125 W high-pressure mercury lamp. The 3650 Å mercury line was selected by a Schott Jena interference filter. The exciting radiation entered the ultrathermostat through a quartz absorption cell. The distilled water of the thermostat was circulating through the cell. The temperature difference of the thermistors was detected by an electronic bridge, devised by GY. ALMÁSSY [9].

The method of measurement was the same as that described by Bodó and his formulas too were used. The calorimeter can be used for the efficiency determination of infrared-emitting phosphors too. In most cases, the absolute

determination of the luminescence efficiency is not necessary, if a luminescent sample with known efficiency is available. This method was applied by JEROME [10] who used $CaWO_4$ as standard efficiency luminescent powder. $CaWO_4$ was not practical for our purposes, because it is excited by 2537 Å and not by 3650 Å as are the ZnS-type phosphors. As comparison standard, the energy and quantum efficiency of hex. ZnS-Ag was determined. Examining

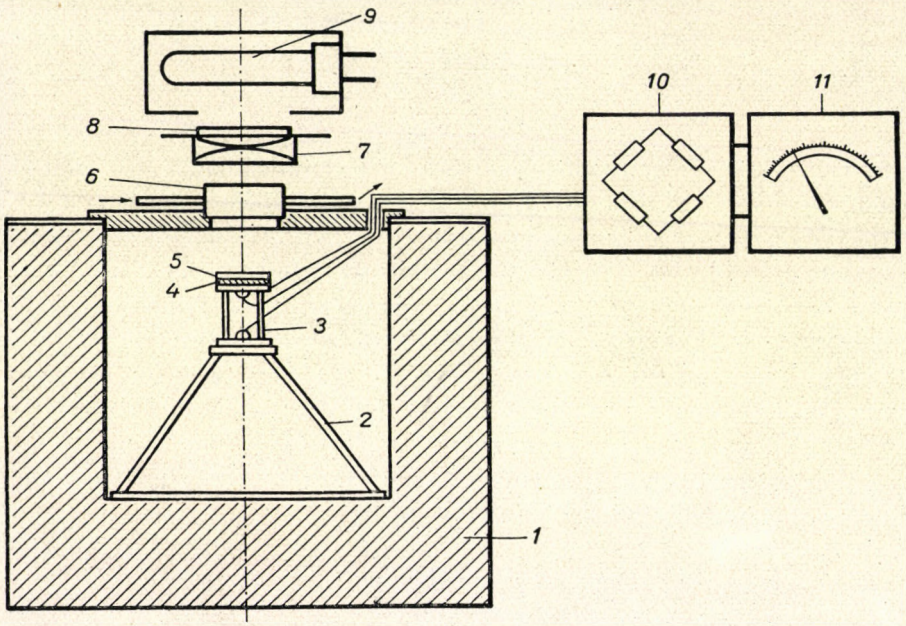


Fig. 1. Experimental arrangement. Notations : 1) ultrathermostat, 2) frame (thermal insulator), 3) disc thermistors, 4) blackened plate, 5) sample holder plate, 6) quartz absorption cell, 7) condenser lens, 8) interference filter, 9) high-pressure mercury lamp, 10) electronic thermistor bridge, 11) electronic voltmeter

several samples of hex. ZnS-Ag, it was found that their energy and quantum efficiency varied between 73—75% and their quantum efficiency between 90—94%. Denoting the energy efficiency of the standard sample by η_s and by η_u the efficiency of the sample examined we have

$$\eta_u = \eta_s \frac{E_u}{E_s} \frac{1 - r_s}{1 - r_u} .$$

The notations are : E_s resp. E_u the total energy emitted by the standard resp. the sample examined. r_s resp. r_u the 3650 Å diffuse reflectance. E_s and E_u may be determined by integrating the spectral energy distribution. In the formula only their ratio occurs which can be determined from the areas of the

spectral distribution curves. The reflectance may be determined by integrating sphere measurements [11, 12, 13].

The efficiency of some ZnS-type luminescent materials was determined by some authors [2, 14, 15, 16]. Table I contains the efficiency values determined with the calorimeter for some typical materials. The conditions of preparation and chemical composition of the samples were described in a previous paper dealing with the absorption of ZnS-type microcrystals [17].

Table I

Material	Energy efficiency	Quantum efficiency
hex. ZnS-Ag sample 1	71%	91%
hex. ZnS-Ag « 2	73%	94%
cub. ZnS-Ag «	62%	89%
50ZnS-50CdS-Ag	33,5%	54,5%

The results are similar to those obtained by FONDA for ZnS and ANTONOV-ROMANOVSKY and co-workers for ZnS-Cu. The efficiency values are higher than those published by BRIL and KLASENS. The energy efficiency of cub. ZnS-Ag and ZnCdS phosphors was determined with the calorimeter and by photometric measurements too. The efficiencies determined by the two methods were the same.

Acknowledgements

The author wishes to express his thanks to F. CSAPÓ for the preparation of the thermistors, to GY. ALMÁSSY for the design of the electronic thermistor bridge, to J. ÁDÁM for his help in the measurements, to I. HANGOS and K. TÓTH for the preparation of the luminescent materials, to P. NAGY for building the electronic device and to E. NÉMETH for building the microcalorimeter.

REFERENCES

1. Д. А. Шкловер, ЖЭТФ, **17**, 123, 1947.
2. В. В. Антонов-Романовский, М. Й. Эпштейн, ДАН, LXIV, 483, 1949.
3. E. H. GILMORE, G. G. GIBSON and D. C. MCCLURE, J. Chem. Phys., **20**, 829, 1952.
4. G. T. WRIGHT, Proc. Phys. Soc., **68B**, 241 and 701, 1955.
5. E. WAIBEL and R. SEIWERT, Z. Phys. Chem., **205**, 266, 1956.
6. М. Н. Аленсев, ЖЭТФ, **21**, 133, 1951.
7. Z. BODÓ, Acta Phys. Hung., **3**, 23, 1953.
8. V. P. HUTCHINSON and A. G. WHITE, J. Sci. Instr., **32**, 309, 1955.
9. GY. GERGELY, GY. ALMÁSSY, J. ÁDÁM, Acta Phys. Hung. (to be published).
10. J. W. JEROME, J. El. Chem. Soc., **100**, 586, 1953.
11. Z. BODÓ, Acta Phys. Hung., **1**, 135, 1951.

12. H. K. Hammond and I. Niemoroff, J. Opt. Soc. Am., **42**, 367, 1952.
13. J. A. Jacquez, W. McKeehan, J. M. Dimitroff, H. F. Kuppenheim, J. Opt. Soc. Am., **45**, 971, 1955.
14. G. R. Fonda, J. Phys. Chem., **43**, 561, 1931.
15. М. Н. Аленсев, В. В. Антонов-Романовский, Л. А. Винокуров, ДАН, XCVI, 1133, 1954.
16. A. Bril and H. A. Klasens, Philips Techn. Rev., **15**, 63, 1953; Philips Res. Reports, **7**, 401, 1952.
17. Gy. Gergely, Acta Phys. Hung., **7**, 1, 1957.

NEW INVESTIGATION OF THE H_2^+ MOLECULE-ION

By

R. GÁSPÁR and B. KOLTAY-GYARMATI

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, KOSSUTH LAJOS UNIVERSITY, DEBRECEN

(Received 3. VII. 1956)

The energy and eigenfunction of the ground state of the H_2^+ molecule-ion has been investigated by several authors. As is well known the variational method yielded the best energy value for the H_2^+ molecule-ion with the JAMES [1] eigenfunction

$$\psi_J = A\,(1 + \beta\,\mu^2)\exp\left[-\alpha\,\lambda\right],$$

$\left(\lambda = \dfrac{r_a + r_b}{R}\,;\quad \mu = \dfrac{r_a - r_b}{R}\,;\right.$ for the notation see also Fig. 1$\Big)$ for the parameter values $\alpha = 1{,}35$, $\beta = 0{,}4475$. The value of the dissociation energy is 2,772 eV, which is in full agreement with the value obtained by exact but numerical methods. The density $\varrho_J = \psi_J^2$ of this state is represented by the fully drawn curve in Fig. 2. For comparison the dashed and the dotted lines show the density obtained by the HEITLER-LONDON-type eigenfunction

$$\psi_{F-H} = A\,(\exp\left[-Zr_a\right] + \exp\left[-Zr_b\right])$$

used by FINKELSTEIN and HOROWITZ [2] (for the parameter value $Z = 1{,}228$ minimizing the energy) and the density of the first approximation of the JAMES eigenfunction ($\beta = 0$; for the parameter value $\alpha = 1{,}332$ minimizing the energy), respectively. It can be seen that just in the regions most important for the binding, i. e. closely around and between the nuclei, the densities do not fit in well with the density obtained by JAMES. In the area between the nuclei the density of the FINKELSTEIN-HOROWITZ eigenfunction is lower than that of the JAMES eigenfunction and on that account the density is too large outside the nuclei, while in the first approximation of the JAMES eigenfunction the density between the nuclei is too large at the expense of the density in the immediate neighbourhood of the nuclei. The assumption arises that by shifting the centre of the eigenfunction from the nuclei along the molecular axis the distribution of the electron density and the energy value could be improved.

By shifting the centre of the eigenfunction GURNEE and MAGEE [3] have obtained good results for the binding of the H_2 molecule by using a HEITLER-LONDON-type eigenfunction. Their results are promising, e. g. the binding

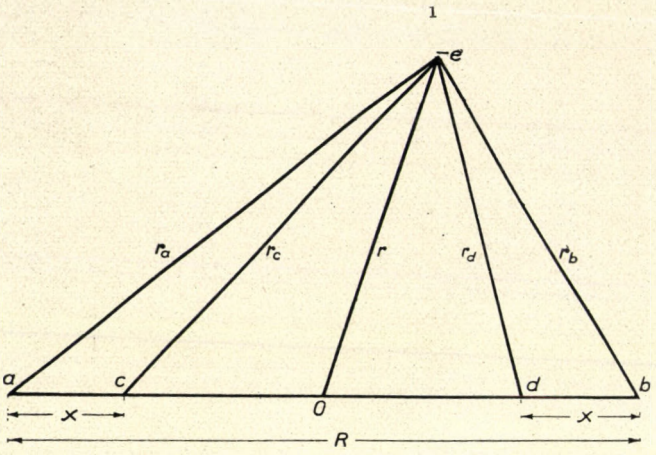


Fig. 1. Summarizing the notations. The two protons occupy the points a and b, the electron the point 1.

energy closely approximates the best results obtained by other methods when neglecting the correlation. We thought it expedient to investigate how the shift of the centres of the eigenfunctions changes the eigenfunctions and the densities of molecules. The most suitable eigenfunction for this purpose is that of the one-electron problem. We have treated the problem of the H_2^+ molecule-ion by shifted-centre eigenfunctions.

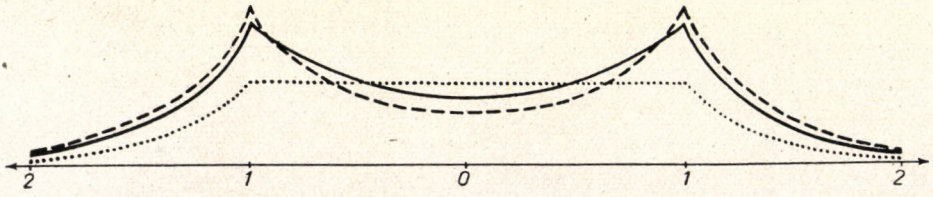


Fig. 2. Densities along the internuclear axis obtained by the JAMES eigenfunction (fully drawn line), by the FINKELSTEIN-HOROWITZ eigenfunction (dashed line) and by the first approximation of the JAMES eigenfunction (dotted line) in arbitrary units. The distances plotted on the abscissa are given in atomic units. The nuclei occupy the points marked by 1.

We have carried out calculations both with the HEITLER-LONDON-type eigenfunction

$$\psi_{H-L} = A\,(\exp[-Zr_c] + \exp[-Zr_d])\,. \tag{1}$$

and with the first approximation of the JAMES eigenfunction

$$\psi_{J0} = A \exp[-Z(r_c + r_d)] \tag{2}$$

The energy expression

$$E = \frac{\int \psi^* \mathbf{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

formed by the Hamiltonian

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

is easily obtained with the aid of elliptic coordinates (see Fig. 1). The only three-centre integral of

$$K(a, cd) = \frac{1}{\pi} \int \frac{\exp[-r_c - r_d]}{r_a} d\tau \tag{3}$$

type occurring in the calculation is known from SUGIURA's [4] paper.

Using as variational parameters Z and x we obtain with a constant nuclear separation $R = 2$ for the dissociation energy

$$D = |E_{\min} - E_1|$$

(E_1 is the energy of the hydrogen atom in the ground state), the values

$$D_{H-L} = 2{,}562 \text{ eV}$$

and

$$D_{J_0} = 2{,}285 \text{ eV}$$

for the respective parameter values

$$X = 0{,}09; \qquad Z = 1{,}24;$$

and

$$X = -0{,}11; \qquad Z = 0{,}70.$$

The results obtained satisfy our expectation. The centres are shifted in a direction that the resulting density approximates the JAMES density as closely as possible. In the case of the HEITLER-LONDON eigenfunction the centre of the eigenfunction must be assumed between the nuclei in order to increase the electron density between them. In the first approximation of the JAMES eigenfunction the centres are shifted in an outward direction in order to increase the electron density in the immediate neighbourhood of the nuclei which is the most important region for lowering the energy.

It is worth noting that the binding energy value 2,25 eV obtained by FINKELSTEIN and HOROWITZ could be improved to 2,562 eV by shifting the centres, while the same method modified the value 2,176 eV obtained by the first approximation of the JAMES eigenfunction only to 2,28 eV. This fact seems to suggest that one of the most essential properties of an eigenfunction capable of yielding an energy value in as good an agreement with experiment as possible should be to posses a maximum in the immediate neighbourhood of the nuclei. In the case of eigenfunctions originally having this maximum the electron density can be brought close to ϱ_J by shifting the centre, i. e. by the slight variation of the position of the maximum (see Fig. 3) whereas

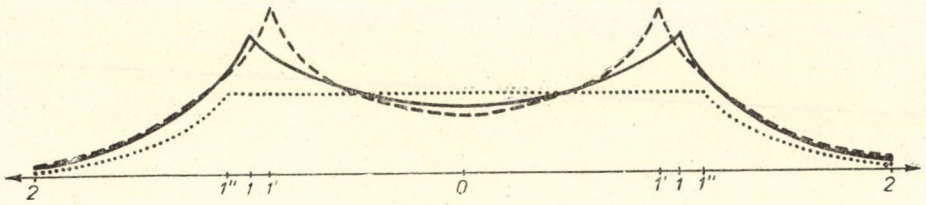


Fig. 3. Densities along the internuclear axis obtained by the JAMES eigenfunction, the shifted-centre FINKELSTEIN-HOROWITZ eigenfunction and the first approximation of the shifted-centre JAMES eigenfunction in arbitrary units. The distances plotted on the abscissa are given in atomic units. The centres of the FINKELSTEIN-HOROWITZ eigenfunction occupy the points marked by 1' and those of the JAMES eigenfunction the points marked by 1''.

an eigenfunction originally lacking such a maximum cannot be endowed with this essential property by shifting its centre. Although there is a maximum in the boundary case $x = R/2$ (here the eigenfunction goes over into the eigenfunction

$$\psi_{EA} = A \exp [-Zr]$$

of the united atom [5]) it is, however, half the way between the two nuclei, thus in this case the electron density is very far from being exact. We have carried out calculations for this boundary case and its immediate neighbourhood too. As the integral (3) is singular for $x = R/2$ the function

$$f(x) = \exp [-r_c - r_d]$$

has been expanded in a series in the vicinity of $x = R/2$ i. e. in terms of the powers of the small quantity $y = R/2 - x$. In this case we obtain for the total energy $-0{,}4668$ in atomic units, i. e. no binding at all.

From these calculations we may draw the conclusion that it is worth attempting to shift the centre of the eigenfunction, i. e. an essential improvement of the energy value can be expected where the shape of the eigenfunc-

tion is originally in qualitative agreement with that of the exact eigenfunction, because here the slight quantitative changes brought about by the shift may favourable influence the charge distribution and with it the value of the dissociation energy.

REFERENCES

1. H. M. James, J. Chem. Phys., **3**, 9, 1935.
2. B. N. Finkelstein and G. E. Horowitz, Zs. f. Phys., **48**, 118, 1928.
3. F. G. Gurnee and J. L. Magee, J. Chem. Phys., **18**, 142, 1950.
4. Y. Sugiura, Zs. f. Phys., **45**, 484, 1927.
5. F. A. Matsen, J. Chem. Phys., **21**, 928, 1953.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1956. IX. 28. — Terjedelem: 15,75 (A/5) ív, 44 ábra

40751/57 — Akadémiai nyomda, V., Gerlóczy-utca 2. — Felelős vezető: Puskás Ferenc

The *Acta Physica* publish papers on physics, in English, German, French and Russian.

The *Acta Physica* appear in parts of varying size, making up one volume.

Manuscripts should be 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 a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Physica* paraissent en français, allemand, anglais et russe 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 es prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction 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.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur des Livres et Journaux «Kultura» (Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21. — Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

«*Acta Physica*» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи 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 предприятие по внешней торговле книг и газет »*Kultura*« (*Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21.* Текущий счет № 43-790-057-181), или его заграничные представительства и уполномоченные.

45,— Ft

INDEX

Gy. Gergely: Some Optical Properties of Single Microcrystals. — *Дь. Гергей:* Некоторые оптические свойства микромонокристаллов 1

L. Takács: Über die wahrscheinlichkeitstheoretische Behandlung der Anodenstromschwankungen von Elektronenröhren. — *Л. Такач:* О теории вероятностей колебаний анодных токов в электронных лампах 25

Chr. Christov: Über die Wanderung der Moleküle in einem Gase, II — *Хр. Христов:* О перемещении молекул в газе, II 51

Chr. Christov: Über die Wanderung der Moleküle in einem Gasgemisch. — *Хр. Христов:* О перемещении молекул в газовой смеси 67

T. H. Tarnóczy: The Speech Noise and its Spectrum. — *Т. Тарноци:* Шум разговора и его спектр 87

L. Jánossy and *D. Kiss:* On the Statistics of the Determination of the Mean Life of μ-Mesons. — *Л. Яношши* и *Д. Кишш:* О статистике определения времени полураспада μ-мезонов 107

I. Deëzsi and *T. Mátrai:* Further Bands in the γ, ε and β Band Systems of the Molecular Spectrum of Nitric Oxide. — *И. Дежи* и *Т. Матраи:* Новые полосы в γ-, ε-, и β-системах полос спектра молекулы NO 111

J. Antal and *A. König:* Combined Vacuum Meter for Laboratory Use. — *Й. Антал* и *А. Кёниг:* Комбинированный вакуумметр для лабораторных измерений 117

G. Marx and *M. A. Ziegler:* Relativistic Two-Body Problem in the Classical Theory of Meson Field. — *Г. Маркс* и *М. А. Циглер:* Релятивистская проблема двух тел в классической теории мезонного поля 125

E. Bujdosó und *L. Medveczky:* Die Empfindlichkeitsuntersuchung der Agfa K2 Kernspuremulsionen mit dem Isotop J^{131}. — *Э. Буйдошо* и *Л. Медвецки:* Исследование чувствительности ядерно-физических эмульсий Агфа К2 с помощью изотопа J^{131} 135

T. Шиклош: К квантовой теории ферромагнитных полупроводников — *T. Siklós:* On the Quantummechanical Theory of Ferromagnetic Semiconductors 141

R. Gáspár: United Atom Model of the H_2^+ Molecule-Ion. — *Р. Гашпар:* Новое исследование молекулярного иона H_2^+ 151

K. Ladányi: Zur statistischen Näherung des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik I. — *К. Ладаньи:* О статистической приближении квантовомеханической проблемы многих частиц I 161

Краткие сообщения — Brief Reports — Kurze Mitteilungen

K. L. Nagy: On the Equation for a Distinguished Component of the State Vector 167

Gy. Gergely: The Calorimetric Determination of the Efficiency of ZnS-Type Luminescent Materials 171

R. Gáspár and *B. Koltay-Gyarmati:* New Investigation of the H_2^+ Molecule-Ion 175

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

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

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS VII FASCICULUS 2

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1957

ACTA PHYS. HUNG.

ACTA PHYSICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

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

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

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

A közlésre szánt kéziratok 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 utca 21. Bankszámla 04-878-111-46), külföld számára pedig a „Kultura" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die *Acta Physica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der Physik in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Physica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu richten:

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. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultura« (Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21. Bankkonto Nr.: 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

BEITRÄGE ZUR THEORIE DER VOLUMENSTRAHLER MIT BESONDERER RÜCKSICHT AUF DIE MIKROTECHNIK

Von

F. DULLIEN

LEHRSTUHL FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von G. Schay. — Eingegangen: 28. IV. 1956)

Auf Grund geometrisch-optischer Überlegungen wird gezeigt, dass falls der Brechungsexponent der untersuchten Flüssigkeit nur etwas grösser ist als der des Streurohrmaterials, mit einem Streurohr, dessen Querschnittsabmessungen den Spaltabmessungen ungefähr gleich sind, und das beliebig lang sein darf, unter sonst gleichen Bedingungen der gleiche (zugleich auch maximale) Lichtstrom in den Kollimator gesandt werden kann wie mit einem beliebig dicken Rohr derselben Länge. Gleichzeitig wird auch die Qualität der Aufnahme durch das Störlicht aus den Streurohrwänden nicht beeinträchtigt.

Es wurde experimentell gefunden, dass unter gegebenen Bedingungen bei Verwendung von Kapillarstreurohren von cca. 1 mm lichter Weite und 250 mm Länge das Signal-Geräusch-Verhältnis der Raman-Aufnahmen tatsächlich dasselbe ist wie bei Verwendung eines Standardrohres, bei dem die üblichen Vorsichtsmassregeln einwandfrei erfüllt werden.

Bei solchen Flüssigkeiten hingegen, deren Brechungsexponent kleiner als der des Streurohrmaterials ist, wurde bei Verwendung derselben Kapillarstreurohre experimentell eine Erniedrigung des Signal-Geräusch-Verhältnisses auf etwa 60% beobachtet.

Versuche, die darauf abzielten, von kleinen Mengen Analysenflüssigkeit mit einfachen Mitteln und möglichst kurzer Belichtungszeit Ramanaufnahmen zu machen, führten zu dem Ergebnis, dass Verwendung von langen Kapillaren statt der üblichen dickeren Streurohre keine Verlängerung der Belichtungszeit erforderlich macht, und dass dabei augenscheinlich auch die Qualität der Aufnahmen nicht beeinträchtigt wird. Da man auf Grund der meisten Literaturstellen im Fall von dünnen Kapillaren mit einem grossen Störeffekt der Glaswände zu rechnen hätte, schien es angebracht, die ganze Frage der Volumenstrahler einer etwas eingehenderen theoretischen Analyse zu unterwerfen und die so gefundenen, zum Teil neuen Feststellungen auch experimentell nachzuprüfen. Die diesbezügliche Literatur ist im Literaturverzeichnis [1a—13] aufzufinden.

Theoretischer Teil

Der Einfachheit halber soll ein Streurohr mit kreisförmigem Querschnitt betrachtet werden, unsere Ergebnisse gelten jedoch im wesentlichen auch für andere Formen. Es wird, wie üblich, angenommen, dass jeder Lichtpunkt innerhalb des Rohres mit gleicher Intensität in jeder Richtung gleichmässig strahlt, von etwaiger Lichtabsorption wird also abgesehen.

Es leuchtet ein, dass nur diejenigen Strahlen für die Ausleuchtung des Spektrographen in Betracht kommen, die nach Austritt aus dem Streurohr mit

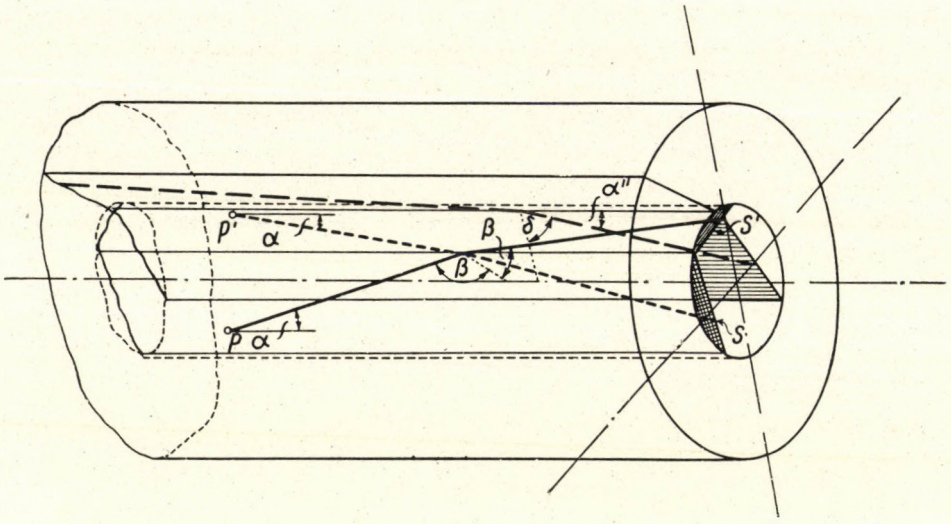


Fig. 1a

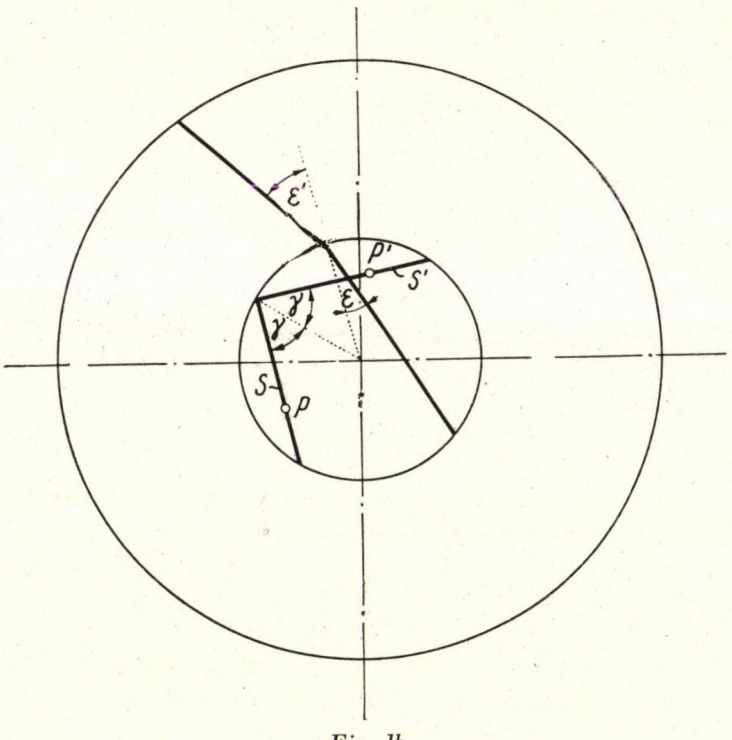


Fig. 1b

der optischen Achse (gemeinsame Achse des Kollimators und des Streurohrs) einen Winkel kleiner als der halbe Öffnungswinkel des Kollimators einschliessen. Der effektive halbe Öffnungswinkel des Kollimators innerhalb der Flüssigkeit (also mit Berücksichtigung des Brechungsindex der Flüssigkeit) sei α (s. Fig. 1*a* u. 1*b*), ein aus dem Punkt P unter diesem Winkel ausgehender Strahl treffe die Glaswand unter dem Einfallswinkel β, und der Winkel, den irgendeine durch den Einfallspunkt parallel zur optischen Achse gelegte Ebene mit dem Einfallslot bildet, sei γ. Da nach der sphärischen Trigonometrie zwischen diesen Winkeln die Gleichung

$$\cos\beta = \cos(90^\circ - \alpha)\cos\gamma \tag{1}$$

besteht, ist es einleuchtend, dass falls die Beziehung

$$n_{\text{rel}} = \frac{n_{\text{Flüssigkeit}}}{n_{\text{Glas}}} \geqq \frac{1}{\sin(90^\circ - \alpha)} \tag{2}$$

erfüllt ist, alle diejenigen, aus dem Zylinderinnern kommenden Strahlen, die mit der optischen Achse einen Winkel kleiner als α einschliessen, an der Wand des Rohres Totalreflexion erleiden. Strahlen, welche in Ebenen verlaufen, die auch die Rohrachse enthalten ($\gamma = 0$), verbleiben natürlich auch nach erfolgter Reflexion in dieser Ebene, während sonst der reflektierte Strahl in eine Ebene S' hinübertritt, die in bezug auf das Einfallslot symmetrisch zur ursprünglichen Ebene S liegt. Zu jedem Punkt P in der Ebene S gehört mithin ein konjugierter Punkt P' in der Ebene S'. Es folgt daraus, dass die Schnittlinie einer jeden zur Rohrachse parallelen Ebene mit der Austrittsfläche gleich stark beleuchtet wird, und diese Beleuchtungstärke ist gleich dem gesamten Lichtstrom, der von allen in dieser Ebene gelegenen Leuchtpunkten zusammen, innerhalb des Winkels 2α, in dieser Ebene verlaufend ausgeht. Infolge der Totalreflexion ist also die Leuchtdichte der Stirnfläche des Rohres innerhalb des Winkels 2α gleichmässig, von dem Rohrdurchmesser unabhängig und proportional der leuchtenden Länge.

Unter solchen Umständen kann somit die dem Spalt zugewandte Stirnfläche des Streurohres als Lichtquelle für den Spektrographen betrachtet werden. Wenn das Rohr so vor dem Spalt angeordnet wird, dass seine Stirnfläche den Raum zwischen den den Öffnungswinkel des Kollimators bestimmenden Ebenen vollkommen umfasst, so ist zu erwarten, dass es für die Ausleuchtung des Kollimators ebenso effektiv sein wird wie ein gleich langes und in demselben Masse beleuchtetes Streurohr von beliebigem Durchmesser.

Selbstverständlich ist der kleinste Wert des Streurohrdurchmessers, bei dem diese Überlegungen noch gültig sind, gleich der Spaltlänge des Kollimators. In diesem Grenzfall sollte das Austrittsfenster des Rohres ganz bis an den

Spalt des Kollimators herangeschoben werden. Wenn aus technischen Gründen dies nicht möglich wäre, so kann dasselbe Ziel auch so erreicht werden, dass das Austrittsfenster des Streurohres mit einer Kondensorlinse von wenigstens der doppelten Lichtstärke des Kollimatorobjektives im Verhältnis 1 : 1 auf den Spalt abgebildet wird, da dadurch in der Ebene des Spaltes derselbe Strahlengang wie im direkten Fall gesichert ist.

Offenbar kann mit der Kondensorlinse auch ein vergrössertes Bild des Austrittsfensters auf den Spalt geworfen werden, was auch die Verwendung von Streurohren von noch kleineren Querschnittsabmessungen gestattet. Es muss aber dabei beachtet werden, dass in diesem Fall auch solche Strahlen zur Kollimatoröffnung gelangen können, welche bei der direkten Methode und auch bei der 1 : 1 Abbildung abgelenkt werden. Folglich kommt bei dieser Methode die Verwendung von noch engeren Rohren nur dann in Betracht, wenn der Wert des Brechungsexponenten der Flüssigkeit den des Streurohrmaterials beträchtlich übersteigt.

Wir wenden uns noch der Frage der Störstrahlung aus der Glaswand zu. Es sei (s. Fig. 1*a* u. 1*b*) α^* der Winkel, den ein aus der Glaswand kommender Strahl mit der optischen Achse einschliesst, der Brechungswinkel für denselben Strahl δ, und die Winkel, die eine beliebige, zur optischen Achse parallele Ebene vor und nach Brechung mit dem Einfallslot einschliessen, seien mit ε' und ε bezeichnet. Es gilt dann :

$$\cos \delta = \cos (90^\circ - \alpha^*) \cos \varepsilon . \tag{3}$$

Man sieht daraus, dass Strahlen nur unter Winkeln $\alpha^* > \alpha$ in das Rohrinnere von aussen eintreten können. Ist die Bedingung (2) erfüllt, so können mithin solche Strahlen nicht zum Austrittsfenster gelangen, die Möglichkeit eines solchen Störeffektes ist also ausgeschlossen.

Im experimentellen Teil wird über Versuche berichtet, die obige Aussagen betreffend Leuchtstärke und Störeffekt bestätigen, zugleich aber auch auf das Gebiet ausgedehnt wurden, wo die Bedingung (2) nicht erfüllt ist.

Experimenteller Teil

Die Abmessungen unseres Kollimators sind : $f = 300$ mm, $2b = 60$ mm, $2s = 0{,}75$. Der halbe Öffnungswinkel beträgt also in Luft ungefähr 5°43'. Der Brechungsexponent der als Streurohr dienenden Kapillaren (lichte Weite cca. 1,5 mm, Gesamtlänge cca. 250 mm, nützliche Länge cca. 120 mm) ist $n_D = 1{,}472$. Der Kleinstwert des Brechungsexponenten der Flüssigkeit, bei dem die Bedingung (2) noch erfüllt ist, ergibt sich daraus zu $n_D = 1{,}4754$.

Es wurden mit einer Reihe von Pyridin ($n_D = 1{,}505$)-Aethanol ($n_D = 1{,}362$)-Gemischen verschiedener Zusammensetzung Aufnahmen gemacht.

Von jedem Gemisch wurde das mit Hg erregte Ramanspektrum mittels Hanauer Quecksilberdampflampen Typ S 500 ohne jedweden Filter aufgenommen und zwar einmal in einem Standardstreurohr, dessen Wände überall weit »ausserhalb« der den Öffnungswinkel des Kollimators bestimmenden Ebenen lagen, sodann in zwei Kapillaren von sehr verschiedener Wanddicke (1 mm bzw. 3 mm) aber sonst gleichen Abmessungen (lichte Weite cca. 1,5 mm).

Auf jeder Aufnahme wurde für eine willkürlich ausgewählte starke Pyridinlinie das Verhältnis ihrer Intensität zur Intensität des kontinuierlichen Untergrundes bei derselben Wellenlänge (Signal-Geräusch-Verhältnis) photometrisch

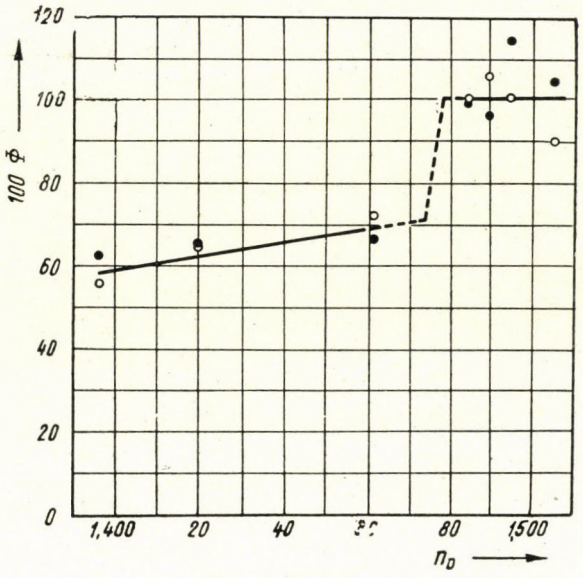


Fig. 2

bestimmt, und dann der Quotient Φ aus dem für die gebrauchte Kapillare und für das Standardrohr gefundenen Verhältnis gebildet.

Von der Mehrzahl der Gemische wurden die Aufnahmen in jedem Streurohr mehrmals wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu kontrollieren. Leider musste eine ziemlich grosse Streuung der Ergebnisse festgestellt werden, was wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass mangels Stabilisierung die sehr grossen Netzspannungsschwankungen nicht nur auf die absolute Grösse der Intensität der Erregerlinie (wovon wir durch die Bildung des Signal-Geräusch-Verhältnisses frei zu werden hofften), sondern selbst auf die relative Intensität des kontinuierlichen Anteils des Erregerspektrums eine Wirkung ausgeübt haben.

Trotzdem erscheint das auf Grund unserer Resultate erhaltene Bild ziemlich eindeutig. Die Endergebnisse der Messungen sind aus Fig. 2 zu ersehen,

wo $\Phi \times 100$ als Funktion des Brechungsexponenten der Gemische aufgetragen wurde. Die durch die Messpunkte gelegten »besten« Geraden sind kontinuierlich ausgezogen und dann gestrichelt auf das mittlere Gebiet extrapoliert. Die beide Stufen verbindende, fast senkrecht verlaufende gestrichelte Gerade umfasst das Übergangsgebiet, wo $1 < n_{\text{rel}} < \frac{1}{\sin(90° - \alpha)}$. Die ausgefüllten Kreise beziehen sich auf das dickwandige, die leeren Kreise dagegen auf das dünnwandige Kapillarstreurohr. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, dass die Grösse Φ bei den Gemischen mit Brechungsexponenten 1,505, 1,490 und 1,485 um die Einheit, bei den Gemischen mit Brechungsexponenten 1,461, 1,420 und 1,396 aber um den Wert 0,6 schwankt, unabhängig von der Wandstärke des Kapillarrohres und praktisch auch von dem Brechungsexponenten des Gemisches. Da der kontinuierliche Untergrund der Aufnahmen beim Unterschreiten des kritischen Wertes von n_{rel} im Durchschnitt nicht intensiver wurde, glauben wir dieses Ergebnis — allerdings nur qualitativ — damit erklären zu können, dass derjenige Bruchteil des Streulichtes, welcher einmal ins Glas übergetreten ist, praktisch verloren geht, und dass andererseits das Glas und die untersuchten Gemische das kontinuierliche Spektrum des Quecksilberbogens anscheinend ungefähr gleich stark streuten. Allerdings kann dieser Punkt damit noch nicht als abgeschlossen gelten, vielmehr wäre eine eingehendere Untersuchung nötig. Da wir aber zwischen Streurohren von so verschiedenen Wanddicken praktisch keinen Unterschied gefunden haben, konnten wir auf jeden Fall davon absehen, auf die Verwendung von dünnwandigen Streurohren besonderes Gewicht zu legen.

Mein Dank gebührt Herrn Prof. G. SCHAY für sein Interesse an der Arbeit und für wertvolle Unterstützung, sowie den Herren Dr. G. VARSÁNYI und J. SZATHMÁRY für fördernde Diskussionen und Herrn T. BRAUN für wertvolle Mithilfe in der Ausführung der Experimente. Dem Zentralen Forschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften bin ich für materielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Ganz besonders möchte ich Herrn S. G. RAUTIAN, Moskau, für wertvolle briefliche Bemerkungen zu meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

SCHRIFTTUM

1a. J. R. NIELSEN, J. Opt. Soc. Am., **20**, 701, 1930.
1b. J. R. NIELSEN, J. Opt. Soc. Am., **37**, 494, 1947.
2. H. L. WELSH, M. F. CRAWFORD und G. D. SCOTT, J. Chem. Phys., **16**, 97, 1948.
3. G. G. SLJUSSAREW und V. M. TSCHULANOWSKY, Journ. Techn. Phys., XVIII. 664, 1948.
4. G. HANSEN, Optik, **6**, 337, 1950.
5. W. BECKER, Optik, **8**, 173, 1951.
6. SAN-ICHIRO MIZUSHIMA, TAKETITO SHIMANOUCHI und TADAO SUGITA, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3811, 1950.
7. M. VACHER, Y. LORTIE und F. MORIN, Congr. groupement avance méthode anal. spectrograph. produits mét. (Paris) 11, 89—90; 1949.
8. M. VACHER und Y. LORTIE, Compt. rend., **231**, 1140—2, 1950.

9. S. G. Rautian, Journ. Exp. u. Theor. Phys., **27**, 625, 1954.
10. A. Dadieu, Z. angew. Ch., **49**, 344, 1936.
11. K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren. Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9/VI. Akad. Verlagsges., Leipzig, 1943.
12. F. Dullien, Magyar Kémiai Folyóirat, **59**, 8, 1953.
13. J. U. White, N. L. Alpert u. A. G. DeBell, J. Opt. Soc. Am., **55**, 154, 1955.

К ТЕОРИИ ОБЪЕМНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ С ОСОБЫМ ВЗГЛЯДОМ НА МИКРОТЕХНИКУ

Ф. ДУЛЛИЕН

Резюме

На основе геометрическо-оптических рассуждений показывается, что в том случае, когда показатель преломления исследуемой жидкости по крайней мере немного больше, чем показатель вещества трубки рассеяния, можно достичь, что с помощью такой трубки, поперечные размеры которой приблизительно соответствуют размерам щели, и которая может иметь любую длину, пропускается такой же — (причем максимальный) световой поток через коллиматор, как — в равных прочих условиях — с помощью трубки имеющей такую же длину, а любую толщину. При этом, мешающий свет, исходящий от стенки трубки рассеяния нисколько не ухудшает качество снимок.

Экспериментально установлено, что при данных условиях, в случае применения капиллярных трубок рассеяния с внутренним сечением 1 мм и с длиной 250 мм, отношение сигнала к шуму, присъемке спектров комбинационного рассеяния действительно такое же, как в случае применения стандартной трубки, где обыкновенные меры предосторожности приняты без упрека. Напротив этого, при таких жидкостях, показатель преломления которых меньше, чем у вещества трубки рассеяния, в случае применения таких же капиллярных трубок, отношение сигнала к шуму уменьшается примерно до 60% согласно экспериментальным данным.

ON THE TRANSITION EFFECT OF EXTENSIVE AIR SHOWERS

By

A. Somogyi

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 3. V. 1956)

From experimental results reported in a previous paper it is concluded that the ratio of the number of primary particles in an extensive shower, which are capable of producing at least one ionizing secondary beneath a given absorber, to the number of all ionizing particles (this ratio is called "transition factor") depends on the shower density. It follows further that the transition factor is a power function of the total number of particles contained in the shower with an exponent between 0 and 0,2 for thicknesses of lead absorber between 0 and 25 mm. This power function permits the determination of the average total number of particles contained in showers registrated by the apparatus and the average distance of the shower axis from the apparatus.

I. Introduction

In a previous paper [1] measurements were reported concerning the transition effect of extensive air showers. These measurements, carried out simultaneously with counter surfaces of different areas, have shown that the variation of the counting rate with the thickness of absorber depends on the area of the counter surfaces. Measurements leading to similar, but somewhat less pronounced results have also been reported by other authors [2], [3]. These results cannot be reconciled with the simplifying assumptions hitherto generally accepted. It seems therefore necessary to revise the treatment of the phenomenon. This paper is a first attempt in this direction.

II. The usual treatment of the problem

Let us denote by x the density of the extensive air shower (i. e. the number of ionizing particles per unit area) and by $\beta(\theta)x$ the density of particles (ionizing and non-ionizing together) which produce at least one ionizing particle under an absorber of thickness θ. $\beta(\theta)$ will in the following be called the transition factor. Obviously

$$\beta(\theta) = p(\theta) + \alpha q(\theta),$$

where $p(\theta)$ is the probability that an ionizing particle either itself comes through the absorber or produces at least one ionizing secondary beneath it; $q(\theta)$ is

the probability that a non-ionizing particle produces at least one ionizing secondary under the absorber and α is the ratio of non-ionizing particles to the number of ionizing particles in the shower falling on the top of the absorber.

It has hitherto generally been assumed that $\beta(\theta)$ is, for fixed θ, in first approximation the same for all showers, that is that $\beta(\theta)$ is in first approximation independent of x. However, this assumption is inconsistent with the experimental results reported in [1], as will be shown presently.

Let us consider $C_n(S, \theta)$, the rate of showers observed under an absorber of thickness θ with an n-fold coincidence arrangement containing counters of surface areas S. If the distances between the counter batteries are small enough the shower density x can be considered to be constant over the whole area covered by the apparatus, so that we can write

$$C_n(S, \theta) = \int_0^\infty A(x)(1 - e^{-S\beta x})^n \, dx , \tag{1}$$

where

$$A(x) = a\, x^{-\gamma-1} \tag{2}$$

is the differential density spectrum of the showers observed without absorber.

On the basis of (1) and (2), supposing that β is independent of x, we get

$$C_n(S, \theta) = c\,[S\,\beta(\theta)]^\gamma , \tag{3}$$

where

$$c = a \int_0^\infty z^{-\gamma-1}(1 - e^{-z})^n \, dz .$$

From equation (3) follows that plotting $\ln C_n(S, \theta)$ versus $\ln S$ with θ as parameter we get parallel straight lines since γ is independent of θ as can be seen from the defining equation (2). As against this the measurements reported in [1] show that although the dependence is indeed linear, the direction of the straight lines depends on the thickness of the absorber, that is the experiments show

$$C_n(S, \theta) = c(\theta) \cdot S^{\gamma(\theta)} . \tag{4}$$

Numerical values for the functions $\gamma(\theta)$ and $c(\theta)$ were given in [1]. We mention that the constants γ and c figuring in (2) and (3) agree of course with the values of the functions $\gamma(\theta)$ resp. $c(\theta)$ at $\theta = 0$.

From equation (3) follows further that the quantity

$$R(\theta) = C_n(S, \theta)/C_n(S, O) ,$$

i. e. the variation of observed shower rate with absorber thickness is independent of S, since from equation (3) and from the identity $\beta(0) = 1$ it can be seen that

$$R(\theta) = [\beta(\theta)]^{\gamma}$$

in contradiction to the experimental results reported in [1] and elsewhere, which show that $R(\theta)$ depends on the counter area.

Thus interpreting the experimental results we have to conclude that β cannot be assumed to be independent of x.

III. The dependence of the transition factor (β) on the shower density (x)

Introducing the experimentally established relations (4) and (2) into equation (1), it follows that

$$c(\theta)\, S^{\gamma(\theta)} = a \int_0^{\infty} x^{-\gamma-1} (1 - e^{-S\beta x})^n \, dx \,, \tag{5}$$

where both functions $\gamma(\theta)$ and $c(\theta)$ as well as the constant γ are known from experiment. Thus equation (5) can be considered an integral equation for the determination of the function

$$\beta = \beta(\theta, x) \,. \tag{6}$$

It is easily seen that (5) can be satisfied by a function of the form

$$\beta = B(\theta)\, x^{\varepsilon(\theta)} \,, \tag{7}$$

if

$$\varepsilon(\theta) = \frac{\gamma}{\gamma(\theta)} - 1 \tag{8}$$

and

$$B(\theta) = \left[\frac{c(\theta)}{c} \cdot \frac{\gamma}{\gamma(\theta)} \cdot \frac{\int_0^{\infty} z^{-\gamma-1} (1 - e^{-z})^n \, dz}{\int_0^{\infty} z^{-\gamma(\theta)-1} (1 - e^{-z})^n \, dz} \right]^{1/\gamma(\theta)} . \tag{9}$$

In Table I p. 193 are given the values of $\varepsilon(\theta)$ and $B(\theta)$ for various absorber thicknesses together with the corresponding experimental values of $\gamma(\theta)$ and $c(\theta)$ (taken from [1]) from which they were calculated, and in Figs. 1 and 2 the functions $\varepsilon(\theta)$ and $B(\theta)$ are plotted against θ. The values of $c(\theta)$ and $B(\theta)$ strongly depend on the units chosen, therefore their values given in Table I and Fig. 2 contain some arbitrariness.

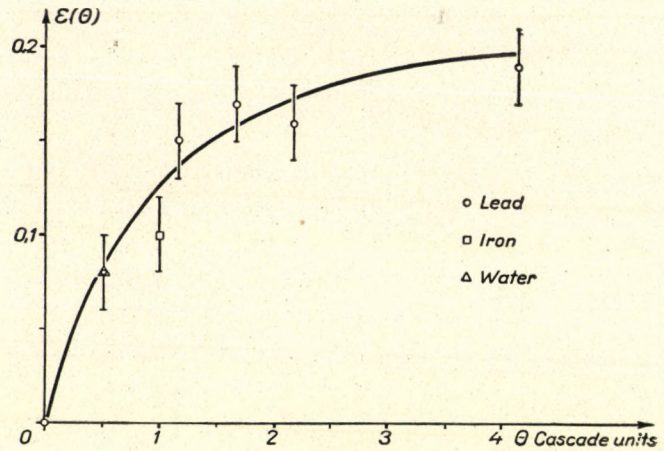


Fig. 1

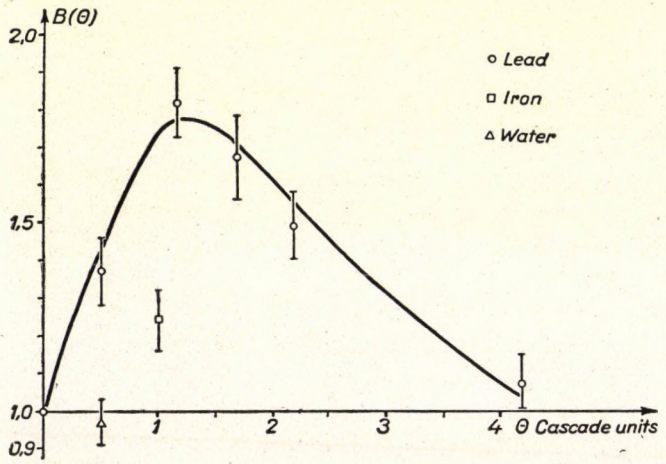


Fig. 2

IV. The dependence of the transition factor (β) on the total number of particles (N) contained in the shower and on the distance of the shower axis (r) from the apparatus

It is difficult to find a physical interpretation for equation (7) since it is obvious that the transition factor can but indirectly depend on the shower density. The transition factor is directly determined by the nature and the energy spectrum of the particles falling on the absorber as well as by the ratio a. These quantities are in turn functions of the energy of the primary particle initiating the shower and of the distance of the shower axis from the apparatus. It seems

Table I

Absorber θ	$\gamma(\theta)$	$c(\theta)$ units: dm, hour	$\varepsilon(\theta)$	$B(\theta)$ units: dm, hour
0	1,41 ± 0,01	0,60 ± 0,02	0	1
3 mm Pb	1,31 ± 0,02	0,91 ± 0,05	0,08 ± 0,02	1,37 ± 0,09
7 mm Pb	1,23 ± 0,01	1,12 ± 0,04	0,15 ± 0,02	1,81 ± 0,09
10 mm Pb	1,20 ± 0,02	1,12 ± 0,06	0,17 ± 0,02	1,67 ± 0,11
13 mm Pb	1,22 ± 0,01	0,98 ± 0,05	0,16 ± 0,02	1,49 ± 0,09
25 mm Pb	1,18 ± 0,02	0,66 ± 0,04	0,19 ± 0,02	1,08 ± 0,07
18,5 mm Fe	1,28 ± 0,01	0,79 ± 0,04	0,10 ± 0,02	1,24 ± 0,08
187 mm H_2O	1.30 ± 0,02	0,58 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,97 ± 0,06

to be suitable to take the total number N of ionizing particles in the shower as the independent variable, instead of the energy of the primary. Thus we now have

$$\beta = \beta(\theta, N, r), \tag{10}$$

i. e. we investigate the dependence of the transition factor on the shower size N and the distance of the axis r from the recording apparatus. In the following the problem of the determination of $\beta(\theta, N, r)$ from the experimentally known $C_n(S, \theta)$ will be treated.

Let us denote by

$$D(N)\, dN\, d\sigma \tag{11}$$

the rate of showers containing between N and $N + dN$ ionizing particles, the axis of the shower passing through the surface $d\sigma$. It is generally assumed and has recently been confirmed experimentally by DOVŽENKO and NIKOL'SKIJ [4] that the lateral structure of showers of different sizes is the same, that is that the density of ionizing particles x depends on the shower size N and the distance of the axis r in the following way:

$$x = N\varphi(r). \tag{12}$$

Here $\varphi(r)$ means the lateral structure function which is normalized in such a way that

$$\int_0^\infty \varphi(r)\, d\sigma = 1.$$

With (11) and (12) the rate of showers observed without absorber can be written as

$$C_n(S, O) = \int\int D(N)(1 - e^{-SN\varphi})^n \, dN \, d\sigma , \tag{13}$$

where it is supposed that $\varphi(r)$ is constant over the whole area of the apparatus.

It is well known that

$$C_n(S, O) = c\, S^{\gamma} .$$

Introducing this into (13) we get an integral equation for $D(N)$, a possible solution of which is

$$D(N) = D\, N^{-\gamma-1} , \tag{14}$$

which can be demonstrated in a straightforward way. The size spectrum of the extensive air showers is accordingly also a power spectrum with the same exponent as the density spectrum.

On the basis of (12) and (14) the rate of showers observed under the absorber θ is thus

$$C_n(S, \theta) = D \int\int N^{-\gamma-1}(1 - e^{-S\beta N\varphi})^n \, dN \, d\sigma . \tag{15}$$

The measurements reported in [1] rendered relation (4) for the function $C_n(S, \theta)$. Introducing this in (15), we get an integral equation for the determination of $\beta(\theta, N, r)$. Supposing the solution to be of the form

$$\beta(\theta, N, r) = \psi(\theta, r)\, N^{\varepsilon(\theta)} , \tag{16}$$

elementary transformations show that (16) is a solution of (15) if $\varepsilon(\theta)$ is identical with (8) and if

$$\psi(\theta, r) = B(\theta)\,[\varphi(r)]^{\varepsilon(\theta)} , \tag{17}$$

where $B(\theta)$ has to be identical with (9).

From (16) and (17) we get

$$\beta(\theta, N, r) = B(\theta)\,[N\varphi(r)]^{\varepsilon(\theta)} . \tag{18}$$

It would have been possible to arrive at equation (18) in a simpler but rather formal way, namely by introducing (12) into (7). However, even then we would have had to show whether (14) holds and whether $\beta(\theta)$ found in this way satisfies equation (15).

From (18) it can be seen that showers of greater sizes have somewhat larger transition factors. This means that the ratio of particles capable of pro-

ducing at least one ionizing secondary beneath the absorber θ increases with the size of the shower. Further, (18) also gives the dependence of the transition factor on the distance of the axis from the apparatus and since $\varphi(r)$ is a monotonously decreasing function, so is $\beta(r)$. The values of $\varepsilon(\theta)$, as can be seen from the measurements (Table I), are rather small, they hardly exceed 0,2, therefore β varies quite slowly with N and r.

The decrease of β with increasing r can be explained by the circumstance that the mean energy and as a consequence the penetrating power of extensive shower particles decreases with increasing distance from the shower axis. On the other hand it is difficult to find even a qualitative explanation for the increase of β with N. Principally there are three causes which can contribute to such an effect. In particular :

a) For increasing N the penetrating power of the ionizing particles possibly increases. Either because their mean energy increases or because they contain relatively more penetrating particles.

b) The mean energy of the non-ionizing particles may increase with increasing N and therefore the probability to produce ionizing secondaries beneath the absorber increases to some extent.

c) It is possible that the quantity α, that is the ratio of the number of the non-ionizing particles to the number of ionizing particles increases with increasing N.

In order to check these hypotheses further measurements are required.

V. The mean shower size and the mean distance of the axis from the apparatus

The question arises whether varying S and keeping θ fixed the variation of β is due in the first place to the fact that the apparatus selects, depending on S, showers of varying size or rather to it selecting showers at varying distances from the apparatus. So as to decide the problem we calculate the mean size of showers and the mean distance of the shower axis from the apparatus in the case of a given apparatus situated beneath an absorber of thickness θ.

The mean shower size is given by the expression

$$\langle N \rangle = \frac{\int\int N \cdot D\, N^{-\gamma-1} (1 - e^{-S\beta N\varphi})^n \, dN \, d\sigma}{\int\int D\, N^{-\gamma-1} (1 - e^{-S\beta N\varphi})^n \, dN \, d\sigma} .$$

With (18) we get by simple transformations

$$\langle N \rangle = [S\, B(\theta)]^{-1/[\varepsilon(\theta)+1]} \cdot \frac{\int z^{-\frac{\gamma-1}{\varepsilon(\theta)+1}-1} (1 - e^{-z})^n \, dz \int [\varphi(r)]^{\gamma-1} d\sigma}{\int z^{-\frac{\gamma}{\varepsilon(\theta)+1}-1} (1 - e^{-z})^n \, dz \int [\varphi(r)]^{\gamma} \, d\sigma}, \quad (19)$$

whence it can be seen that $\langle N \rangle$ depends both on θ and S. $\varepsilon(\theta)$ does not differ very much from zero, therefore $\langle N \rangle$ is approximately inversely proportional to S. (It is well known, that the mean shower density observed without absorber is inversely proportional to S).

The mean distance of the axis from the apparatus is given by the expression

$$\langle r \rangle = \frac{\int\int r D N^{-\gamma-1}(1 - e^{-S\beta N\varphi})^n \, d N \, d\sigma}{\int\int D N^{-\gamma-1}(1 - e^{-S\beta N\varphi})^n \, d N \, d\sigma} .$$

Again with (18) we get by simple calculations

$$\langle r \rangle = \frac{\int r [\varphi(r)]^\gamma \, d\sigma}{\int [\varphi(r)]^\gamma \, d\sigma} \tag{20}$$

being independent both of θ and S. This means that the mean distance of the axis remains unaffected by the variation of S and even by the variation of absorber thickness.

Thus, the fact that the transition factor of showers observed under an absorber varies with the area of the counter batteries is due chiefly to the circumstance that with different counter areas different shower sizes are selected. The dependence of the transition factor on r is of only minor importance since the mean distances of the axes of showers observed with different counter areas are the same. Thus the assumption that the dependence of β on S is due to the variation of the mean distances of the axes [2] does not seem to be correct.

It must be emphasized, however, that the results reported above are based substantially on the special form of β given in equation (16). It is possible that there are also other solutions of equation (15) from which (19) and (20) possibly do not follow. (19) and (20) can be checked by large hodoscopes, and thus the assumption (16) can also be verified.

VI. Summary

Conclusions were drawn from the experimentally determined values of the function $C_n(S, \theta)$ about function $\beta(\theta, N, r)$. With the assumption expressed by equation (16) it turned out that β increases with increasing N and decreases with increasing r. This means that in a given extensive air shower the ratio of particles capable of producing at least one ionizing secondary beneath an absorber is higher in the regions situated nearer to the axis and further for those showers which contain a greater number of particles the ratio mentioned above is larger. It follows also that $\langle r \rangle$ is independent of S and θ, while $\langle N \rangle$ depends both on S and Θ and is nearly inversely proportional to S.

From the measurements reported in [1] and the results presented in this paper it is obvious that the evaluation of the ratio α of the non-ionizing to the ionizing component must in nearly all cases be revised. Namely, all authors [2], [3], [6] except one [5] have determined α by measuring the quantity $p(\theta) + \alpha\, q(\theta)$ or $\alpha q(\theta)$ and by making use of the values of $p(\theta)$ and $q(\theta)$ calculated theoretically by ARLEY [7] on the basis of the energy spectrum of the electron and photon component of the total cosmic radiation. It seems very doubtful that this spectrum can be accepted even approximately for the electron and photon component of the extensive air showers. The dependence of β on N and r indicates that β rather sensitively depends on the energy spectrum of the shower particles, therefore this spectrum cannot be replaced simply by the spectrum of the total radiation.

Further measurements are needed in order to check the assumption (16) and to throw light on the causes of the dependence of β on N. A more accurate determination of the ratio of the non-ionizing to the ionizing component is possible only after these problems have been cleared up.

I am greatly indebted to Prof. L. JÁNOSSY for much valuable advice and criticism.

REFERENCES

1. L. JÁNOSSY, T. SÁNDOR and A. SOMOGYI, Acta Phys. Hung., **6**, 455, 1957.
2. P. BASSI, A. M. BIANCHI and T. MANDUCHI, Nuovo Cimento, **8**, 735, 1951 and **9**, 358, 1952.
3. C. MILONE, Nuovo Cimento, **9**, 549, 1952; **11**, 241, 1954 and Phys. Rev., **87**, 680, 1952.
4. О. И. Довженко and С. И. Никольский, ДАН. С. С. С. Р. **102**, 241, 1955.
5. D. D. MILLAR, Nuovo Cimento, **8**, 279, 1951.
6. J. M. MASSALSKI, Bull. Ac. Pol. Sci., **2**, 335, 1954.
7. N. ARLEY, On the Theory of Stochastic Processes, Wiley, New York, 1948, p. 165.

О ПЕРЕХОДНОМ ЭФФЕКТЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ВОЗДУШНЫХ ЛИВНЕЙ КОСМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. ШОМОДИ

Резюме

В одной из предыдущих статьей публиковались измерения относящиеся к тому, что переходный эффект распространенных воздушных ливней зависит от площади поверхности счетчиков, избирающих ливни.

В данной статье дается анализ возможных причин этого явления. Показывается, что серии счетчиков с различными поверхностями избирают ливни, ось которых, по крайней мере в первом приближении, находятся на одном и том же расстоянии от установки, но общее число частиц избранных различными поверхностями счетчиков ливней, различно.

На основе этого можно определить зависимость переходного фактора от числа частиц в ливне.

THE WORK FUNCTION OF CATHODES FOR ELECTRONS AND THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF GEIGER-MÜLLER COUNTING TUBES

By

OTTO ORIENT

(Presented by L. Jánossy. — Received 15. VI. 1956)

The paper deals with investigations concerning the relation between the work function of GM counting tube cathodes and the performance characteristics of the tubes. The cathode materials investigated are Zn, Cd, Cu, and Ni.

The results show that for counting tubes of identical geometry and filled to the same pressure, the plateau is longer and its slope lower for tubes with cathodes characterized by larger work functions.

For identical overvoltages the electric charge liberated per count was proved to be the same in counting tubes with different cathodes. It follows that the other conditions being equal, the number of ions per discharge is independent of the material of the cathode.

Introduction

The relation between the electric charge liberated in self-quenching GM counter discharges and the operating voltage of the counters was derived theoretically by WILKINSON [1]. If the number of electrons in the first avalanche is $N(1)$, the condition for the development of a self-sustaining discharge is

$$N(1) \cdot \varepsilon > 1 .$$

Here ε stands for the probability (per electron) of some avalanche breeding the next by the same process. Assuming first, that the gas amplification coefficient increases linearly with field strength, second, that the space charge is uniform along the counter axis, third, that the positive ions are immobile during the whole active phase (i. e., during the spreading along the anode wire of the discharge), fourth, that the electrons freed during the active phase remain on the anode wire, it may be deduced from the above inequality that the relation between the electrical charge flowing in one discharge and the operating voltage of the counter is

$$q = \text{const.} \frac{V}{V_s} (V - V_s) \frac{1}{\log \frac{b}{a}} ;$$

here q is the charge per unit length liberated in one discharge, V_s is the threshold voltage of GM discharge action, b and a are the radii of the cathode and anode, respectively.

According to this formula, the relation between the electrical charge and the operating voltage is almost linear. If there is no discharge going on in the counter, the charge per unit length of anode wire is Q_0, a value determined by the capacitance of the counter and the operating voltage. If $q > Q_0$, the slope of the charge vs. voltage plot falls to half its value for $q < Q_0$; the plot displays a kink for $q = Q_0$.

The relation between the charge and the voltage has been verified experimentally for self-quenching GM counting tubes. The experimentally determined results agree well with the theoretical values. According to some data in the literature [2] the relation between the charge and the voltage is linear. Other authors [3] have found that the increase of the charge is somewhat quicker than linear, in accordance with the calculations of WILKINSON.

As there is no reference to the material of the cathode in the theoretical derivations, it may be expected that the charge per count is independent of the cathode material of the GM counter, i. e. the relation between the charge and the overvoltage should be the same for cathodes made of different metals and characterized by different work functions.

The performance of self-quenching GM tubes is characterized by two data : by the length of the plateau and by its slope. The sloping of the plateau corresponds to spurious multiple counts which appear in ever-increasing numbers as the operating voltage is raised. At a certain value of operating voltage the number of multiple counts increases abruptly. It is at this operating voltage that the plateau ends.

The multiple counts arise as a consequence of processes occurring at the cathode [4, 5]. The number of multiple counts depends directly upon the material of the cathode of the counting tube. If, for instance, the work function of the cathode material is large, the probability of photoelectrons being liberated is small. This explains why the plateau slope of GM tubes with cathodes of larger work function is smaller : the number of multiple counts increases more slowly and the plateau is longer. According to the above reasoning, it seems possible that the length and slope of self-quenching counting tube plateaus depends upon the work function of the cathode material.

The aim of the present work is twofold : first, to investigate whether the same relation between charge and operating voltage holds for tubes with cathodes of different work functions ; second, to establish the relation between the work function of the cathode material and the characteristic data (plateau length and slope) of counter performance.

Experimental arrangement

(a) : A drawing of the counting tubes investigated is shown in Fig. 1, The tubes were provided with cathodes of different materials (Zn, Cd, Cu.

and Ni), but were otherwise of identical dimensions and made of identical materials. The electrode leads were made of tungsten. This was necessitated by the use of C 9 (borosilicate hard) glass which was used because of its relatively high transparency for ultraviolet light down to wave lengths of about 240 mμ. This, in turn, was required in order to ensure the determination of the work functions of the cathode materials (cf. "Determination of Work Functions"). The diameter of the anode wires was 0,1 mm, that of the cathode cylinders 16 mm. The sensitive anode length was 80 mm. The surfaces of the cathodes were meticulously polished and cleaned. So were the glass tubes and the other parts of the counting tubes.

The measurements were performed on eight counting tubes, four pairs of tubes having cathodes of four different materials. The tubes were connected to a manyfold and to a buffer vessel of about 1 litre volume. This system was constructed in such a manner that it could be sealed off the pump stand after

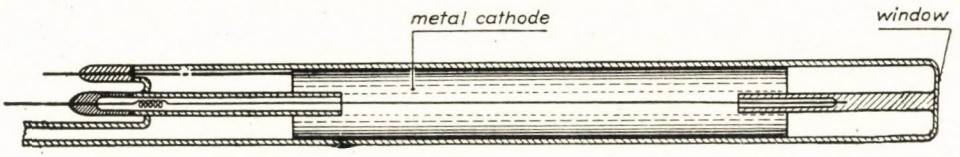


Fig. 1

pumping and filling. This ensured equality and constancy of gas pressure during the whole course of measurements.

Pumping and filling procedures were as follows : In order to eliminate adsorbed moisture, the tubes were baked out at 100—120 °C and pumped off to a vacuum of 10^{-5} mm Hg for six hours. After cooling down the tubes were filled with 150 mm Hg of argon and 10 mm Hg of ethyl bromide. The argon used was of 99,98 per cent or better purity. Ethyl bromide was used because it does not absorb moisture when exposed to the air, and, according to our experience, displays better quenching properties than absolute alcohol.

(b) : Fig. 2 shows the block scheme of the measuring device. The pulses of the counters were measured with a scale-of-1000. The resolving time of the scaler was 5 μs for periodic pulses. As the dead time of the counter tubes was about 60 μs, the scaler was able to count all multiple pulses. The pulse forms of the counting tubes could be checked on the screen of an oscilloscope. The E. H. T. could be smoothly regulated and measured. The cathode of the investigated tube was connected to the negative pole of the E. H. T. source across a high-insulation 2 μF condenser. The potential difference of this condenser was measured with a quadrant electrometer. The two poles of the condenser could be shorted by the switch shown in the Figure.

This arrangement served for measuring plateau length, plateau slope and the amount of electrical charge liberated per count. The plateau length and slope were read from the plot of the GM characteristic, determined with the above arrangement. The charge was measured as follows : with the switch in the open position, the time was measured which was necessary for charging up to 1 volt. The number of pulses of the GM counter tube occurring during this time was determined by means of the scaler. From the capacitance of the con-

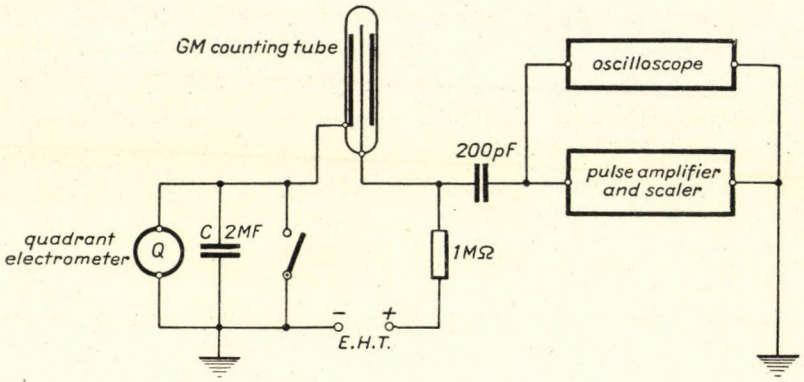


Fig. 2

denser, the potential difference across it and the number of pulses charging it up, the amount of electrical charge liberated in one count could be easily computed.

Counting characteristics

The plateaus of counting tubes with cathodes of different materials (Zn, Cd, Cu, Ni) are plotted in Fig. 3. In determining the plateaus, the counting tubes were irradiated with the gamma rays from a Co^{60} source. The positions of this radioactive source were such that the counting rate was equal to about 1000 c. p. m. in each of the measurements. For the sake of better comparison the plateau plots of Fig. 3 corresponding to the tubes with Cu, Cd and Zn cathodes are shifted by certain amounts of counts. The plateau thresholds and endings are marked by short vertical lines. The threshold values of the counting tubes agree within 1%.

According to the literature, the work function measured in high vacuum is about 5 eV for Ni, about 4,1 eV for Cu, about 3,9 eV for Cd, and about 3,7 eV for Zn [6]. The above plots demonstrate the fact that for cathodes with higher work functions, plateau lengths increase and plateau slopes decrease. As there are rather large discrepancies between work function values determined by

various authors, we determined the work functions of the Ni, Cd, Cu, and Zn cathodes within the counting tubes. (Cf. "Determination of work functions".)

The amount of electrical charge liberated per count

By the method described above in the section "Experimental arrangement (*b*)" we determined the amounts of electrical charge per count and plotted their values against the operating voltages. The results are shown in Fig. 4, the plots relating to Cu, Cd, and Zn cathodes having been shifted by $0{,}4 \cdot 10^{-9}$ Coul, $0{,}8 \cdot 10^{-9}$ Coul and $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ Coul, respectively. This was done because the charge values for counting tubes of different cathode materials agreed to such an extent, that the plots are indistinguishable (the largest deviation being less than 5%). The values corresponding to the endings of plateaus are marked by dashed vertical lines.

The determination of work functions

One of the methods for determining work functions published in the literature runs as follows : a vacuum photocell is constructed, its cathode being made of the material in question. The photocell is illuminated by light from a monochromator. Shifting the wave length of the incident light and measuring the current through the photocell, one can determine the wavelength of light at which the cathode begins to emit electrons. This maximum wavelength, converted to the corresponding eV value, yields directly the work function.

The work function values for the cathodes of the counting tubes, filled with the self-quenching gas mixture and ready for use, were measured by a similar method. The light source of the quartz prism monochromator used was a high-pressure hydrogen lamp. The monochromator was used in the ultraviolet region (down to $\lambda = 240$ mμ), as the work functions of the investigated cathodes correspond to this range. In this range of wavelengths the slit width of the monochromator was of the order 0,1—0,01 mμ. The cathodes of the counting tubes were illuminated through a thin window (cf. Fig. 1) in the counter wall and the pulses of the tubes (which were operated at a voltage corresponding to the centre of the plateau) were registered. As long as the wavelength of the illuminating light remained above the value corresponding to the work function, the counting rate remained equal to the background effect of the tube. On decreasing the wavelength of the light, an ever-increasing counting rate was observed. The work function corresponds to the wavelength, where the counting rate rises above the background rate. This method is more sensitive than the one employing photocells, as every single photoelectron is counted.

The work function values obtained for the various cathodes were respectively : 5,01 eV for Ni, 4,07 eV for Cu, 3,93 eV for Cd, 3,71 eV for Zn.

Results

The length of the plateau is defined as follows: the plateau is taken to begin at the voltage (threshold voltage), where the pulses of the counting tube

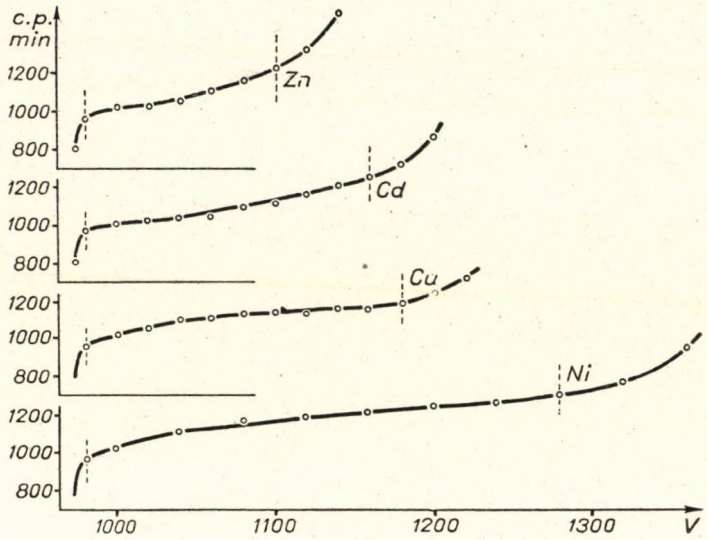


Fig. 3

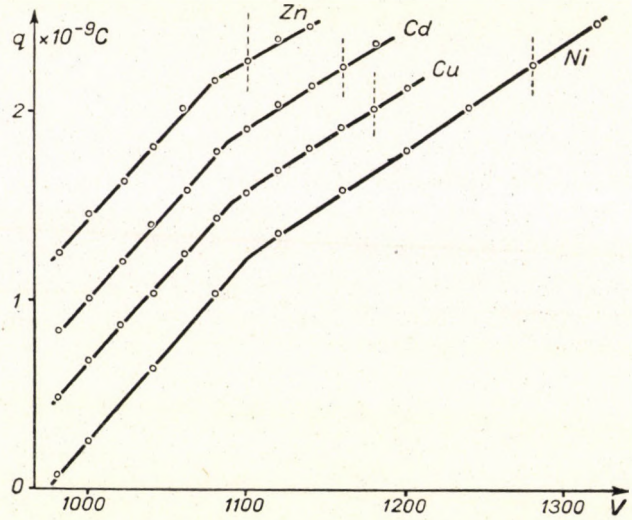


Fig. 4

are of uniform amplitude, i. e. where the range of limited proportionality ends. This may be established by means of an oscilloscope. The plateau is taken to

end at the voltage where the number of multiple pulses increases abruptly (see Fig. 3).

The slope of the plateau is computed by taking the average of relative counting rate increase per volt for the whole of the plateau.

Table 1

	Plateau length (V)	Plateau slope ($\%/V$)	Charge (coul)	Number of ions	Work function (eV)
Ni	300	0,0978	$2{,}22 \cdot 10^{-9}$	$1{,}37 \cdot 10^{10}$	5,01
Cu	200	0,1018	$1{,}61 \cdot 10^{-9}$	$1{,}01 \cdot 10^{10}$	4,07
Cd	180	0,1580	$1{,}42 \cdot 10^{-9}$	$8{,}86 \cdot 10^{9}$	3,93
Zn	120	0,1860	$1{,}06 \cdot 10^{-9}$	$6{,}29 \cdot 10^{9}$	3,71

In the Table, plateau lengths and slopes for counting tubes with various cathodes are shown as well as the amount of ions liberated in one discharge at the working voltage corresponding to the end of the plateau, finally also the work functions of the particular cathodes.

The accuracy of the measured data was checked by control measurements. The error of plateau length determinations amounts to 2,5%, the error of plateau slope determinations to 10%, the error of charge determinations to less than 5%, the error of work function determinations to 0,6%.

The conclusion to be drawn from Fig. 3 and the Table is the following : the electrical charge liberated in one single pulse within self-quenching GM tubes (and consequently the number of ions per discharge in this kind of tubes as well) is independent of the material of the cathode. This means that for identical overvoltages the number of ions reaching the cathode is always the same, irrespective of the cathode material ; nevertheless, the plateaus of counting tubes with cathodes of higher work functions are longer and their slope is lower. This means that the other conditions (e. g. gas fillings) being equal, the work functions of the cathode material determine plateau lengths and slope values for self-quenching GM tubes.

REFERENCES

1. D. H. Wilkinson, Phys. Rev., **74**, 1417, 1948.
2. A. G. Fenton and E. W. Fuller, Proc. Phys. Soc., **62**, 32, 1949.
   D. Blanc and H. Zyngier, Le Journ. de Phys. et le Rad., **15**, 1, 1954.
3. H. G. Stever, Phys. Rev., **61**, 38, 1942.
   S. Liebson, Phys. Rev., **72**, 602, 1947.
   J. D. Gragys and A. A. Jaffe, Phys. Rev., **72**, 784, 1947.
4. L. E. Oliphant and P. B. Moon, Proc. Roy. Soc., **127**, 373, 1930.

5. S. H. Korff and K. D. Present, Phys. Rev., **65**, 274, 1944.
6. G. N. Glasoe, Phys. Rev., **38**, 1490, 1931.
P. Lukirsky and S. Prilesaev, Zs. f. Phys., **49**, 236, 1928.
G. B. Welch, Phys. Rev., **32**, 657, 1928.
H. Bomke, Ann. d. Phys., **10**, 579, 1931.

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ И СВОЙСТВА СЧЕТЧИКОВ Г. М.

О. ОРИЕНТ

Резюме

Исследовано влияние на характеристику самогасяющихся счетчиков Г. М работы выхода катода, а именно металлов Zn, Cd, Cu и Ni.

При одинаковом давлении наполняющего газа и тождественной геометрии счетных труб длина плато больше, а крутизна его меньше у счетчиков с катодом из вещества с большей работой выхода.

У счетчиков с различными катодами при одинаковых перенапряжениях получены одни и те же значения для количеств электрического заряда, выделенного в одном разряде. Из этого следует, что число ионов в счетчике не зависит от природы катода.

ÜBER DEN EINFLUSS DER SEKUNDÄRFLUORESZENZ AUF DIE EMISSIONSSPEKTREN FLUORESZIERENDER LÖSUNGEN

Von

A. Budó und I. Ketskeméty

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER UNIVERSITÄT, SZEGED

(Eingegangen: 26. 7. 1956)

Es wird auf Grund einer phänomenologischen Theorie untersucht, inwieweit die von der Reabsorption herrührende Sekundärfluoreszenz die spektrale Verteilung der Emission einer fluoreszierenden Lösung beeinflusst. Dieser Einfluss lässt sich quantitativ durch eine von der Wellenlänge abhängige Funktion charakterisieren, mit welcher noch die unter Berücksichtigung der Reabsorption schon korrigierte Verteilungsfunktion multipliziert werden muss, damit dieses Produkt als das wahre Spektrum angesehen werden kann. Die gewonnenen Zusammenhänge wurden an einer Fluoreszeinlösung experimentell nachgeprüft. Die bei verschiedenen Schichtdicken aufgenommenen und nur mit Rücksicht auf die Reabsorption korrigierten Spektren zeigten eine merkliche Abweichung — in dem Sinne, dass das Maximum bei der Lösung grösserer Schichtdicke nach Rot verschoben war — die Spektren dagegen, bei denen auch die Wirkung der sekundären, tertiären, usw. Fluoreszenz in Betracht gezogen wurde, erwiesen sich als beinahe identisch.

§ 1. Einleitung

Das unmittelbar gemessene, sogenannte äussere Emissionsspektrum einer fluoreszierenden Lösung kann bekanntlich nicht ohne weiteres als Ausgangspunkt für molekularphysikalische Überlegungen dienen; dieselben müssen auf dem wahren oder inneren Fluoreszenzspektrum beruhen, bei dessen Bestimmung der Einfluss der Reabsorption — der Absorption des Fluoreszenzlichtes in der Lösung — berücksichtigt werden muss. Dieser Einfluss kann besonders dann sehr beträchtlich sein, wenn Absorptions- und Emissionsspektrum der Lösung einander stark überdecken, und wenn grössere Konzentrationen und Schichtdicken vorliegen [1]. Mit Rücksicht auf die wesentliche Rolle der Reabsorption kann man erwarten, dass auch die von der Reabsorption hervorgerufene Sekundärfluoreszenz eine spektrale Wirkung habe, darüber scheint jedoch wenig Quantitatives bekannt zu sein; die bisherigen Arbeiten über die Sekundärlumineszenz, insbesondere die theoretischen Untersuchungen von Galanin [2], beziehen sich in erster Reihe auf die Polarisation und Abklingdauer der Fluoreszenz, nicht aber auf ihre Spektralstruktur.

Zwecks einer grundsätzlich genaueren Bestimmung des inneren Fluoreszenzspektrums einer Lösung durch Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz, befasst sich die vorliegende Arbeit mit der letztgenannten Frage, also mit der Einwirkung der Sekundärfluoreszenz auf die spektrale Verteilung der Emission. Zuerst wird für eine geeignet gewählte Erregungs- und Beobachtungsart berech-

net, in welchem Masse das sekundäre Fluoreszenzlicht an der mit einem Spektrophotometer gemessenen Fluoreszenzstrahlung der Lösung beteiligt ist, sodann wird der dadurch bedingte spektrale Einfluss diskutiert und schliesslich in einem konkreten Fall experimentell untersucht. Obwohl bei diesen Untersuchungen die bei der Photolumineszenz vorkommenden Bedingungen als Ausgangspunkt dienen, dürften die Ergebnisse auch auf anderen Gebieten, insbesondere in Verbindung mit den Szintillationszählern[3] eine Anwendung finden.

§ 2. Theoretisches über die Sekundärfluoreszenz

Die Frage nach der Intensität und spektralen Energieverteilung des in einer Lösung entstehenden sekundären Fluoreszenzlichtes kann — infolge der Inkohärenz der den einzelnen Emissionsakten entsprechenden Wellenzüge — auf Grund einer phänomenologischen (statt einer quantenmechanischen) Theorie behandelt werden. Obwohl dieser Umstand eine erhebliche Erleichterung zur Folge hat, kann man relativ einfachere Beziehungen nur im Falle einer solchen experimentellen Anordnung erwarten, für die wenigstens der Einfluss der Reabsorption allein nach einfachen Formeln exakt berechnet werden kann. Darum wollen wir unseren Überlegungen den idealisierten, aber mit hinreichender Näherung realisierbaren Fall zugrunde legen, in dem die Fluoreszenz der Lösung durch ein monochromatisches, senkrecht zu der Vorderfläche der Küvette einfallendes Parallellichtbündel vom kreisförmigen Querschnitt $R^2\pi$ erregt wird, und von dem Fluoreszenzlicht ein ebenfalls paralleles, zu der Einstrahlungsrichtung entgegengesetzt gerichtetes Bündel zur Messung gelangt. Es sei der Querschnitt dieses letzteren, durch die Mitte der Vorderfläche austretenden Bündels hinreichend klein gegen $R^2\pi$, so dass wir uns bei der Berechnung der Fluoreszenzstrahldichte (-leuchtdichte) auf die Strahldichte im Mittelpunkt der Vorderfläche beschränken können. Es wird vorausgesetzt, dass das erregende Licht unpolarisiert ist und dass die Fluoreszenzemission als isotrop betrachtet werden kann.

Im angenommenen Fall ist der vom Erregungslicht durchstrahlte Teil der Lösung ein Kreiszylinder (mit dem Grundkreisradius R und der Höhe — Schichtdicke — l), dessen Achse mit der z-Achse des Koordinatensystems $Oxyz$ zusammenfällt (Fig. 1). Auf der vorderen Grundfläche $z = 0$ möge das in das Medium eindringende Erregungslicht der Wellenlänge λ die konstante Bestrahlungsstärke $E_{\lambda 0}$ erzeugen (gemessen in erg $\sec^{-1}$ cm^{-2}, oder — als Quantenstromdichte aufgefasst — in Quanten $\sec^{-1}$ cm^{-2}). Ist k_λ der Absorptionskoeffizient der Lösung für die Wellenlänge λ, so absorbiert ein auf der Achse in der Tiefe z_0 liegendes Volumenelement dV_0 aus der erregenden Strahlung in jeder Sekunde die Energie

$$E_{\lambda 0}\, k_\lambda\, e^{-k_\lambda z_0}\, dV_0\,, \tag{1}$$

und emittiert eine primäre Fluoreszenzstrahlung, deren Leistung im Wellenlängenbereich zwischen λ' und $\lambda' + d\lambda'$, nach der Definition der spektralen inneren Fluoreszenzausbeute $F_\lambda(\lambda')$, durch das Produkt von (1) und $F_\lambda(\lambda')$ gegeben ist. Da bei Lösungen im allgemeinen — entsprechend der Unabhängigkeit des wahren Fluoreszenzspektrums von der Erregungswellenlänge — die Zerlegung $F_\lambda(\lambda') = \eta_\lambda f(\lambda')$ zulässig ist, wobei η_λ die innere Fluoreszenzausbeute und $f(\lambda')$ die normierte Verteilungsfunktion des wahren Fluoreszenzspektrums bedeuten ($\int_0^\infty f(\lambda')d\lambda' = 1$), beträgt die Strahlungsleistung des von dem Volumen-

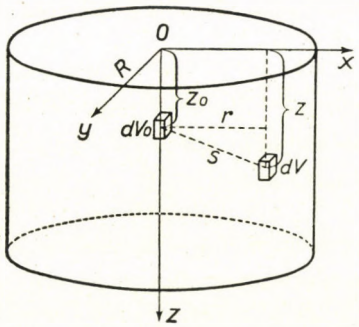


Fig. 1. Zur Herleitung der Formel für die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz

element dV_0 in den gesamten Raumwinkel emittierten und auf das Intervall $d\lambda'$ entfallenden *primären* Fluoreszenzlichtes

$$d^4\Phi_P(z_0\,;\lambda') = E_{\lambda 0}\, k_\lambda\, \eta_\lambda f(\lambda')\, d\lambda'\, e^{-k_\lambda z_0}\, dV_0\,. \tag{2}$$

(Werden $E_{\lambda 0}$, η_λ und $f(\lambda')$ der Reihe nach als Quantenstromdichte, Quantenausbeute und Quantenspektrum statt als Energiegrössen gedeutet, so drückt sich $d^4\Phi_P$ in Quanten/sec aus.)

Um das von dV_0 emittierte sekundäre Fluoreszenzlicht zu berechnen, beachte man, dass ein anderes Volumenelement dV (mit den Zylinderkoordinaten r, φ, z und dem Abstand $s = \sqrt{r^2 + (z - z_0)^2}$ von dV_0) im Intervall $d\lambda''$ und in den Raumwinkel 4π die primäre Fluoreszenzstrahlung $d^4\Phi_P(z\,;\lambda'')$ aussendet. Da diese Strahlung auf einem am Ort von dV_0 liegenden Flächenelement mit der Normalenrichtung $(dV) - (dV_0)$ die Bestrahlungsstärke $d^4\Phi_P(z;\lambda'')e^{-k_{\lambda''}s}/4\pi s^2$ erzeugt (wenn man vorläufig von den Reflexionen an den Grenzflächen absieht), wird in dV_0 aus derselben der Anteil

$$d^4\Phi_P(z\,;\lambda'')\, k_{\lambda'}\, \frac{e^{k_{\lambda''}s}}{4\pi s^2}\, dV_0 \tag{3}$$

absorbiert. Aus diesem Anteil entsteht ein sekundäres Fluoreszenzlicht, dessen Strahlungsleistung im Intervall $d\lambda'$ durch das Produkt von (3) und $\eta(\lambda'')\, f(\lambda')d\lambda'$

dargestellt wird. Integriert man dieses Produkt über alle Wellenlängen λ'' und über das Volumen V des Zylinders, so erhält man mit Rücksicht auf (2) für die Strahlungsleistung des von dV_0 in den gesamten Raumwinkel emittierten und auf das Intervall $d\lambda'$ entfallenden *sekundären* Fluoreszenzlichtes den Ausdruck

$$d^4\Phi_S(z_0;\lambda') = E_{\lambda 0}\, k_\lambda\, \eta_\lambda f(\lambda')\, d\lambda'\, dV_0 \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'') \left[k_{\lambda''} \int_{(V)} \frac{e^{-k_\lambda z - k_{\lambda''} s}}{4\pi s^2}\, dV \right] d\lambda'' . \quad (4)$$

Die Summe von (2) und (4) schreiben wir in der Form

$$d^4\Phi_{P+S} = E_{\lambda 0}\, k_\lambda\, \eta_\lambda f(\lambda') \left[e^{-k_\lambda z_0} + \bar{A}(z_0) \right] d\lambda'\, dV_0 , \quad (5)$$

wobei die Funktionen $e^{-k_\lambda z_0}$ und

$$\bar{A}(z_0) = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'')\, A(z_0)\, d\lambda'' \qquad \left| \text{mit } A(z_0) = \frac{k_{\lambda''}}{4\pi} \int_{(V)} \frac{e^{-k_\lambda z - k_{\lambda''} s}}{s^2}\, dV \right. \quad (6)$$

die räumliche Verteilung der primär bzw. sekundär angeregten Zentren längs der Küvettenachse charakterisieren.

Unserer eingangs erwähnten Annahme entsprechend soll nun von der aus dem oben betrachteten Volumenelement $dV_0 = dx_0 dy_0 dz_0$ austretenden gesamten (primären und sekundären) Fluoreszenzstrahlung $d^4\Phi_{P+S}$ nur ein enges Bündel zur Messung gelangen, das einen sehr kleinen, die z-Achse einschliessenden Raumwinkel Ω ausfüllt. Dieses Bündel führt einem in der Mitte der Vorderfläche liegenden Flächenelement $dx_0 dy_0$ die Strahlungsleistung $d^4\Phi_{P+S} e^{-k_{\lambda'} z_0}\, \Omega/4\pi$ zu, die einer Fluoreszenzstrahldichte

$$\frac{d^4\Phi_{P+S}\, e^{-k_{\lambda'} z_0}}{4\pi\, dx_0\, dy_0} \cdot \frac{\varrho}{n^2} \quad (7)$$

entspricht. Dabei wird durch den Faktor $1/n^2$ (n = Brechungsquotient der Lösung) die beim Lichtaustritt durch die Vorderfläche entstehende Vergrösserung des Raumwinkels und durch ϱ der entsprechende Reflexionsverlust berücksichtigt; in ϱ werden wir aber auch den Reflexionsverlust beim Eintritt des Erregungslichtes einbeziehen, indem wir von nun an unter $E_{\lambda 0}$ die dem auffallenden Licht entsprechende Bestrahlungsstärke verstehen werden. Für die in der Mitte der bestrahlten Vorderfläche beobachtbare Fluoreszenzstrahldichte $B_{\lambda'}\, d\lambda'$ ergibt sich somit durch Integration von (7) nach z_0 und mit Gl. (5) die Beziehung

$$B_{\lambda'}\, d\lambda' = C_{\lambda,\lambda'}\, (P+S)\, d\lambda' , \quad (8)$$

wobei die mit dem Faktor

$$C_{\lambda,\lambda'} = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0}\, k_\lambda\, l\, \eta_\lambda f(\lambda') \quad (9)$$

multiplizierten Grössen

$$P = \frac{1 - e^{-(k_\lambda + k_{\lambda'}) l}}{(k_\lambda + k_{\lambda'}) l} \tag{10}$$

und

$$S = \frac{1}{l} \int_0^l e^{-k_{\lambda'} z_0} \bar{A}(z_0)\, dz_0 = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'') \left[\frac{1}{l} \int_0^l e^{-k_{\lambda'} z_0} \left(\frac{k_{\lambda''}}{4\pi} \int_{(V)} \frac{e^{-k_\lambda z - k_{\lambda''} s}}{s^2}\, dV \right) dz_0 \right] d\lambda'' \tag{11}$$

die Anteile darstellen, die das primäre und sekundäre Lumineszenzlicht (unter Berücksichtigung der Reabsorption) zu der beobachteten Strahldichte liefern.

Zur Berechnung von S betrachten wir zuerst das Integral $A = A(z_0)$, vgl. (6). Man findet wegen $s^2 = r^2 + (z - z_0)^2$ und $r dr = s ds$

$$A = \frac{k_{\lambda''}}{2} \int_0^l e^{-k_\lambda z} \left(\int_0^R \frac{e^{-k_{\lambda''} s}}{s^2} r dr \right) dz = \frac{k_{\lambda''}}{2} \int_0^l e^{-k_\lambda z} \Big\{ \mathrm{Ei}\left(-k_{\lambda''} \sqrt{R^2 + (z - z_0)^2} \right) - \mathrm{Ei}\left(-k_{\lambda''} |z - z_0| \right) \Big\} dz . \tag{12}$$

Wird der Zylinder als hinreichend flach angenommen, d. h. setzt man

$$\frac{R}{l} = m \qquad \text{mit} \qquad m^2 \gg 1 , \tag{13}$$

so kann das Glied $(z - z_0)^2 \leqq l^2$ gegen R^2 vernachlässigt werden, und die Integration ergibt mit der Abkürzung $u_0 = z_0/l$:

$$A \equiv A_0(u_0; \alpha, \gamma) = \frac{\gamma}{2\alpha} \Big\{ (1 - e^{-\alpha}) \mathrm{Ei}(-m\gamma) - \mathrm{Ei}(-\gamma u_0) + e^{-\alpha} \mathrm{Ei}(-\gamma(1 - u_0)) + e^{-\alpha u_0} \Big[\mathrm{Ei}(-(\gamma - \alpha) u_0) - \mathrm{Ei}(-(\gamma + \alpha)(1 - u_0)) + \ln \left| \frac{\gamma + \alpha}{\gamma - \alpha} \right| \Big] \Big\} . \tag{14}$$

Hierbei und im folgenden bedeuten die (zur Vereinfachung der Schreibweise eingeführten) dimensionslosen Grössen α, β, γ die mit der Schichtdicke l multiplizierten Absorptionskoeffizienten:

$$\alpha = k_\lambda l , \qquad \beta = k_{\lambda'} l , \qquad \gamma = k_{\lambda''} l ; \tag{15}$$

α hängt also von der Wellenlänge λ des erregenden Lichtes, β von der Wellenlänge λ' des Fluoreszenzlichtes ab, während γ eine Funktion der Wellenlänge λ'' ist, nach der im Sinne von (6) integriert werden muss.

Mit Rücksicht auf die Gleichungen (14)—(15) und nach Einführung der neuen Integrationsvariablen $u_0 = z_0/l$ nimmt (11) die Form

$$S = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'') \left[\int_0^1 e^{-\beta u_0} A\, du_0 \right] d\lambda'' \tag{16}$$

an. Für das Integral in den eckigen Klammern (das wir mit D bezeichnen) finden wir

$$D \equiv D(\alpha, \beta, \gamma; m) = \int_0^1 e^{-\beta u_0} A \, du_0 = \frac{\gamma}{2\alpha\beta} \Big\{ (1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta}) [\mathrm{Ei}(-m\gamma) -$$

$$- \mathrm{Ei}(-\gamma)] + \frac{1}{\alpha + \beta} [(\alpha + \beta) G(-\gamma) - \alpha G(-(\beta + \gamma)) - \beta G(-(\alpha + \gamma))] +$$

$$+ \frac{e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta} \Big[(\alpha + \beta) G(-\gamma) - \alpha G(\beta - \gamma) - \beta G(\alpha - \gamma) \Big] \Big\}, \qquad (17)$$

wobei $G(x)$ die folgende Funktion bedeutet:

$$G(x) = \mathrm{Ei}(x) - \ln|x| \quad = 0{,}5772\ldots + x + \frac{x^2}{2.2!} + \frac{x^3}{3.3!} + \ldots . \qquad (18)$$

Kennt man also das Absorptionsspektrum $k(\lambda)$ der Lösung [vgl. (15)] und — wenigstens annähernd, s. u. — den spektralen Verlauf der Fluoreszenzausbeute und der Emission, d. h. $\eta(\lambda)$ und $f(\lambda)$, so lässt sich die für die Sekundärfluoreszenz massgebende Grösse S nach der Formel

$$S = \bar{D} = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'') D \, d\lambda'' \qquad (19)$$

berechnen.

Da das Verhältnis $\frac{S}{P}$, das in der Gl. (8) für die gemessene Strahldichte $B_{\lambda'} = C_{\lambda,\lambda'} P \left(1 + \frac{S}{P}\right)$ die Rolle der zweiten Näherung spielt, sich durchaus nicht immer als sehr klein gegen Eins erweist (s. u.), ist in manchen Fällen auch der Einfluss der *Tertiärfluoreszenz* zu berücksichtigen. Dieser Einfluss, der in der entsprechend erweiterten Gleichung

$$B_{\lambda'} = C_{\lambda,\lambda'} P \left(1 + \frac{S}{P} + \frac{T}{P}\right) \qquad (20)$$

durch die Grösse T gekennzeichnet wird, lässt sich ähnlich wie der der Sekundärfluoreszenz berechnen, wenn man die — für grosse R/l zulässige — Annahme macht, dass die räumliche Verteilung der sekundär angeregten Zentren in der Lösung nur von der z-Koordinate abhängt. Diese Verteilung ist dann nach (6) durch $\bar{A}(z; k_\lambda)$ oder — unter Einführung der Variablen $u = z/l$ — durch

$$\bar{A} = \bar{A}_0(u; \alpha) = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'') A_0(u; \alpha, \gamma) \, d\lambda'' \qquad (21)$$

gegeben, wobei $A_0(u\,;\,\alpha,\gamma)$ die in (14) stehende Funktion bedeutet. Man erhält nun offenbar T dadurch, dass man in dem Ausdruck (11) von S die für die Verteilung der primär angeregten Zentren charakteristische Grösse $e^{-k_\lambda z}$ $(= e^{-\alpha u})$ durch $\bar{A}(z\,;\,k_\lambda)$ $[= \bar{A}_0(u\,;\,\alpha)]$ ersetzt. Dies ergibt

$$T = \int_0^\infty \eta\,(\lambda'')f(\lambda'')\left[\frac{1}{l}\int_0^l e^{-k_\lambda z_0}\left(\frac{k_{\lambda''}}{2}\int_0^l\int_0^R \frac{\bar{A}\,(z\,;k_\lambda)\,e^{-k_{\lambda''}s}}{s^2}\,r\,d\,r\,dz\right)dz_0\right]d\lambda'' = \tag{22}$$

$$= \frac{1}{l}\int_0^l \bar{A}\,(z\,;k_\lambda)\left\{\int_0^\infty \eta\,(\lambda'')\,f(\lambda'')\left[\frac{k_{\lambda''}}{2}\int_0^l\int_0^R \frac{e^{-k_{\lambda'}z_0-k_{\lambda''}s}}{s^2}\,r\,d\,r\,dz_0\right]d\lambda''\right\}dz =$$

$$= \frac{1}{l}\int_0^l \bar{A}\,(z\,;k_\lambda)\,\bar{A}\,(z\,;k_{\lambda'})\,dz\,,$$

oder

$$T \equiv T\,(\alpha\,;\beta) = \int_0^1 \bar{A}_0\,(u\,;\alpha)\,\bar{A}_0\,(u\,;\beta)\,d\,u\,. \tag{23}$$

Die Bestimmung von T erfordert, wie aus Gleichungen (14), (21) und (23) ersichtlich ist, eine langwierige Berechnung. Es lässt sich jedoch durch Reihenentwicklung beweisen, dass für sehr kleine Werte von α, β und $\gamma_{\max}$ mit guter Annäherung die Beziehung

$$\frac{T}{S} = \frac{S}{P} \tag{24}$$

gilt, und die Berechnung für verschiedene andere Fälle zeigt, dass man keinen grossen Fehler begeht, wenn man diese Beziehung auch für mittlere und grosse Werte von α, β und $\gamma_{\max}$ als gültig betrachtet.[1] Indem man das dementsprechende auch bei Fluoreszenzstrahlungen höherer Ordnung annimt, kann der gleichzeitige Einfluss der sekundären, tertiären, ... Fluoreszenzstrahlung annähernd so berücksichtigt werden, dass man in (20) die Summe $1 + \frac{S}{P} + \frac{T}{P}$ durch die geometrische Reihe $1 + \frac{S}{P} + \left(\frac{S}{P}\right)^2 + \ldots = \frac{1}{1-(S/P)}$ ersetzt.

[1] Es ist z. B. im Falle der von uns untersuchten Fluoreszeinlösung:

$$\frac{T}{S} = 1{,}02\;\frac{S}{P} = 0{,}20 \text{ für } (\alpha, \beta, \gamma_{\max}) = (0{,}4\,;0{,}4\,;4)\,;\; \frac{T}{S} = 1{,}09\;\frac{S}{P} = 0{,}20 \text{ für } (0{,}4\,;\;4\,;\;4)\,;\; \frac{T}{S} =$$

$$= 1{,}05\;\frac{S}{P} = 0{,}31 \text{ für } (5\,;\;5\,;\;50)\,;\; \frac{T}{S} = 1{,}13\;\frac{S}{P} = 0{,}24 \text{ für } (5\,;\;50\,;\;50)\,.$$

Zusammenfassend haben wir also das Resultat: *Die unter den genannten Bedingungen beobachtbare monochromatische Fluoreszenzstrahldichte $B_{\lambda'}$ — in der auch die von der sekundären, tertiären usw. Fluoreszenz stammenden Anteile enthalten sind — lässt sich annähernd durch*

$$B_{\lambda'} = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0}\, \eta_\lambda f(\lambda')\, a\, \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha+\beta} \cdot \frac{1}{1-\varkappa} \tag{25}$$

darstellen, wobei

$$\varkappa \equiv \frac{S}{P} \equiv \varkappa(\alpha,\beta,m) = \frac{\alpha+\beta}{2\alpha\beta}\, \frac{(1-e^{-\alpha})(1-e^{-\beta})}{1-e^{-(\alpha+\beta)}} \left[\overline{\gamma \mathrm{Ei}(-m\gamma)} - \overline{\gamma \mathrm{Ei}(-\gamma)}\right] +$$

$$+ \frac{1}{2\alpha\beta(1-e^{-(\alpha+\beta)})} \Big\{ (\alpha+\beta)\,\overline{\gamma G(-\gamma)} - \alpha \cdot \overline{\gamma G(-(\beta+\gamma))} - \beta \cdot \tag{26}$$

$$\cdot\, \overline{\gamma G(-(\alpha+\gamma))} + e^{-(\alpha+\beta)} \left[(\alpha+\beta)\,\overline{\gamma G(-\gamma)} - \alpha \cdot \overline{\gamma G(\beta-\gamma)} - \beta \cdot \overline{\gamma G(\alpha-\gamma)}\right] \Big\}$$

ist.[2] [Die Bedeutung von $\alpha, \beta, \gamma, G(x)$ und die des Querstriches sind in (15) (18) und (6) erklärt: z. B. ist $\overline{\gamma G(-\gamma)} = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'')\, l k_{\lambda''}\, G(-l k_{\lambda''})\, d\lambda''$.]

Da die wahre spektrale Verteilungsfunktion $f(\lambda')$, die uns hier in erster Reihe interessiert, in dem Ausdruck von $\varkappa$ unter dem Integralzeichen auftritt, ist Gl. (25) eigentlich eine Integralgleichung für $f(\lambda')$. Man kann aber $f(\lambda')$ annähernd so bestimmen, dass man zur Berechnung von $\varkappa$ [ausser der als bekannt angenommenen Funktionen $k(\lambda'')$ und $\eta(\lambda'')$] diejenige Näherung $f_0(\lambda')$ von $f(\lambda')$ verwendet, die sich aus Gl. (25) für $\varkappa = 0$ — d. h. unter Berücksichtigung der Reabsorption allein — ergibt. Diese Näherungsfunktion

$$f_0(\lambda') = K\, \frac{\alpha+\beta}{1-e^{-(\alpha+\beta)}}\, B_{\lambda'}\,, \tag{27}$$

in der die von λ' praktisch unabhängige Konstante K aus der Normierungsbedingung $\int_0^\infty f_0(\lambda')\, d\lambda' = 1$ zu bestimmen ist, hängt dann mit der wahren spektra-

[2] Für die Fluoreszenzstrahldichte auf der *Rückfläche* erhält man

$$B_{R\lambda'} = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0}\, \eta_\lambda f(\lambda')\, a\, \frac{e^{-\beta} - e^{-\alpha}}{\alpha-\beta} \cdot \frac{1}{1-\varkappa_R}\,,$$

mit $\varkappa_R \equiv \varkappa_R(\alpha,\beta,m) = \varkappa(\alpha,-\beta,m)$.

len Verteilungsfunktion $f(\lambda')$ folgendermassen zusammen:

$$f(\lambda') = \text{const}\,(1-\varkappa) f_0(\lambda')\,. \tag{28}$$

(Dieses Näherungsverfahren zur Bestimmung von $f(\lambda')$ wird durch die weiter unten zu besprechende Tatsache gerechtfertigt, dass $\varkappa$ nicht zu stark von λ' abhängt.)

Bezüglich der bei der Herleitung von (25) — (26) gemachten Voraussetzungen sei hier folgendes bemerkt. a) Der Einfluss des Verhältnisses $m = R/l$ — für welches in (13) $m^2 \gg 1$ angenommen wurde — lässt sich laut einer einfachen Abschätzung genauer dadurch beschreiben, dass man in (26) m durch m' [also Ei$(-m\gamma)$ durch Ei$(-m'\gamma)$] ersetzt, wobei

$$m < m' < \sqrt{m^2+1} \tag{29}$$

ist. Auf Grund von (29) lässt sich in jedem konkreten Fall derjenige Wert von m feststellen, bei dessen Überschreiten die durch die Ungleichung (29) bzw. durch die Annahme $m^2 \gg 1$ bedingte Ungenauigkeit des Wertes von $\varkappa$ nicht mehr ins Gewicht fällt. b) Gl. (25) bezieht sich, wie erwähnt, auf diejenige Fluoreszenzstrahldichte $B_{\lambda'}$, die im Mittelpunkt der Vorderfläche herrscht, die also einem Parallellichtbündel von sehr kleinem Querschnitt entspricht. Ist dagegen der Querschnitt des in die Messanordnung gelangenden Parallellichtbündels (der Form eines Spektrographenspaltes entsprechend) ein schmales Rechteck der Höhe $2h$, so ist die dann beobachtbare mittlere Fluoreszenzstrahldichte kleiner als der durch (25)—(26) bestimmte Wert $B_{\lambda'}$; sie ist aber — wie eine einfache Überlegung zeigt — bestimmt grösser als der Wert, den man erhält, wenn man in (26) $m = R/l$ durch $m(1-h/R)$ ersetzt. Der Einfluss von h auf die beobachtbare mittlere Strahldichte $B_{\lambda'}$ lässt sich demnach so berücksichtigen bzw. abschätzen, dass man $\varkappa$ statt mit m (bzw. m') mit einem Wert m^* bildet, der zwischen $m(1-h/R)$ und m liegen kann:

$$m\left(1-\frac{h}{R}\right) < m^* < m\,. \tag{30}$$

c) Wenn das erregende Parallellichtbündel nicht senkrecht in die Lösung eintritt, sondern mit der z-Achse (nach der Brechung an der Vorderfläche) einen kleinen Winkel ϑ bildet, so ist statt $\alpha = lk_\lambda$

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\cos\vartheta} \tag{31}$$

zu setzen. d) Bei der Herleitung von (25)—(26) wurde die Tatsache ausser acht gelassen, dass ein Teil des in der Lösung entstehenden primären Fluoreszenzlichtes nicht nur direkt, sondern auch durch Totalreflexion an den Grenzflächen in das Volumenelement dV_0 gelangt und dort ebenfalls eine sekundäre Fluoreszenzstrahlung erzeugen kann. Dieser von der Totalreflexion herrührende Anteil, der natürlich ebenfalls wellenlängenabhängig ist, kann im allgemeinen (und im Gegensatz zu dem von der gewöhnlichen Reflexion herrührenden Anteil) nicht vernachlässigt werden. Da aber seine genaue Berücksichtigung zu verwickelten Formeln führt, ist es bei der Untersuchung der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz einfacher, diesen Effekt — statt ihn rechnerisch zu berücksichtigen — durch geeignet gewählte experimentelle Bedingungen zu beseitigen (s. weiter unten).

Die Berechnung von $\varkappa$ ist besonders mit Rücksicht auf das zweite Glied auf der rechten Seite von (26) langwierig. Wir bezeichnen dieses Glied — indem wir

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 \tag{32}$$

setzen — mit $\varkappa_2$ und schreiben es in der Form

$$\varkappa_2 \equiv \varkappa_2(\alpha,\beta) = \frac{1}{2(1-e^{-(\alpha+\beta)})}\left[\overline{\chi(\alpha,\gamma)} + \overline{\chi(\beta,\gamma)} + e^{-\beta}\,\overline{\psi(\alpha,\gamma)} + e^{-\alpha}\,\overline{\psi(\beta,\gamma)}\right], \tag{33}$$

Tabelle 1

Werte der Funktionen $\chi(x, \gamma)$ und $\psi(x, \gamma)$ zur Berechnung von $\varkappa$ [siehe (32) — (34); für alle x gilt $\chi(x, 0) = \psi(x, 0) = 0$].

γ	$\chi(0, \gamma) = -\psi(0, \gamma)$	$\chi(1, \gamma)$	$\chi(2, \gamma)$	$\chi(5, \gamma)$	$\chi(10, \gamma)$	$\chi(20, \gamma)$	$\chi(50, \gamma)$	$-\psi(1, \gamma)$	$-\psi(2, \gamma)$	$-\psi(5, \gamma)$
0,01	0,0100	0,00797	0,00660	0,00437	0,00288	0,00179	0,00100	0,00472	0,00249	0,00051
0,05	0,0488	0,0389	0,0323	0,0215	0,0142	0,00882	0,00444	0,0236	0,0121	0,00247
0,1	0,0952	0,0762	0,0632	0,0422	0,0278	0,0174	0,00878	0,0460	0,0235	0,00475
0,2	0,181	0,145	0,1212	0,0815	0,0542	0,0339	0,0172	0,0871	0,0443	0,00883
0,5	0,394	0,319	0,269	0,184	0,124	0,0788	0,0405	0,187	0,0934	0,0177
1,0	0,632	0,523	0,446	0,315	0,218	0,141	0,0743	0,293	0,141	0,0248
2,0	0,865	0,739	0,648	0,482	0,349	0,236	0,128	0,385	0,179	0,0258
5	0,993	0,909	0,839	0,692	0,549	0,402	0,240	0,405	0,169	0,0147
10	1,000	0,953	0,912	0,811	0,693	0,549	0,358	0,388	0,151	0,00933
20	1,000	0,976	0,953	0,893	0,811	0,693	0,501	0,377	0,143	0,00775
50	1,000	0,991	0,981	0,953	0,912	0,841	0,693	0,372	0,138	0,00709

wobei $\chi(x, \gamma)$ und $\psi(x, \gamma)$ (nicht überstrichen!) die folgenden Funktionen bedeuten:

$$\chi(x, \gamma) = \frac{\gamma}{x}\left[G(-\gamma) - G(-\gamma - x)\right], \quad \psi(x, \gamma) = \frac{\gamma e^{-x}}{x}\left[G(-\gamma) - G(-\gamma + x)\right]. \tag{34}$$

Um die Berechnung von $\varkappa_2$ zu erleichtern, werden einige Werte dieser Funktionen in der Tabelle 1 angegeben; auf Grund dieser durch graphische Interpolation leicht zu ergänzenden Tabelle lassen sich dann die »Mittelwerte« $\overline{\chi(\alpha, \gamma)}$ usw. in jedem konkreten Fall — für den die Funktionen $k(\lambda'') = \gamma/l$, $\eta(\lambda'')$ und $f_0(\lambda'')$ bekannt sind — durch numerische oder graphische Integration berechnen.

Die im allgemeinen Fall recht komplizierte Funktion $\varkappa$ vereinfacht sich wesentlich in den folgenden Fällen.

a) Sind α und β (aber nicht notwendig $\gamma_{\max}$)[1] so klein, dass man die Reihenentwicklung von $\varkappa$ nach α und β mit den quadratischen Gliedern abbrechen kann, so gilt

$$\varkappa(\alpha, \beta) = \frac{1}{2}\left\{\overline{\gamma\left[\mathrm{Ei}(-m\gamma) - \mathrm{Ei}(-\gamma)\right]} + \overline{(2 - e^{-\gamma})} - \left(\overline{\frac{1 - e^{-\gamma}}{\gamma}}\right)\right\} - \\ - \overline{C}_1(\alpha^2 + \beta^2) - \overline{C}_2\,\alpha\beta \tag{35}$$

mit

$$C_1 = \frac{1}{24}\left[\frac{1}{\gamma}\left(1 - \frac{4}{\gamma} + \frac{6}{\gamma^2}\right) - \frac{2e^{-\gamma}}{\gamma^2}\left(1 + \frac{3}{\gamma}\right)\right] = \frac{1}{24}\left[\frac{1}{12}\gamma - \frac{1}{60}\gamma^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{120}\gamma^3 - \frac{1}{630}\gamma^4 + \dots\right], \tag{35a}$$

$$C_2 = \frac{1}{24}\left[\frac{2}{\gamma}\left(1 - \frac{3}{\gamma^2}\right) - e^{-\gamma}\left(1 - \frac{1}{\gamma} - \frac{6}{\gamma^2} - \frac{6}{\gamma^3}\right)\right] = \frac{1}{24}\left[\frac{3}{4}\gamma - \frac{7}{15}\gamma^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{6}\gamma^3 - \frac{3}{70}\gamma^4 + \dots\right].$$

Wenn auch $\gamma_{\max}$ (bzw. $\bar{\gamma}$) hinreichend klein ist, dann erhält man bis zu Gliedern, die von dritter und höherer Ordnung klein sind:

$$\varkappa = \frac{1}{2}\overline{\gamma\left[\mathrm{Ei}(-m\gamma) - \mathrm{Ei}(-\gamma) + \frac{3}{2} - \frac{2}{3}\gamma\right]}. \tag{36}$$

[1] $\gamma_{\max}$ bedeutet den grössten Wert, den $\gamma = k_{\lambda''}l$ in dem Wellenlängenbereich annimt, wo $f(\lambda')$ praktisch von Null verschieden ist.

b) Im anderen Grenzfall, in dem α und β gross genug sind, damit die Glieder mit $e^{-\alpha}$, $e^{-\beta}$, Ei$[-(\alpha+\gamma)]$ und Ei$[-(\beta+\gamma)]$ vernachlässigt werden können, ergibt sich

$$\varkappa(\alpha,\beta)=\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{1}{\alpha}+\frac{1}{\beta}\right)\overline{\gamma\,\mathrm{Ei}(-m\gamma)}+\overline{\frac{\gamma}{\alpha}\ln\left(1+\frac{\alpha}{\gamma}\right)}+\overline{\frac{\gamma}{\beta}\ln\left(1+\frac{\beta}{\gamma}\right)}\right\}. \quad (37)$$

Der spektrale Einfluss der Sekundärfluoreszenz kann — bei einer bestimmten, in der angegebenen Weise erregten Lösung von bestimmter Schichtdicke, für die $\alpha=k_\lambda l$ und $m=R/l$ gegebene Grössen sind — durch denjenigen Faktor $\sigma(\lambda')$ charakterisiert werden, mit dem die nur unter Berücksichtigung der Reabsorption gewonnene spektrale Verteilungsfunktion $f_0(\lambda')$ multipliziert werden muss, um die wahre spektrale Verteilungsfunktion $f(\lambda')$ zu erhalten. Wird dieser Faktor so normiert, dass er für den kleinsten Wert $(\beta_{\min})$, den die Grösse $\beta=k_{\lambda'}l$ im Wellenlängenbereich des Eimissionsspektrums annimt, gleich Eins sei, so wird nach Gl. (28)

$$\sigma(\lambda')=\frac{1-\varkappa(\alpha,\beta(\lambda'))}{1-\varkappa(\alpha,\beta_{\min})}. \quad (38)$$

Da $\varkappa$ (für eine bestimmte Lösung und bei festen Werten von α und m) monoton mit wachsenden β abnimmt, gilt $\sigma(\lambda')\leqq 1$, und der spektrale Einfluss der Sekundärfluoreszenz ist bei derjenigen Wellenlänge am grössten, für die die Absorption (bzw. β) im Wellenlängenbereich des Fluoreszenzspektrums am grössten ist; der grösste Einfluss ist also durch

$$\sigma_{\max}=\frac{1-\varkappa(\alpha,\beta_{\max})}{1-\varkappa(\alpha,\beta_{\min})} \quad (39)$$

gegeben.

Bei Lösungen von nicht zu grossen Konzentrationen und Schichtdicken können α und $\beta_{\max}$ oft so klein sein, dass die Annäherung (35) für $\varkappa$ zulässig ist. In diesem Fall lässt sich $\sigma_{\max}$ in der Form

$$\sigma_{\max}=1+\frac{1}{1-\varkappa(0,0)}\left[\bar{C}_1(\beta_{\max}^2-\beta_{\min}^2)+\bar{C}_2\,\alpha(\beta_{\max}-\beta_{\min})\right] \quad (40)$$

schreiben [vorausgesetzt, dass $\varkappa(0,0)$ — vgl. (35) — nicht in der Nähe von Eins liegt, sondern etwa den Wert 1/2 nicht überschreitet]. Da die Funktionen $C_1(\gamma)$ und $C_2(\gamma)$ [vgl. Gl. (35)] unter den oberen Schranken 0,004 bzw. 0,027 bleiben, gilt stets $\bar{C}_1<0{,}004$, $\bar{C}_2<0{,}027$. Daraus erhält man die folgende Abschätzung, die zur Orientierung dienen kann: Sind α und $\beta_{\max}$ kleiner als

1/2, so bleibt σ_{max} unter der Schranke 1,02, dann übt also die Sekundärfluoreszenz (auch im Falle einer starken Überlappung des Absorptions- und Emissionsspektrums) praktisch keine spektrale Wirkung aus.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse

Für die experimentelle Untersuchung der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz empfehlen sich prinzipiell mehrere, verschiedene Verfahren. Die von uns gewählte Möglichkeit ist die folgende:

Zwei zylindrische Küvetten von der Länge l_1 bzw. l_2 werden mit *derselben* fluoreszierenden Lösung gefüllt und dann von demselben erregenden Lichtbündel wechselnd eingestrahlt, wobei die in ihnen erzeugte Fluoreszenz mittels eines Spektrophotometers bei verschiedenen Wellenlängen λ' beobachtet wird. Das so gemessene Verhältnis der in § 2 definierten Fluoreszenzstrahldichten, d. h. $B_{\lambda'2}/B_{\lambda'1}$, wird dann mit dem auf Grund der Formel (25) berechneten Verhältnis verglichen. Ferner werden auch die spektralen Verteilungsfunktionen, die sich für die zwei Schichtdicken ohne und mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz ergeben, festgestellt und diskutiert.

Bei unseren hier zu besprechenden Versuchen wurde eine alkalisch-wässrige Fluoreszeinlösung der Konzentration $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ($p_H = 12{,}6$, $t = 23°$ C) verwendet. Die Schichtdicken waren: $l_1 = 0{,}100$ cm und $l_2 = 1{,}00$ cm. Der bei der Auswertung der Fluoreszenzmessungen in Betracht kommende Teil des Absorptionsspektrums $k(\lambda)$, das mit Hilfe eines photoelektrischen Spektrophotometers aufgenommen wurde, ist in Fig. 2 dargestellt.

Für die Fluoreszenzmessungen diente als erregende Lichtquelle eine mit Gleichstrom gespeiste Quecksilberhöchstdrucklampe (Osram HBO 500) in Verbindung mit einem Interferenzfilter, das praktisch nur das schmale Band um $\lambda = 436$ mμ durchliess. Dabei ergab sich k_λ (als Integralmittelwert über das schmale Band): $k_\lambda = 4{,}70$ cm^{-1}, so dass $\alpha_1 = 0{,}47$, $\alpha_2 = 4{,}70$ waren. Zur Feststellung der Grössen $B_{\lambda'1}$ und $B_{\lambda'2}$ benutzten wir ein photoelektrisches Spektrophotometer, im wesentlichen bestehend aus einem Zeiss'schen Spiegelmonochromator und einem Sekundärelektronenvervielfacher (IP21). Die erwähnten Annahmen in bezug auf die Parallelität des Erregungs- und des zu beobachtenden Fluoreszenzlichtbündels wurden weitgehend erfüllt, und auch die Grössen R und h wurden entsprechend den bei (29) und (30) genannten Gesichtspunkten gewählt ($R = 1{,}7$ cm; $m_1 = 17$; $m_2 = 1{,}7$; $h/R = 0{,}3$). Die Richtung der Erregung und die der Beobachtung bildeten einen Neigungswinkel von ungefähr 7°. Der Einfluss der Totalreflexion des Fluoreszenzlichtes an den Küvettenwänden wurde folgendermassen eliminiert. Die hintere Grundfläche und der Mantel der die Lösung enthaltenden zylindrischen Küvetten wurden mit Tusche bedeckt, wodurch die totale Reflexion an diesen Oberflächen beinahe verschwand. An die vorderen Grundflächen dagegen wurden mit Wasser gefüllte Küvetten

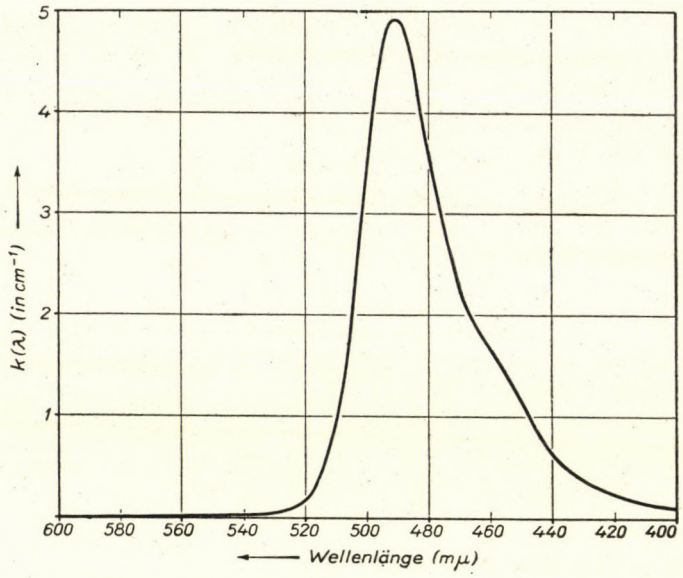


Fig. 2. Das langwellige Absorptionsband der untersuchten Fluoreszeinlösung

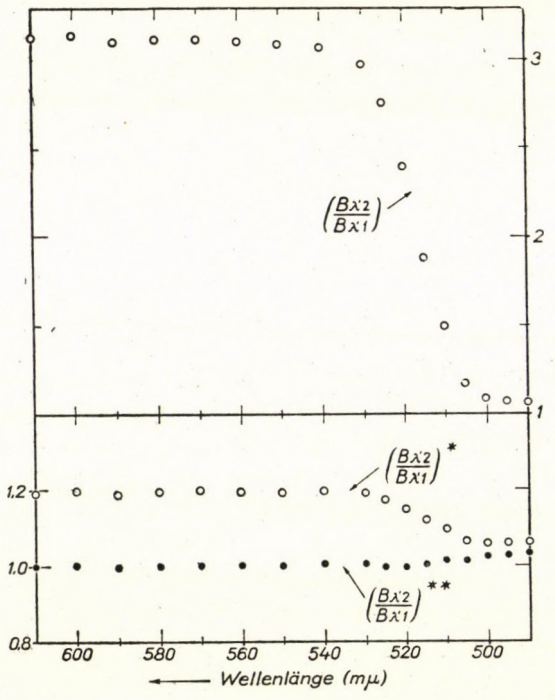


Fig. 3. Eine Darstellungsweise der spektralen Wirkung der Reabsorption und der Sekundärfluoreszenz; näheres siehe im Text

(der Dicke 2 cm) mittels dünner Wasserschichten geklebt. Da die Dicke dieser letzteren Küvetten grösser als R war, konnte das an ihrer Vorderfläche totalreflektierte Fluoreszenzlicht — wie man dies leicht einsieht — nicht in die Lösung zurückgelangen.

Um auch die Emissionsquantenspektren gleichzeitig mit $B_{\lambda'1}$ und $B_{\lambda'2}$ zu bestimmen, haben wir auf den verschiebbaren Schlitten, der die Küvetten hielt, auch einen mit dicker MgO-Schicht bedeckten Al-Block montiert, der von dem Licht einer Glühlampe bekannter Farbtemperatur beleuchtet werden konnte.

Messergebnisse. Das unmittelbar gemessene Verhältnis $B_{\lambda'2}/B_{\lambda'1}$ als Funktion der Wellenlänge ist in Fig. 3 dargestellt. Auf derselben Abbildung zeigt die mittlere Kurve die Werte des Ausdrucks

$$\left(\frac{B_{\lambda'2}}{B_{\lambda'1}}\right)^* \equiv \frac{B_{\lambda'2}}{B_{\lambda'1}} \cdot \frac{1 - e^{-(k_\lambda + k_{\lambda'})l_1}}{1 - e^{-(k_\lambda + k_{\lambda'})l_2}} .$$

Wenn die Sekundärlumineszenz keine Wirkung ausüben würde, d. h. wäre $\varkappa = 0$, so müsste nach Gl. (25) $(B_{\lambda'2}/B_{\lambda'1})^* \equiv 1$ sein, dann würde also der Faktor $(1 - e^{-(k_\lambda + k_{\lambda'})l_1})/(1 - e^{-(k_\lambda + k_{\lambda'})l_2})$ die (wegen der Verschiedenheit der Schichtdicken) von der Reabsorption herrührende Abweichung von 1 des Verhältnisses $B_{\lambda'2}/B_{\lambda'1}$ ganz aufheben. Nach den Messergebnissen ist dies nicht der Fall — in Übereinstimmung mit dem aus Gl. (25) folgenden Resultat, dass nur die mit der Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz berechnete Grösse

$$\left(\frac{B_{\lambda'2}}{B_{\lambda'1}}\right)^{**} \equiv \left(\frac{B_{\lambda'2}}{B_{\lambda'1}}\right)^* \frac{1 - \varkappa_2}{1 - \varkappa_1} \tag{42}$$

gleich Eins sein muss. Zur Prüfung des Zusammenhanges $(B_{\lambda'2}/B_{\lambda'1})^{**} \equiv 1$ haben wir $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ so berechnet, dass wir als $f_0(\lambda')$ das nur in bezug auf die Reabsorption korrigierte, bei der dünneren Küvette gewonnene Spektrum $f_0(\lambda')$ benutzten (s. Fig. 5.), und die relative spektrale Quantenausbeute $\eta(\lambda)/\eta_{\max}$ wurde aus der wohlbekannten Arbeit von WAWILOW entnommen [4]. Dabei wurde $\eta_{\max}$, das als einziger freier Parameter in dieser Berechnung auftritt, gleich 0,74 gesetzt. Die so erhaltenen $(B_{\lambda 2}/B_{\lambda'1})^{**}$-Werte sind in der Fig. 3 aufgetragen; wie man sieht, wird die Beziehung $(B_{\lambda 2}/B_{\lambda 1})^{**} \equiv 1$ in ziemlich guter Näherung erfüllt.

Um die Wirkung der Sekundärfluoreszenz an den spektralen Verteilungsfunktionen selbst zu demonstrieren, haben wir für beide Schichtdicken das unmittelbar gemessene, das allein hinsichtlich der Reabsorption korrigierte und schliesslich das mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erhaltene Quantenspektrum in Fig. 4 dargestellt. Dabei wurden die Ordinateneinheiten so gewählt, dass die zu derselben Schichtdicke gehörenden Verteilungsfunktionen

am roten Ende des Spektrums übereinstimmen und dass die Maxima der bei den zwei Schichtdicken unmittelbar gemessenen Spektren die gleiche Höhe haben. Diese Abbildung zeigt — ausser der wesentlichen Rolle der Reabsorption — den auffallenden spektralen Einfluss der Sekundärfluoreszenz bei der grösseren

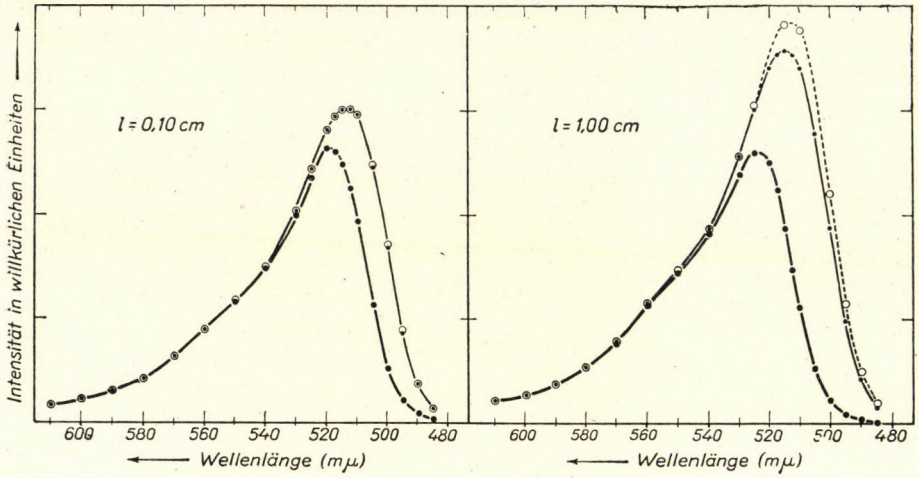


Fig. 4. Die bei den zwei Schichtdicken gewonnenen Fluoreszenzquantenspektren: ●—● unmittelbar gemessene, ·—· bezüglich der Reabsorption korrigierte, ○—○ mit Rücksicht auf die Sekundärfluoreszenz korrigierte Verteilungsfunktion der Emission der untersuchten Fluoreszeinlösung

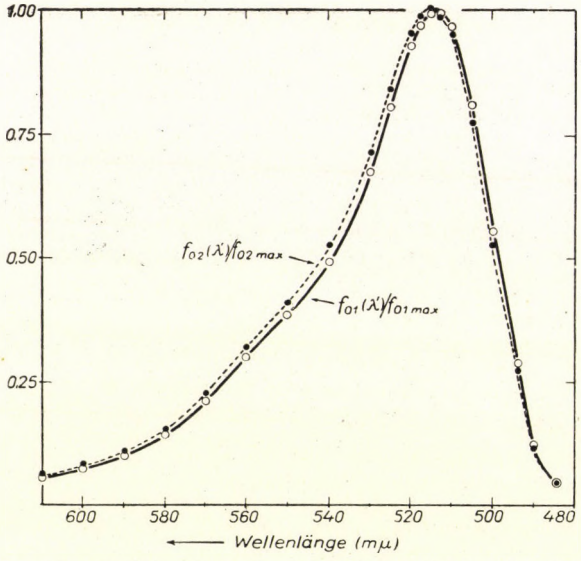


Fig. 5. Die von der Sekundärfluoreszenz herrührende scheinbare Verschiebung des Emissionsquantenspektrums bei der untersuchten Fluoreszeinlösung; näheres siehe im Text

Schichtdicke, während bei der kleineren Schichtdicke praktisch keine spektrale Wirkung vorhanden ist.

Der Umstand, dass die Berücksichtigung der Reabsorption allein zur Ermittlung des wahren Emissionsspektrums einer fluoreszierenden Lösung nicht ausreicht, tritt deutlich auch aus Fig. 5 hervor. Diese Figur zeigt, dass die beiden, nur in bezug auf die Wirkung der Reabsorption korrigierten Spektren $f_{01}(\lambda')$ und $f_{02}(\lambda')$ merklich voneinander abweichen, obwohl sich diese Spektren auf dieselbe Lösung beziehen. Wenn man dagegen auch die Wirkung der Sekundärfluoreszenz in Betracht zieht [indem man nach (28) $(1 - \varkappa_1) f_{01}(\lambda')$ und $(1 - \varkappa_2) f_{02}(\lambda')$ berechnet], erweisen sich die so erhaltenen Spektren als beinahe identisch ; sie fallen praktisch mit $f_{01}(\lambda')$ in Fig. 5 zusammen.

Eine ausführlichere experimentelle Untersuchung über die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz wird in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden [5].

LITERATUR

1. Th. Förster, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, S. 35—40., Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951.
В. Л. Лёвшин, Фотолюм. жидких и тв. веществ, S. 47—52., Москва—Ленинград, 1951.
2. М. Д. Галанин, Труды ФИАН. СССР., **5**, 339, 1950.
3. B. Birks, Phys. Rev., **94**, 1567, 1954.
J. B. Birks und G. T. Wright, Proc. Phys. Soc., **67B**, 657, 1954.
4. S. I. Wawilow, Z. Physik, **42**, 311, 1927.
A. Jablonski, Acta Phys. Pol., **2**, 97, 1933.
5. J. Dombi und R. Horvai, Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 1956. (Im Erscheinen.)

Anmerkung bei der Korrektur :

Eine Zusammenfassung der Resultate der vorliegenden Arbeit ist inzwischen erschienen : Journ. Chem. Phys., **25**, 595, 1956. — Bezüglich der Bestimmung der wahren Quantenausbeute unter Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz s. die ebenfalls inzwischen erschienene Arbeit : A. Budó, J. Dombi und L. Szöllősy, Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 18, 1956.

О ВЛИЯНИИ ВТОРИЧНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НА СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ

А. БУДО и И. КЕЧКЕМЕТИ

Резюме

На основе феноменологической теории исследовалось влияние вторичной флуоресценции, вызванной реабсорбцией, на спектральное распределение излучения флуоресцирующих растворов. Это влияние можно характеризовать с помощью функции, зависящей от длины волны, на которую необходимо умножить функцию распределения, после внесения поправки на реабсорбцию, для того, чтобы получить истинный спектр. Полученные соотношения были проверены в опытах с раствором флуоресцеина. Спектры, полученные при различных толщинах слоя, учитывая лишь реабсорбцию, дают значительные расхождения — в том смысле, что максимум смещен в направлении красного цвета при более толстых слоях раствора — а спектры, у которых учтены и влияния вторичной, третичной и т. д. флуоресценции оказались почти одинаковыми.

ÜBER DAS STATISTISCHE MODELL DES METALLISCHEN WOLFRAMS

Von

L. Szász

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 30. VII. 1956)

Das Ziel der vorliegenden Abhandlung bildet die Bestimmung einiger auf die Elektronenstruktur und die Kohäsion des metallischen Wolframs bezüglicher Konstanten mit Hilfe des statistischen Metallmodells. Das Wesen dieses Modells, das von GOMBÁS ausgearbeitet wurde, besteht darin, dass es die Metallelektronen gesondert vom Atomrumpf in Betracht zieht und die zwischen ihnen auftretende Wechselwirkung in Form eines modifizierten Potentials annimmt. Auf Grund der auf das Wolfram-Atom und auf das Wolfram-Metall bezüglichen Angaben wurde in der vorliegenden Arbeit vorausgesetzt, dass die Zahl der Valenzelektronen beim metallischen Wolfram $z = 6$ beträgt. Es wurden ferner mit Hilfe des statistischen Metallmodells die Energien des unteren Randes der *s*- und *d*-Banden des metallischen Wolframs bestimmt, wobei festgestellt wurde, dass in der Nähe der Gleichgewichtslage die Energie des unteren Randes der *s*-Bande tiefer liegt und der Abstand zwischen den unteren Rändern der beiden Banden bei der dem Gleichgewichtszustand entsprechenden Gitterkonstante etwa 5,5 eV ist. Die Eigenfunktion der Metallelektronen wurde auf Grund des Verlaufes des erwähnten modifizierten Potentials in Form von ebenen Wellen angenommen und von ihrer Verteilungsfunktion vorausgesetzt, dass sie durch die Parabel des freien Elektrons auch in jenem Energiebereich approximiert werden kann, das den die Brillouinschen Zonen trennenden Flächen entspricht. Auf Grund dieser Annahmen wurden die Gitterenergie, die Gitterkonstante und die Kompressibilität des Metalls berechnet und diese Werte mit den empirischen Werten verglichen, wobei sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen diesen zweierlei Werten ergab. Ausser den obigen Konstanten wurde auch die spezifische Wärme der Metallelektronen berechnet, auch hier zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem empirischen Wert.

1. Einleitung

Wie bekannt, stiess die Untersuchung der Elektronenstruktur der Metalle bisher bei den sog. Übergangsmetallen auf die grössten Schwierigkeiten. Insbesondere standen bisher noch keine auf die Kohäsion dieser Metalle bezügliche Berechnungen zur Verfügung. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, einige auf die Elektronenstruktur und auf die Kohäsion des metallischen Wolframs bezügliche Konstanten auf Grund des statistischen Metallmodells zu bestimen. Von GOMBÁS war auf Grund der statistischen Theorie des Atoms ein Metallmodell ausgearbeitet worden [1a], [1b], das es bei Alkali-, Erdalkali- und Edelmetallen, ferner beim metallischen Aluminium [2] ermöglichte, die wichtigsten strukturunabhängigen Konstanten dieser Metalle mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Das Wesen dieses Modells besteht darin, dass es die Metallelektronen gesondert vom Atomrumpf in Betracht zieht und die zwischen ihnen auftretende Wechselwirkung in Form eines modifizierten Potentials annimmt.

Das modifizierte Potential besteht aus zwei Teilen, und zwar einesteils aus dem gewöhnlichen elektrostatischen Potential des Atomrumpfes und andernteils aus dem sog. repulsiven Potential. Dieses vertritt jene sich aus dem Pauliprinzip ergebende Forderung, dass die Einelektroneigenfunktion des Valenzelektrons orthogonal auf die Einelektroneigenfunktionen der Rumpfelektronen zu sein hat. Nach Einführung des repulsiven Potentials ist es nicht mehr notwendig, die Eigenfunktionen der Valenzelektronen auf die Eigenfunktionen der Rumpfelektronen zu orthogonalisieren. Diese lassen sich, wie von GOMBÁS nachgewiesen wurde, bei den Metallen vom obenerwähnten Typ in sehr guter Näherung in Form von ebenen Wellen schreiben. Wie erwähnt, hat dieses Modell bei den Metallen vom obenerwähnten Typ, wo die an der Bindung teilnehmenden Elektronen im atomaren Zustand die Nebenquantenzahl s bzw. p aufweisen, hinsichtlich der von der Struktur unabhängigen Konstanten gute Ergebnisse gezeitigt. In der vorliegenden Arbeit sei nun untersucht, ob das Modell hinsichtlich dieser Konstanten auch dann gute Resultate ergibt, wenn die an der Bindung teilnehmenden Elektronen im atomaren Zustand vom d-Typ sind. Da bei unseren Berechnungen vorausgesetzt wurde, dass die Zahl der Valenzelektronen im metallischen Wolfram je Atom 6 beträgt, stellt diese Berechnung gleichzeitig auch eine Erweiterung der Anwendung des statistischen Modells auf Metalle mit einer höheren Valenz als drei dar.

Der Inhalt der Abhandlung ist folgender : Im 2. Kapitel wird qualitativ untersucht, ob beim metallischen W jene Elektronen, die sich im W-Atom im $5d$-Zustand befinden, als Bindungselektronen oder als Rumpfelektronen zu betrachten sind. Im 3. Kapitel soll mit Hilfe des statistischen Modells die relativ zueinander eingenommene Lage des unteren Randes der s- und d-Energiebanden des metallischen Wolframs bestimmt werden. (Als s-Bande wird hier die infolge der Verbreiterung des $6s$-Niveaus des W-Atoms und als d-Bande die infolge der Verbreiterung des $5d$-Niveaus des W-Atoms entstehende Bande bezeichnet. Naturgemäss lässt sich nur das zur Wellenzahl Null gehörige Energieniveau der erwähnten Banden durch eine einzige bestimmte Nebenquantenzahl charakterisieren, die Bezeichnung s-Bande und d-Bande weist also auf eine Nebenquantenzahl hin, die den zur Wellenzahl Null zugeordneten Elektronenzustand kennzeichnet.) Im 4. Kapitel werden die Gitterenergie und die mit ihr zusammenhängenden Konstanten bestimmt, während das 5. Kapitel die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse enthält.

2. Die Rolle der 5d-Elektronen des W-Atoms in der Entstehung der metallischen Bindung

Die Elektronenkonfiguration des W-Atoms hat folgende Gestalt :

$$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)^6\,(3d)^{10}\,(4s)^2\,(4p)^6\,(4d)^{10}\,(4f)^{14}\,(5s)^2\,(5p)^6\,(5d)^4\,(6s)^2.$$

Bevor zur Bestimmung der in der Einleitung erwähnten strukturunabhängigen Konstanten geschritten wird, ist zu entscheiden, wie viele Elektronen je Atom im metallischen W als Bindungselektronen anzusehen sind. Genauer gesagt: es wird die (qualitative) Antwort auf jene Frage gesucht, ob sich der Energieterm der 5*d*-Elektronen im Metall zu einer breiten Energiebande ausbilden wird, in welchem Falle die in dieser Bande befindlichen Elektronen am Zustandekommen der metallischen Bindung in hohem Grade teilnehmen, oder ob die aus dem 5*d*-Term entstehende Bande (im Verhältnis zur *s*-Bande) schmal sein wird, in welchem Falle die darin befindlichen Elektronen am Zustandekommen der Bindung praktisch nicht teilnehmen. (Im ersteren Fall sind jene Elektronen, die im Atom im 5*d*-Zustand sind, als Bindungselektronen, im letzteren Fall als Rumpfelektronen zu betrachten.)

Auf diese Frage wird man qualitativ dann eine Antwort erhalten, wenn man das Zustandekommen der metallischen Bindung an Hand eines einfachen Gedankenexperimentes veranschaulicht. Man stelle sich die das Metall bildenden Atome in grossen Abständen voneinander angeordnet vor; in diesem Falle stimmen die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen der Atomelektronen mit den Eigenwerten und Eigenfunktionen des atomaren Zustandes überein, die sich z. B. aus den Berechnungen des »self-consistent field« ermitteln lassen. Bringt man nun die Atome, aus denen das Metall aufgebaut ist, näher zueinander, so beginnen sich die Eigenfunktionen der äussersten Elektronen (Valenzelektronen) zu decken, was zur Folge haben wird, dass sich die bis dahin diskreten Energieniveaus dieser Elektronen zu Energiebanden verbreitern, die für das betreffende Metall charakteristisch sind. An der Bindung werden also diejenigen Elektronen teilnehmen, deren Eigenfunktionen eine Überlappung zeigen, sobald man die Atome auf den kleinsten im Metall auftretenden Atomabstand voneinander bringt. Jene Elektronen, deren Eigenfunktionen keine Überlappung zeigen, nehmen nicht an der Bindung teil, und ihre Eigenfunktionen stimmen praktisch mit den Eigenfunktionen des atomaren Zustandes überein.

In der Fig. 1 sind die radialen Elektronendichten des 5*d*- und 6*s*-Elektrons des W-Atoms auf Grund der mit der Methode des »self-consistent field« durchgeführten Berechnungen von MANNING und MILLMANN dargestellt [3]. Der in der Figur ersichtliche Pfeil bezeichnet die Hälfte des kleinsten Abstandes zwischen zwei Ionen des Metalls (im Gleichgewichtszustand). Es ist zu sehen, dass die Dichte des 6*s*-Elektrons an diesem Ort einen bedeutenden Wert annimmt, wobei aber gleichzeitig auch die Deckung der 5*d*-Elektronen beträchtlich ist. Zu demselben Ergebnis gelangt man auch dann, wenn man untersucht, ein wie grosser Prozentsatz der 5*d*-Elektronen sich ausserhalb der das Metallion umgebenden Elementarzelle befinden wird. Mit Hilfe der erwähnten Berechnungen von MANNING und MILLMANN ergibt sich, dass ungefähr 22% des 5*d*-Elektrons ausserhalb der Elementarzelle zu liegen kommen, was bedeutet, dass die Eigenfunktionen dieser Elektronen bei Entstehung metallischer Bindung eine starke

Störung erleiden und dass sich ihr Energieeigenwert zu einer verhältnismässig breiten Bande umwandeln wird.

Über das Ausmass, in dem die 5*d*-Elektronen an der Bindung teilnehmen, wird man auch dann unterrichtet, wenn man die Werte der Schmelzpunkte

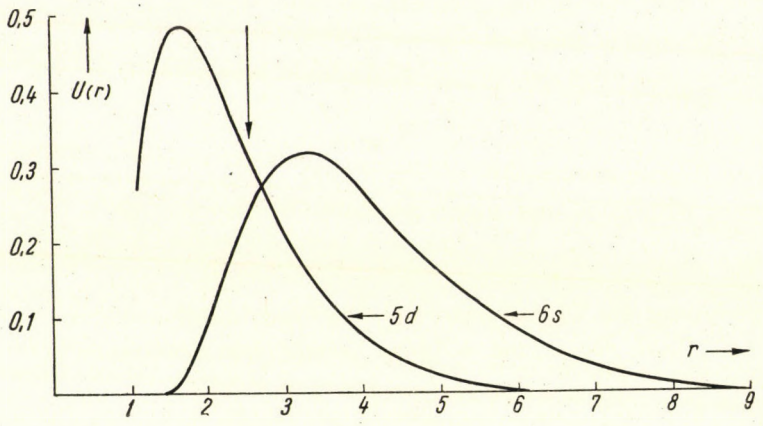


Fig. 1. Die radiale Elektronendichte der 5*d*- und 6*s*-Elektronen des W-Atoms nach MANNING und MILLMANN [3]. r in a_0-Einheiten, U in $\frac{1}{a_0}$-Einheiten. Der Pfeil bezeichnet die Hälfte der kleinsten Entfernung zwischen zwei Ionen des Metalls im Gleichgewichtszustand.

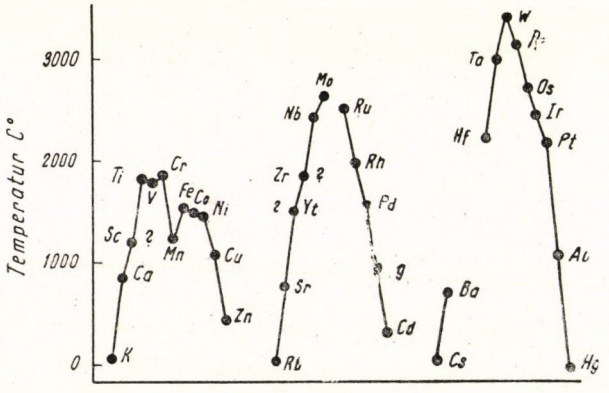


Fig. 2. Die Schmelzpunkte der in der I., II. und III. langen Periode befindlichen Elemente (Nach HUME-ROTHERY [4] S. 287.)

bei den in der dritten langen Periode befindlichen Elementen betrachtet. In Fig. 2 sind die erwähnten Schmelzpunkte dargestellt, die als Funktion der Ordnungszahl eine Kurve mit einem äusserst charakteristischen Verlauf ergeben. Uns interessiert hier nur die eine Tatsache, dass in der dritten langen Periode das metallische W den höchsten Schmelzpunkt hat, was auf eine starke Bindung, also auf eine grosse Zahl von Valenzelektronen hinweist. Es sei auch bemerkt,

dass die auf die kleinsten Atomabstände und auf die Kompressibilität der Übergangsmetalle bezüglichen Angaben zu der Folgerung führen, dass die Stärke der Bindung in der dritten langen Periode um die VI—VII. Kolonne ihren Höchstwert erreicht, woraus wiederum folgt, dass bei dem in der VI. Kolonne befindlichen W die Zahl der Bindungselektronen höchstwahrscheinlich gross ist [4]. Diese Angaben lassen die Annahme als offenbar erscheinen, dass ausser den zwei 6*s*-Elektronen auch die vier 5*d*-Elektronen beträchtlich an der Ausgestaltung der metallischen Bindung mitwirken.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen sei angenommen, dass im metallischen W jene Elektronen, die im atomaren Zustand zum 5*d*-Typ gehören, als Bindungselektronen und nicht als Rumpfelektronen zu betrachten sind.

3. Berechnung des Eigenwertes und der Eigenfunktion der am unteren Rand der s- und d-Bande befindlichen Elektronen

Es sei nun das untersuchte Metall betrachtet, von dem auf Grund der vorstehenden Darlegungen angenommen sei, dass es aus Atomrümpfen mit abgeschlossenen Schalen und aus $z = 6$ Valenzelektronen je Atom aufgebaut ist. In Anlehnung an WIGNER und SEITZ sei das Metall in Elementarzellen geteilt [5], deren Volumen mit dem auf 1 Atom entfallenden Metallvolumen übereinstimmt. Das metallische Wolfram kristallisiert in ein raumzentriertes kubisches Gitter. Eine Elementarzelle bei einer solchen Struktur ist in Fig. 3 veranschaulicht. Die Elementarzelle zeigt eine hohe Symmetrie, so dass es möglich ist, die Elementarzelle im Laufe der Berechnungen durch eine Kugel mit dem Radius R zu ersetzen, deren Volumen mit dem Volumen der in der Figur ersichtlichen Zelle übereinstimmt.

Es ist bekannt, dass die (nicht normierte) Eigenfunktion des Valenzelektrons eines Metalles in folgender Form geschrieben werden kann [6]:

$$\psi_{\mathfrak{f}}(\mathfrak{r}) = u_{\mathfrak{f}}(\mathfrak{r})\, e^{i\mathfrak{f}\mathfrak{r}}\,, \tag{1}$$

wo $u_{\mathfrak{f}}(\mathfrak{r})$ eine periodische Funktion bezeichnet, deren Periode gleich der des Gitters ist, und wo $\mathfrak{f}$ den sog. Ausbreitungsvektor bedeutet. Am unteren Rande der Bande ist definitionsgemäss $\mathfrak{f} = 0$, dort ist also

$$\psi_0(\mathfrak{r}) = u_0(\mathfrak{r})\,. \tag{1a}$$

Setzt man u_0 in die Schrödingergleichung ein, so erhält man

$$-\frac{1}{2}\, e^2 a_0 \triangle u_0(\mathfrak{r}) - e\, U(\mathfrak{r})\, u_0(\mathfrak{r}) = E_0\, u_0(\mathfrak{r})\,. \tag{2}$$

Hier bezeichnet $U(\mathfrak{r})$ das auf das Valenzelektron wirkende effektive Potential, E_0 den Energieeigenwert des Elektrons am unteren Rand der Bande, $\triangle$ den Laplace-Operator, e die Elementarladung und a_0 den kleinsten Bohrschen Wasserstoffradius. Nimmt man an, dass $U(\mathfrak{r})$ kugelsymmetrisch ist, so kann man die Gl. (2) nach der Substitution

$$u_0(\mathfrak{r}) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta\, \varphi) \tag{1b}$$

in eine von den Winkeln abhängige und in eine radiale Gleichung separieren. In der Gl. (1*b*) ist $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ eine durch die Quantenzahlen l und m gekennzeichnete

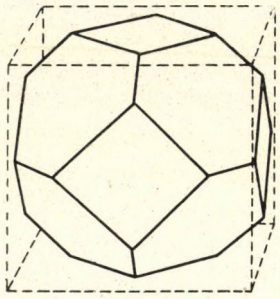


Fig. 3. Die auf das raumzentrierte Gitter bezügliche Elementarzelle (Nach WIGNER und SEITZ [5].)

Kugelflächenfunktion, während der radiale Anteil der Eigenfunktion folgende Gleichung befriedigen muss :

$$-\frac{1}{2}e^2 a_0\left[\frac{d^2 R_{nl}}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR_{nl}}{dr}\right]-e\,U(r)\,R_{nl}+ \\ +\frac{1}{2}e^2 a_0\,\frac{l(l+1)}{r^2}R_{nl}=E_{nl}R_{nl}\,. \tag{3}$$

Die Eigenfunktion (1*b*) hat ausserdem auch die sich aus der periodischen Natur von u_0 ergebenden Randbedingungen zu befriedigen und folgenderweise normiert zu sein :

$$4\pi\int_0^R R_{nl}^2\, r^2\, dr = 1 \tag{1c}$$

und

$$\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{lm}^{*}\, Y_{lm}\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 1\,. \tag{1d}$$

Die Integration über r ist auf die Elementarkugel zu erstrecken. Wenn $U(r)$ bekannt ist, können die Eigenfunktionen und die Eigenwerte — am unteren

Rand der Banden — aus der Gl. (3) und aus den Randbedingungen bestimmt werden.

Es sei nunmehr das in die Gl. (3) einzusetzende effektive Potential eingehend untersucht. Da der Atomrumpf und die Valenzelektronen gesondert voneinander in Betracht gezogen werden, besteht dieses Potential aus der Wechselwirkung zwischen dem ausersehenen Valenzelektron und dem Atomrumpf sowie zwischen dem betrachteten Valenzelektron und den übrigen Valenzelektronen. Die erstere sei im nachstehenden mit U_c, die letztere mit U_e bezeichnet. Nach unserer Annahme enthalten diese auch die Austauschwechselwirkungen. Wenn nur die gegenseitige Lage der zu den Lösungen der Gl. (3) mit den Nebenquantenzahlen s bzw. d gehörigen Energieeigenwerte ermittelt werden soll, dann kann U_e bei den Berechnungen völlig vernachlässigt werden, weil — wie zu sehen sein wird — der Verlauf von U_c so beschaffen ist, dass man die Eigenfunktionen der Valenzelektronen in guter Näherung in Form von ebenen Wellen schreiben kann ; dies bedeutet, dass das elektrostatische Potential der in der Elementarkugel enthaltenen z Valenzelektronen folgendermassen lautet :

U_e^e elektrostatischer Teil von

$$U_e = 2\pi\varrho\left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right), \qquad \text{wo} \qquad \varrho = -\frac{3ze}{4\pi R^3}. \tag{4}$$

Die potentielle Energie des am unteren Rand der Bande befindlichen Elektrons beträgt im Potentialfeld (4), wenn die Eigenfunktion des Elektrons $\psi = (1/\Omega^{1/2})\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ ist, wo Ω das Volumen der Elementarkugel bezeichnet :

$$E_e = -\frac{e}{2}\int |\psi|^2 U_e^e \, d\Omega = \frac{3}{5}\frac{ze^2}{R}, \qquad \left(\Omega = \frac{4\pi R^3}{3}\right). \tag{5}$$

Diese potentielle Energie E_e hängt nicht von der Nebenquantenzahl des am unteren Rand der Bande befindlichen Elektrons ab, was bedeutet, dass die Berücksichtigung von E_e die gegenseitige Lage der Lösungen vom s- und d-Typ nicht beeinflusst. Es ist leicht einzusehen, dass diese Darlegungen nicht nur für den elektrostatischen Teil von U_e, sondern auch für den die Austauschwechselwirkung enthaltenden Teil Gültigkeit besitzen.

Nunmehr soll — nach Gombás — die Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen und Atomrumpf einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Von der Austauschwechselwirkung wird man hier in nullter Näherung absehen können. Es ist bekannt, dass die Wechselwirkung zwischen dem Valenzelektron und dem Atomrumpf in Form eines effektiven Potentials berücksichtigt zu werden pflegt. Wenn man also den Eigenwert und die Eigenfunktion des ausserhalb des Atomrumpfes befindlichen Valenzelektrons bestimmen will, muss man

die Schrödingergleichung in diesem Potentialfeld lösen. Im Laufe der Lösung ist die Forderung zu stellen, dass der radiale Teil der Eigenfunktion des Valenzelektrons gemäss dem auf die besetzten Zustände des Atomrumpfes bezüglichen Besetzungsverbot $(n - l - 1)$ Nullstellen aufweise. Das Problem lässt sich aber — nach GOMBÁS — auch derweise lösen, dass man das auf die besetzten Zustände des Atomrumpfes bezügliche Besetzungsverbot durch ein in die Schrödingergleichung des Valenzelektrons einzusetzendes repulsives Potential ersetzt. Laut GOMBÁS ist also das Potential der Wechselwirkung zwischen dem Valenzelektron und dem Atomrumpf:

$$U = V + G, \tag{6}$$

wo V das elektrostatische und G das repulsive Potential bezeichnet. Wenn man die Schrödingergleichung mit Hilfe des sog. modifizierten Potentials (6) löst, dann muss die Eigenfunktion des Valenzelektrons — wie von GOMBÁS nachgewiesen wurde — nicht orthogonal auf die Eigenfunktionen der Elektronen des Atomrumpfes sein und der radiale Teil der Eigenfunktion muss nicht über $(n - l - 1)$ Nullstellen verfügen. In der vorliegenden Arbeit soll im weiteren völlig im Sinne von GOMBÁS vorgegangen werden, so dass das Wechselwirkungspotential in der Form (6) angenommen wird.

Für das in der Gl. (6) vorkommende repulsive Potential wurden von GOMBÁS auf Grund der statistischen Theorie des Atoms zwei Formen abgeleitet [7], [8]. In unseren Berechnungen soll das repulsive Potential benutzt werden, das auf Grund des nach der Nebenquantenzahl gruppierten Atommodells hergeleitet wurde. Dieses Potential zieht nämlich, wie aus der Herleitung hervorgeht, die individuellen Eigenschaften der Elektronen mit verschiedenen Nebenquantenzahlen viel besser in Betracht als das auf Grund der globalen Behandlung sämtlicher Elektronen abgeleitete repulsive Potential. Nach GOMBÁS lautet das auf ein Valenzelektron mit der Nebenquantenzahl l einwirkende repulsive Potential

$$G_l = -e a_0 \frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} D_l^2 - e a_0 \frac{1}{4} \frac{1}{r^2}, \tag{7}$$

wo D_l die radiale Elektronendichte der Rumpfelektronen mit der Nebenquantenzahl l ist.

Es ist zweckmässig, das elektrostatische Potential des Atomrumpfes in folgender Form zu schreiben:

$$V = \frac{ze}{r} + \left(V - \frac{ze}{r}\right). \tag{8}$$

Hier wurde das Coulombsche Potential des z-fachen positiven Ions abgetrennt und das (exponentiell verlaufende) nicht-Coulombsche Potential des Ions geson-

dert geschrieben. In der vorliegenden Abhandlung wurden zur Berechnung der Gln. (7) und (8) die von MANNING und MILLMANN mit der Methode des »self-consistent field« bestimmten Eigenfunktionen benutzt [4].

Auf Grund der obigen Darlegungen ist also das in die Gl. (3) einzusetzende effektive Potential:

$$U_l = V + G_l = \frac{ze}{r} + \left(V - \frac{ze}{r}\right) - \\ - ea_0 \frac{\pi^2}{8\,(2l+1)^2} D_l^2 - ea_0 \frac{1}{4}\frac{1}{r^2}\,. \tag{9}$$

Im Laufe der Berechnung ist es vorteilhaft, auch die sich im Laufe der Separation der von den Winkeln abhängigen Gleichung ergebende potentielle Energie als die Resultierende eines Potentials aufzufassen, also das auf das Valenzelektron wirkende effektive Potential in der folgenden Form zu schreiben:

$$\Phi_l = U_l - ea_0 \frac{l\,(l+1)}{2\,r^2} = \frac{ze}{r} + \left(V - \frac{ze}{r}\right) - \\ - ea_0 \frac{\pi^2}{8\,(2l+1)^2} D_l^2 - ea_0 \frac{1}{4}\frac{1}{r^2} - ea_0 \frac{l\,(l+1)}{2\,r^2}\,. \tag{10}$$

In den Figuren 4 und 5 sind die effektiven modifizierten potentiellen Energien dargestellt, die sich auf die im Felde des W^{6+}-Ions befindlichen Valenzelektronen mit der Nebenquantenzahl s und d beziehen. Aus diesen Figuren ist ersichtlich, dass die potentiellen Energien von einem Wert von $r = 1{,}4a_0$ bis zu einem Wert von $r = R$, d. h. bis zum Radius der Elementarkugel (der beim metallischen W im Gleichgewichtszustand $R = 2{,}94a_0$ ist) zum allergrössten Teil einen glatten Verlauf haben. In der Nähe des Atomkernes zeigen die modifizierten potentiellen Energien starke Schwankungen, doch wird unsere Berechnung dadurch nicht beeinflusst, weil sich diese Schwankungen bloss auf einen kleinen Teil des Volumens der Elementarkugel erstrecken und weil die Abweichungen vom Durchschnittswert der potentiellen Energien in positiver und negativer Richtung praktisch gleich gross sind. Angesichts des glatten Verlaufes der Kurven der potentiellen Energien liegt der Gedanke auf der Hand, diese im erwähnten Bereich durch eine Konstante zu approximieren und die Gl. (3) mit Hilfe der Störungsrechnung zu lösen und dabei von dieser Konstante auszugehen [9].

Es sei daher nach GOMBÁS das mittlere modifizierte Potential eingeführt, das wie folgt definiert wird:

$$\Phi_l^0 = \frac{1}{\Omega}\int \Phi_l\, d\Omega\,. \tag{11}$$

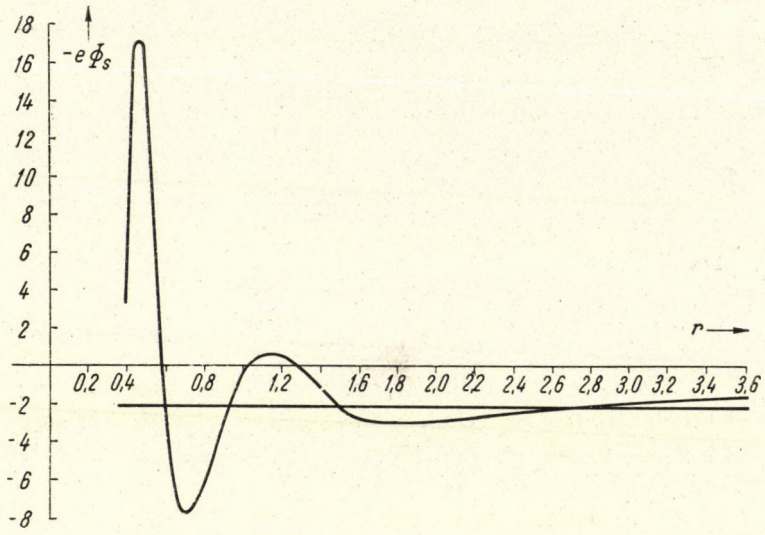


Fig. 4. Die sich auf das im Felde des W^{6+}-Ions befindliche *s*-Elektron bezügliche modifizierte potentielle Energie und ihr Mittelwert bei $R = 3{,}4a_0$. Die Energie in $\frac{e^2}{a_0}$-Einheiten, r in a_0-Einheiten

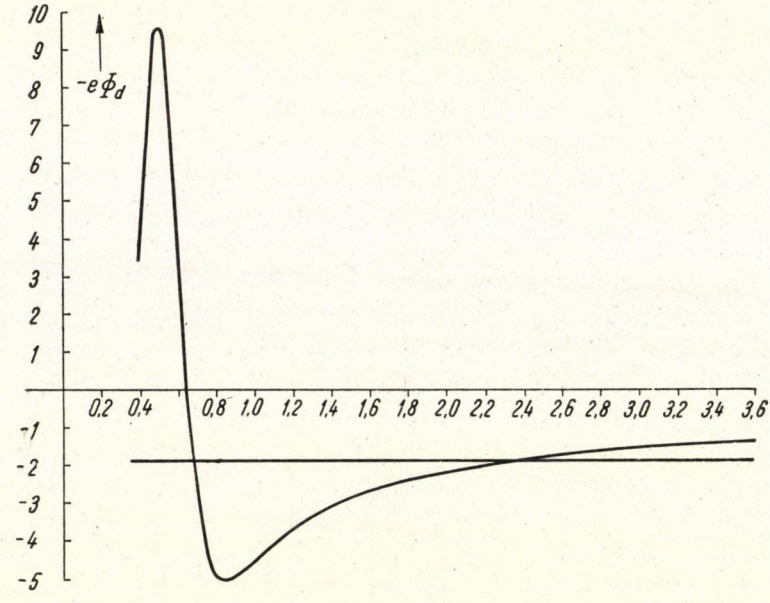


Fig. 5. Die sich auf das im Felde des W^{6+}-Ions befindliche *d*-Elektron bezügliche modifizierte potentielle Energie und ihr Mittelwert bei $R = 3{,}4a_0$. Die Energie in $\frac{e^2}{a_0}$-Einheiten, r in a_0-Einheiten

Hier ist Ω das Volumen der Elementarkugel, und die Integration ist über diese zu erstrecken. Auf Grund der Gl. (10) erhält man einfach

$$\Phi_l^0 = \frac{3}{2}\frac{ze}{R} + \frac{3e}{R^3} I_E - e\frac{3\pi^2}{8} I_K^l \frac{1}{R^3} - ea_0 \frac{3}{4}\frac{1}{R^2} - ea_0 \frac{3}{2}\frac{l(l+1)}{R^2}, \quad (12)$$

wo

$$I_E = \frac{1}{e}\int_0^\infty \left(V - \frac{ze}{r}\right) r^2\, dr \quad \text{und} \quad I_K^l = \frac{a_0}{(2l+1)^2}\int_0^\infty D_l^2\, r^2\, dr\,. \quad (13)$$

In den Integralen I_E und I_K^l wurde die Integration bis $r = \infty$ erstreckt, weil der Integrand bei zunehmendem r sehr rasch, exponentiell Null zustrebt und am Rand der Elementarkugel praktisch den Wert Null annimmt. Die auf Grund der Methode des »self-consistent field« berechneten Werte dieser Integrale sind in der Tabelle I zusammengestellt. In die Fig. 4 und 5 wurden auch die Durchschnittswerte der effektiven modifizierten potentiellen Energien für den Wert $R = 3{,}5a_0$ eingezeichnet. (Die Gitterenergie zeigt in der Umgebung dieses Ortes ihren minimalen Wert.) Aus den Abbildungen geht hervor, dass der Durchschnittswert die potentielle Energie von etwa $r = 1{,}4a_0$ angefangen bis $r = R$ gut annähert. Dieser Bereich entspricht ungefähr 90% des Volumens der Elementarkugel, was bedeutet, dass die potentielle Energie praktisch innerhalb der ganzen Elementarkugel durch den Durchschnittswert approximierbar ist. Wie erwähnt zeigt die potentielle Energie in der Nähe des Kerns grosse Schwankungen, doch sind die Abweichungen in positiver und negativer Richtung praktisch gleich gross. Letzterer Umstand gilt mehr für das *s*-Potential als für das *d*-Potential.

Nunmehr ist es möglich, auf die näherungsweise Lösung der Gl. (3) überzugehen. Nach GOMBÁS sei das Potential Φ_l in der folgenden Form geschrieben

$$\Phi_l = \Phi_l^0 + \varphi\,,$$

wo $\varphi = \Phi_l - \Phi_l^0$ auf Grund der vorstehenden Ausführungen im überwiegenden Teil der Elementarkugel als Störung aufgefasst werden kann. Führt man die Substitution $f_{nl} = rR_{nl}$ ein, so gestaltet sich die Gl. (3) nach Einsetzung der Gl. (12) folgendermassen:

$$-\frac{1}{2}e^2 a_0 \frac{d^2 f_{nl}}{dr^2} - e\left[\Phi_l^0 + \varphi\right] f_{nl} = E_{nl} f_{nl}\,. \quad (14)$$

Nach der Substitution $\varphi = 0$ lassen sich nun die Eigenfunktion und der Eigenwert in nullter Näherung berechnen. Nach Umordnung erhält man dann folgende Gleichung:

$$\frac{d^2 f_{nl}}{dr^2} + k_{nl}^2 f_{nl} = 0\,, \quad (15)$$

wo

$$k_{nl} = \left[\frac{2}{ea_0}\left(e\Phi_l^0 + E_{nl}\right)\right]^{1/2}. \tag{16}$$

Die Lösung der Gl. (15) lautet (der Index n wird im weiteren weggelassen):

$$f_l = A_l \sin\left(k_l r\right), \tag{17}$$

d. h.*

$$R = A_l \frac{\sin\left(k_l r\right)}{r}. \tag{18}$$

Die Normierungskonstante A_l der Eigenfunktion lässt sich ohne weiteres aus der Gl. (1c) ermitteln. Man erhält nämlich

$$A_l = \left[2\pi R - \frac{\pi}{k_l}\sin 2 k_l R\right]^{-1/2}. \tag{19}$$

Die Eigenfunktion hat die sich aus der periodischen Natur von u_0 ergebenden Randbedingungen zu befriedigen. Im Falle von s- und d-Elektronen, also am unteren Rand der s- und d-Bande, muss folgende Bedingung erfüllt werden

$$\left[\frac{dR_l}{dr}\right]_{r=R} = 0. \qquad (l = 0{,}2) \tag{20}$$

Aus der Gl. (20) folgt sofort

$$k_l = 0, \qquad (l = 0{,}2) \tag{21}$$

und so erhält man für den Energieeigenwert am unteren Rand der Bande

$$E_l^0 = -e\Phi_l^0, \qquad (l = 0{,}2) \tag{22a}$$

und für die Eigenfunktion

$$R_l = \Omega^{-1/2}, \qquad (l = 0{,}2) \tag{22b}$$

Die Eigenfunktion und der Eigenwert wurden nun in nullter Näherung bestimmt. Der Eigenwert ist in erster Näherung

$$E_l^1 = E_l^0 + \int R_l^2 \varphi \, d\Omega = E_l^0 + \frac{1}{\Omega}\int \left(\Phi_l - \Phi_l^0\right) d\Omega = E_l^0, \qquad (l = 0{,}2) \tag{23}$$

* Die entsprechende Lösung mit dem Kosinus sei hier ausgeschlossen, weil $\frac{\cos\left(k_l r\right)}{r}$ im Anfangspunkt nicht endlich ist.

was bedeutet, dass sich die Energiestörung erster Ordnung, wenn man das Störungspotential auf die obengezeigte Weise definiert, zu Null ergibt, dass also die Gl. (22) den Energieeigenwert in erster Näherung liefert.

In Fig. 6 sind die Energien des unteren Randes der *s*- und *d*-Banden auf Grund der Gl. (22*a*) als Funktion des Radius R dargestellt. Die Energienkurven zeigen den aus den Berechnungen der Elektronenstruktur der Metalle (vgl. z. B. [10]) wohlbekannten charakteristischen Verlauf. Der wichtigste Schluss, der aus der Zeichnung gezogen werden kann, ist, dass in der Umgebung des

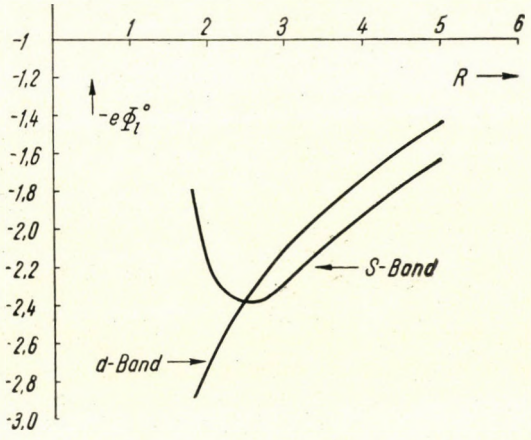


Fig. 6. Die Energien des unteren Randes der *s*- und *d*-Banden als Funktion von R. Die Energien in $\frac{e^2}{a_0}$-Einheiten, R in a_0-Einheiten

Ortes $R = 3{,}4a_0$ der untere Rand der *s*-Bande tiefer liegt. Dieser Umstand soll noch bei der Berechnung der Gitterenergie berücksichtigt werden. Bei $R = 3{,}4a_0$ beträgt die Entfernung zwischen dem unteren Rand der beiden Banden ungefähr 5,5 eV. Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei der Berechnung der Gl. (22) die elektrostatische Selbstenergie der Valenzelektronen und die Austausch- sowie die Korrelationswechselwirkungen vernachlässigt wurden. Die Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen würde zwar zur Verschiebung der in Fig. 6 ersichtlichen Kurven nach den positiven Energien hin führen, aber keine Veränderung in der gegenseitigen Lage der *s*- und der *d*-Kurve verursachen (solange die Eigenfunktionen der Valenzelektronen ebene Wellen sind).

4. Die Berechnung der Gitterenergie und der mit ihr zusammenhängenden Konstanten

Es sei das untersuchte Metall in Bereiche von Volumen V aufgeteilt, wobei jeder Bereich n Elementarzellen enthalten soll. Wenn also das Volumen der Elementarzelle Ω ist, dann ist $V = n\Omega$. Da sich im Bereich V eine Zahl von n

Metallionen befindet und die Zahl der Valenzelektronen je Ion z beträgt, so ist die Zahl der Valenzelektronen im betreffenden Bereich $N = nz$. Im folgenden sei die Integration über das Volumen V mit $\int d\tau$ und die Integration über die Elementarzelle bzw. Elementarkugel mit $\int d\Omega$ bezeichnet. Die Eigenfunktion Ψ der Valenzelektronen sei in Form einer aus Einelektroneigenfunktionen aufgebauten Determinante wie folgt geschrieben :

$$\Psi = A \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1)\, \varphi_1(q_2) \ldots & \ldots\, \varphi_1(q_N) \\ \vdots & \vdots \\ \varphi_N(q_1)\, \varphi_N(q_2) \ldots & \ldots\, \varphi_N(q_N) \end{vmatrix} . \tag{24}$$

Hier ist A eine Normierungskonstante, $\varphi_i(q)$ die Einelektroneingefunktion des i-ten Elektrons, während q für die drei Raumkoordinaten ($\mathfrak{r}$) und für die Spinvariable (σ) steht. $\varphi_i(q)$ sei als Produkt der von den Raumkoordinaten abhängigen Eigenfunktion $\psi_{\mathfrak{k}_i}(\mathfrak{r})$ und der Spinfunktion $\eta_i(\sigma)$ geschrieben :

$$\varphi_i(q) = \psi_{\mathfrak{k}_i}(\mathfrak{r})\, \eta_i(\sigma) , \tag{25}$$

wo $\mathfrak{k}_i$ der sog. Ausbreitungsvektor des i-ten Elektrons ist. Die Funktionen $\psi_{\mathfrak{k}_i}(\mathfrak{r})$ sind Wellen vom Blochschen Typ :

$$\psi_{\mathfrak{k}_i}(\mathfrak{r}) = n^{-1/2}\, u_{\mathfrak{k}_i}(\mathfrak{r})\, e^{i\mathfrak{k}_i \mathfrak{r}} , \tag{26}$$

die folgenderweise normiert sind :

$$\int |\psi_{\mathfrak{k}_i}|^2\, d\tau = 1 , \tag{27}$$

woraus folgt, dass

$$\int |u_{\mathfrak{k}_i}|^2\, d\Omega = 1 \tag{28}$$

sein muss. An die Funktionen $\psi_{\mathfrak{k}_i}$ wird die Forderung gestellt, dass sie für den Bereich V periodisch seien. Hieraus folgt, dass die Komponenten der Vektoren $\mathfrak{k}_i$ nicht beliebige Werte annehmen können, sondern dass die möglichen Werte ihrer Komponenten von den folgenden Gleichungen vorgeschrieben werden :

$$k_{xi} = \frac{2\pi}{L} n_{xi} , \quad k_{yi} = \frac{2\pi}{L} n_{yi} , \quad k_{zi} = \frac{2\pi}{L} n_{zi} . \tag{29}$$

(Hier wurde vorausgesetzt, dass der Bereich V würfelförmig, mit einer Kantenlänge L ist.) Die Grössen n_{xi}, n_{yi}, n_{zi} sind positive oder negative ganze Zahlen oder Null.

Der Hamiltonoperator des Problems lautet :

$$H = \sum_i \left\{ -\frac{1}{2} e^2 a_0 \triangle_i - e \Phi_i \right\} + \\ + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j{}' \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_N \sum_{N'}{}' \frac{z^2 e^2}{|\mathfrak{r}_N - \mathfrak{r}_{N'}|} . \tag{30}$$

Hier bezeichnet Δ_i den durch die Koordinaten des i-ten Elektrons ausgedrückten Laplaceschen Operator, r_{ij} die Entfernung zwischen dem i-ten und dem j-ten Elektron, $|\mathfrak{r}_N - \mathfrak{r}_{N'}|$ die Entfernung zwischen dem Zentrum der zwei Ionen des Metalls ; die mit den Indizes i und j bezeichneten Summierungen sind auf sämtliche Valenzelektronen im Bereich V zu erstrecken und die mit den Indizes N und N' bezeichneten Summierungen auf sämtliche Ionen des Bereiches V. Das Potential Φ_i hat folgende Bedeutung :

$$\Phi_i = \sum_N \Phi_l (|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_N|) , \tag{31}$$

wo $\Phi_l(|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_N|)$ das in der Form der Gl. (10) geschriebene effektive Potential des Metallions mit dem Zentrum $\mathfrak{r}_N$ durch die Koordinaten des i-ten Elektrons ausgedrückt ist und wo die Summierung wieder auf sämtliche Ionen des Bereiches V erstreckt zu werden hat. (Es ist ersichtlich, dass das von jedem Ion herrührende Potential als kugelsymmetrisch angenommen wurde.) Das letzte Glied der Gl. (30) drückt die wechselseitige elektrostatische Energie der Metallionen aus, unter der Annahme, dass sich die Atomrümpfe nicht überlappen und infolgedessen aufeinander so wirken wie punktförmige Ladungen. Setzt man die Gln. (24) und (30) in den Schrödingerschen Energieausdruck ein und berücksichtigt man die auf den Bereich V bezügliche orthogonale und normierte Natur der Einelektroneigenfunktionen, so gelangt man zu [11]

$$E = 2 \sum_{\mathfrak{k}} \int \psi_{\mathfrak{k}}^* \left\{ -\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta - e \Phi \right\} \psi_{\mathfrak{k}} \, d\tau + \\ + 4 \sum_{\mathfrak{k}} \sum_{\mathfrak{k}'} \frac{e^2}{2} \int\int \frac{|\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}')|^2 |\psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r}'')|^2}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}''|} d\tau' \, d\tau'' - \\ - 2 \sum_{\mathfrak{k}} \sum_{\mathfrak{k}'} \frac{e^2}{2} \int\int \frac{\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r}'') \psi_{\mathfrak{k}'}^*(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r}'')}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}''|} d\tau' \, d\tau'' + \\ + \frac{1}{2} \sum_N \sum_{N'} \frac{z^2 e^2}{|\mathfrak{r}_N - \mathfrak{r}_{N'}|} . \tag{32}$$

Hier ist die auf $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ bezügliche Summierung auf sämtliche im Bereich V befindliche Valenzelektronen mit parallelem Spin zu erstrecken, wobei sich die Faktoren 2, 4 und 2 aus den auf den Spin bezüglichen Summierungen ergeben. (Der Index i der Operatoren Δ_i und Φ_i sowie der Funktionen $\psi_{\mathfrak{k}_i}$ wurde weggelassen.)

Bevor wir weitergehen, soll erst die konkrete Form von $\psi_{\mathfrak{k}}$ und Φ bestimmt werden. Hinsichtlich der Funktion $\psi_{\mathfrak{k}}$ sei eine Approximation eingeführt, und zwar sei:

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = n^{-1/2} u_0(\mathfrak{r}) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}, \tag{33}$$

wo u_0 die zur Wellenzahl Null gehörige Form von $u_{\mathfrak{k}}$ bedeutet. Die Form von u_0 ist bereits im 3. Kapitel sowohl am unteren Rand der s- als auch der d-Bande bestimmt worden. Im 3. Kapitel war auch zu sehen, dass von den unteren Rändern der beiden Bande der untere Rand der s-Bande tiefer liegt. Setzt man nun anstelle von u_0 das im 3. Kapitel für den unteren Rand der s-Bande erhaltene Ergebnis ein, so hat man

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{(n\Omega)^{1/2}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}. \tag{34}$$

Wenn man also für die Eigenfunktion der Valenzelektronen die Näherung (33) benutzt, lässt sich die Eigenfunktion auf Grund der im 3. Kapitel erhaltenen Ergebnisse in Form einer ebenen Welle schreiben. Was die Form des Operators Φ anbelangt, so ist es offensichtlich, dass in die Gl. (32) das auf das Valenzelektron mit der Eigenfunktion $\psi_{\mathfrak{k}} = \frac{1}{n^{1/2}} u_0(\mathfrak{r}) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ wirkende effektive Potential einzusetzen ist. Da $u_0(\mathfrak{r})$ im Sinne der vorstehenden Ausführungen die Eigenfunktion des sich am unteren Rand der s-Bande befindlichen Elektrons ist, wird in den Ausdruck für Φ die zu $l = 0$ gehörige Form des Potentials (10) geschrieben, d. h.

$$\Phi = \sum_N \Phi_s(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_N|) = \sum_N \left\{ \frac{ze}{r_N} + \left(V(r_N - \frac{ze}{r_N} \right) - \right.$$

$$\left. - ea_0 \frac{\pi^2}{8} D_s^2(r_N) - ea_0 \frac{1}{4} \frac{1}{r_N^2} \right\}, \tag{35}$$

$$(r_N = |\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_N|).$$

In Verbindung mit der Gl. (35) sei bemerkt, dass das vom Ion mit dem Zentrum $\mathfrak{r}_N$ resultierende repulsive Potential nur innerhalb der Elementarzelle (bzw. Elementarkugel) mit dem Zentrum $\mathfrak{r}_N$ auf die Valenzelektronen einwirkt, dagegen innerhalb der Elementarzelle (bzw. Elementarkugel) mit dem Zentrum $\mathfrak{r}_{N'} (N' \neq N)$ keine Wirkung auf die Valenzelektronen ausübt [1b].

Wenn die Eigenfunktion der Metallelektronen von der Form (34) ist, lässt sich die in der Gl. (32) vorkommende auf $\mathfrak{k}$ bezügliche Summierung auf folgende wohlbekannte Weise ausführen. Laut der Gl. (29) können die Komponenten von $\mathfrak{k}$ nur bestimmte Werte annehmen. Im Sinne des Pauliprinzips ist jeder durch (n_x, n_y, n_z) gekennzeichnete Zustand durch ein Elektron besetzt. Die Summierung über den Spin wurde gesondert in der Gl. (32) ausgeführt. Es sei nun ein rechtwinkliges Koordinatensystem betrachtet, auf dessen Achsen

n_x, n_y und n_z aufgetragen werden. Im Raume dieses Koordinatensystems entspricht jeder durch eine ganze Zahl charakterisierte Punkt einem Elektronenzustand. Bei einer Temperatur am absoluten Nullpunkt besetzen die die Elektronenzustände charakterisierenden Zahlen offenbar eine den Anfangspunkt des Koordinatensystems (n_x, n_y, n_z) umschliessende Kugel. Es sei $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = n^2$. Die Zahl der zwischen n und $n + dn$ fallenden Zustände beträgt $4\pi n^2 dn$. In diesem Fall ist die Zahl der zwischen k und $k + dk$ fallenden Zustände $4\pi n^2 dn = (L^3/2\pi^2)\, k^2 dk$. Es ist also

$$2 \sum_{\mathfrak{t}} f(k) \to \frac{L^3}{\pi^2} \int_0^{k_\mu} f(k)\, k^2\, dk\,. \tag{36}$$

Hier ist k_μ die auftretende maximale Wellenzahl, die mit dem auftretenden maximalen Impuls p_μ in folgender Beziehung steht:

$$k_\mu = \frac{2\pi}{h} p_\mu\,. \tag{37}$$

Speziell, wenn $f(k) = 1$, dann ist

$$2 \sum_{\mathfrak{t}} f(k) \to \frac{V}{\pi^2} \frac{k_\mu^3}{3} = N = nz\,, \tag{38}$$

woraus

$$k_\mu^3 = 3\pi^2 \left(\frac{N}{V}\right) = 3\pi^2 \left(\frac{z}{\Omega}\right)\,, \tag{39}$$

und

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} h \left(\frac{z}{\Omega}\right)^{1/2}\,. \tag{40}$$

Über die Verteilungsfunktion der Valenzelektronen sei noch folgendes bemerkt. Im 2. Kapitel wurde festgestellt, dass die Zahl der Valenzelektronen in jedem Atom 6 ist, was bedeutet, dass diese Elektronen (genauer gesagt, ihre Bildpunkte) im Impulsraum nicht nur die erste Brillouinsche Zone ausfüllen werden, sondern dass es auch Elektronen geben wird, deren Bildpunkte in der 2. und 3. Zone liegen werden. An diesem Punkt sei die Annahme eingeführt, dass sich die zu den Brillouinschen Zonen gehörigen Energiebanden beim metallischen Wolfram — wie bei den Metallen im allgemeinen — überlappen, d. h. dass zwischen den zu den einzelnen Zonen gehörigen Energiebanden keine verbotene Energiebande sein wird. Bezeichnet man die Zahl derjenigen Elektronen, deren Energie zwischen E und $E + dE$ fällt, mit $N(E)dE$, so bedeutet die obige Annahme, dass es in jenem Energieintervall, das die Elektronen besetzen werden, keinen Bereich geben wird, wo $N(E) = 0$ ist. Weiter sei angenommen, dass die wirkliche Verteilungsfunktion auch längs der die Brillouinschen Zonen voneinander trennenden Flächen (genauer: in dem diesen Flächen entsprechen-

den Energieintervall) durch die Parabel des freien Elektrons zufriedenstellend approximierbar ist, in dem Sinne, dass der durchschnittliche Verlauf der wirklichen Verteilungsfunktion, obwohl sie hier Schwankungen zeigt, durch die Parabel des freien Elektrons angenähert werden kann. Die Bildpunkte der Valenzelektronen füllen also im Impulsraum eine Kugel aus, deren Zentrum der Anfangspunkt des Impulsraumes ist und deren Radius dem auftretenden maximalen Impuls P_μ gleich ist.

Nunmehr ist es bereits ohne weiteres möglich, die Gl. (32) auf eine für die weiteren Berechnungen geeignete Form zu bringen. Bei Berücksichtigung der Gln. (34) und (35) ist es leicht einzusehen, dass sich E in folgender Gestalt schreiben lässt [12]:

$$E = 2 \sum_{\mathfrak{k}} n \int \psi_{\mathfrak{k}}^* \left(-\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta - e \Phi_s \right) \psi_{\mathfrak{k}} \, d\Omega +$$

$$+ 4n \sum_{\mathfrak{k}} \sum_{\mathfrak{k}} \frac{e^2}{2} \int\int \frac{|\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}')|^2 |\psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r}'')|^2}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}''|} d\Omega' \, d\Omega'' - \tag{41}$$

$$- 2 \sum_{\mathfrak{k}} \sum_{\mathfrak{k}'} \frac{e^2}{2} \int\int \frac{\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r}'') \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r}'')}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}''|} d\tau' \, d\tau'' .$$

Die Integration im ersten und zweiten Glied des vorstehenden Ausdrucks ist auf die das Metallion umgebende Elementarkugel zu erstrecken. Die einzelnen Energien können ohne Schwierigkeiten berechnet werden. Bei Berücksichtigung der Gln. (34), (35), (36), (38) und (39) erhält man

$$2n \sum_{\mathfrak{k}} \int \psi_{\mathfrak{k}}^* \left(-\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta \right) \psi_{\mathfrak{k}} \, d\Omega = n \varkappa_K \varrho^{5/3} \Omega ,$$

$$\text{wo} \quad \varrho = \frac{z}{\Omega} \qquad \text{und} \qquad \varkappa_K = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0 ,$$

$$2n \sum_{\mathfrak{k}} \int |\psi_{\mathfrak{k}}|^2 (-e \Phi_s) \, d\Omega = -ne\varrho \left\{ \int \frac{ze}{r} d\Omega + \right.$$

$$\left. + \int \left(V - \frac{ze}{r} \right) d\Omega - e a_0 \frac{\pi^2}{8} \int D_s^2 \, d\Omega - e a_0 \frac{1}{4} \int \frac{1}{r^2} d\Omega \right\} , \tag{42}$$

$$4n \sum_{\mathfrak{k}} \sum_{\mathfrak{k}'} \frac{e^2}{2} \int \frac{|\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}')|^2 |\psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r}'')|^2}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}''|} d\Omega' \, d\Omega'' = n \frac{3}{5} \frac{z^2 e^2}{R} ,$$

$$- 2 \sum_{\mathfrak{k}} \sum_{\mathfrak{k}'} \frac{e^2}{2} \int \frac{\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathfrak{r}'') \psi_{\mathfrak{k}'}^*(\mathfrak{r}') \psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r}'')}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}''|} d\tau' \, d\tau'' = -n \varkappa_a \varrho^{4/3} \Omega ,$$

$$\text{wo} \qquad \varkappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 .$$

Es seien die folgenden Bezeichnungen eingeführt :

$$E_K = \varkappa_K \varrho^{5/3} \Omega , \qquad E_c = \frac{3}{5} \frac{z^2 e^2}{R} , \qquad E_A = - \varkappa_a \varrho^{4/3} \Omega ,$$

$$W_c = - e \varrho \int \frac{ze}{r} d\Omega , \qquad W_E = - e \varrho \int \left(V - \frac{z\varrho}{r} \right) d\Omega , \tag{43}$$

$$W_K = e^2 a_0 \varrho \left[\frac{\pi^2}{8} \int D_s^2 \, d\Omega + \frac{1}{4} \int \frac{1}{r^2} d\Omega \right] .$$

In dieser Bezeichnung ist die Energie des Gitters

$$E = n \left(E_K + E_c + E_A + W_c + W_E + W_A \right) . \tag{44}$$

Den durch die Gln. (43) ausgedrückten Energien kann man — nach GOMBÁS — einen sehr anschaulichen physikalischen Sinn beimessen. E_K, E_C und E_A sind die Selbstenergien der in der Elementarkugel befindlichen Valenzelektronen, und zwar der Reihe nach : E_K die kinetische Nullpunktsenergie, E_C die elektrostatische Selbstenergie und E_A die Austauschenergie. Die Grössen W_C, W_E und W_K sind die Energien der Wechselwirkung zwischen den Metallelektronen und dem Atomrumpf, und zwar W_C die Energie der Wechselwirkung zwischen der punktförmigen Ionenladung und den z Valenzelektronen, dann W_E die aus dem Eintauchen der Metallelektronen in die Elektronenwolke der Ionen herrührende elektrostatische Wechselwirkungsenergie und schliesslich W_K die aus dem im vorstehenden eingehend besprochenen repulsiven Potential resultierende Energie.

Der obige Ausdruck der Gitterenergie ist noch zu ergänzen, und zwar einesteils durch die Korrelationsenergie der Metallelektronen und anderenteils durch die Energie der Austausch- und Korrelationswechselwirkung zwischen den Metallelektronen und dem Atomrumpf. Diese Energien können nach GOMBÁS sofort wie folgt geschrieben werden [1a], [1b] :

$$E_W = n \left\{ - 0{,}0172 \, z \frac{e^2}{a_0} - 0{,}0577 \, z^{4/3} \, e^2 \frac{1}{R} \right\} , \tag{45}$$

$$W_A = n \left\{ - \frac{4}{3} \varkappa_a \varrho \int\limits_{r < r_g} \varrho_c^{1/3} \, d\Omega + \varkappa_a \varrho^{4/3} \int\limits_{r < r_g} d\Omega \right\} , \tag{46}$$

$$W_W = n \, 0{,}13 \, W_A . \tag{47}$$

In der Gl. (46) bezeichnet ϱ_c die Elektronendichte des vollständigen Atomrumpfes. Über die Bedeutung des die obere Grenze der Integration bezeichnenden r_g sei auf die zitierte Arbeit von GOMBÁS verwiesen.

Die auf eine Elementarkugel entfallende Gitterenergie lässt sich auf Grund der Gln. (43), (44), (45), (46) und (47) leicht anschreiben. Nach Durchführung der Integrationen gelangt man auf völlig analoge Weise wie in den angeführten Arbeiten von GOMBÁS zu

$$U = E_K + E_C + E_A + E_W + W_C + W_E + W_A + W_W + W_K = \\ = A_0 + \frac{A_1}{R} + \frac{A_2}{R^2} + \frac{A_3}{R^3} + \frac{A_4}{R^4}, \tag{48}$$

wo die Grössen A_i die folgenden von R unabhängigen Konstanten bezeichnen:

$$A_0 = -0{,}0172\, z \frac{e^2}{a_0},$$

$$A_1 = -\left(\frac{9}{10} z^2 + 0{,}5159\, z^{4/3}\right) e^2,$$

$$A_2 = \left(1{,}105\, z^{5/3} + \frac{3}{4} z\right) e^2 a_0, \tag{49}$$

$$A_3 = -3z\left(I_E + 1{,}13\, I_A - \frac{\pi^2}{8} I_K^S\right) e^2,$$

$$A_4 = 1{,}13\, \alpha\, z^{4/3} e^2.$$

Hier sind I_E und I_K^S bei der Gl. (13) definiert worden. Die Bedeutung von I_A und α ist folgende:

$$I_A = \frac{4\varkappa_a}{3e^2} \int \varrho_c^{1/3} r^2\, dr \qquad \text{und} \qquad \alpha = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{\varkappa_a}{e^2} r_g^3. \tag{50}$$

Der Gleichgewichtszustand wird durch den minimalen Wert von U gekennzeichnet, dort ist also

$$\left[\frac{dU}{dR}\right]_{R=R_0} = 0. \tag{51}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung R_0, den Radius der Elementarkugel im Gleichgewichtszustand, und setzt ihn in die Gl. (48) ein, so gewinnt man den Wert der Gitterenergie, der im Gleichgewichtszustand mit U_0 bezeichnet werden soll. Kennt man den Ausdruck für die Gitterenergie, dann kann man die Formel für die Kompressibilität $\varkappa$ des Metalls sofort wie folgt bilden:

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{12\pi R_0} \left(\frac{d^2 U}{dR^2}\right)_{R=R_0}. \tag{52}$$

Einen Vergleich zwischen den berechneten und den empirischen Werten von R_0, U_0 und $\varkappa$ bringt die nachstehende Tabelle.

Tabelle I

Werte der in der vorliegenden Arbeit berechneten Konstanten. Die Grössen sind in folgenden Einheiten zu verstehen: die Integrale in a_0^2, U_0 in eV, R_0 in a_0, und $\varkappa$ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{din}} \cdot 10^{-12}$

I_E	I_K^S	I_K^d	I_A
4,69	8,39	2,34	2,90

R_0 berechnet	R empirisch	U_0 berechnet	U empirisch	$\varkappa$ berechnet	$\varkappa$ empirisch
3,515	2,94	— 187,7	— 196,2	0,265	0,324

$\frac{U_{emp} - U_0}{U_{emp}}$ %	$\frac{R_0 - R_{emp}}{R_0}$ %	$\frac{\varkappa_{emp} - \varkappa}{\varkappa_{emp}}$ %
4,3	19,7	18,2

5. Diskussion

Der Absolutwert der Gitterenergie setzt sich aus der Sublimationsenergie des Metalls und aus der Summe der Ionisationsenergien der Valenzelektronen zusammen. Die Sublimationsenergie des Wolframs beträgt $S = 9{,}1$ eV [13]. Von den empirischen Werten der Ionisationsenergien steht nur der Wert der ersten zur Verfügung: $J_1 = 7{,}94$ eV [14]. Der Wert der zweiten Ionisationsenergie wurde von uns mit Hilfe der von SLATER angegebenen halbempirischen Methode berechnet: $J_2 = 11{,}13$ eV [15]. Die dritte bis sechste Ionisationsenergie wurde von LISITZIN auf Grund der für die übrigen Elemente bekannten Ionisationsenergien ermittelt [16]. Demgemäss ist also:

$$\sum_{k+1}^{6} I_k = 187{,}1 \text{ eV}, \qquad U_{emp} = -196{,}2 \text{ eV}.$$

Bezüglich des Fehlers des hier für die Summe der Ionisationsenergien angegebenen Wertes sei erwähnt, dass nach LANDOLT—BÖRNSTEIN die Abweichung der von LISITZIN berechneten Angaben von den wirklichen Werten im Durch-

schnitt $\pm 3\%$ beträgt. Auch der SLATERsche Wert dürfte nicht stärker vom wirklichen Wert abweichen. Auf dieser Grundlage kann man annehmen, dass auch der Fehler des für die Summe der Ionisationsenergien angegebenen Wertes nicht grösser als $\pm 3\%$ sein wird, was bei 187,1 eV einen Wert von 5,61 eV ausmacht. Der empirische Wert von R ist $R_{emp} = 2{,}94a_0$ [17], während sich der von $\varkappa$ auf $\varkappa_{emp} = 0{,}324$ (cm²/din) 10^{-12} beläuft [18]. Dies ist der auf den Druck Null bezügliche Wert. Um den berechneten Wert mit dem empirischen vergleichen zu können, müsste man auf Grund der empirischen Werte auf $T = 0°$ extrapolieren. Da aber die zur Verfügung stehenden zwei Werte (bei $T = 303°$ und $T = 348°$) miteinander übereinstimmen, gibt die Extrapolation keinen neuen Wert, so dass der berechnete Wert mit diesem verglichen wurde. Die Übereinstimmung der zwei Messangaben weist darauf hin, dass $\varkappa$ nur unwesentlich von der Temperatur abhängt.

In der Tabelle I wurden die von uns berechneten Werte der wichtigsten von der Struktur nicht abhängigen Konstanten zusammen mit den bekannten empirischen Werten zusammengestellt. (Der sich aus der nicht genauen Normierung der in den Integralen vorkommenden Eigenfunktionen ergebende Fehler ist nicht grösser als $\pm 0{,}5\%$, d. i. $\pm 0{,}9$ eV.) Es ist ersichtlich, dass der Wert der berechneten Gitterenergie innerhalb 4,5% mit dem empirischen Wert übereinstimmt, was als recht zufriedenstellend anzusprechen ist. (Wenn man berücksichtigt, dass der Fehler des für ΣI_k angegebenen Wertes höchstens $\pm 3\%$ ausmacht, dann ist ersichtlich, dass sich der Fehler im Wert der Gitterenergien zwischen den Grenzen von 1,5 und 7% bewegen wird. Bei den von GOMBÁS mit dem Potential G vorgenommenen Berechnungen beträgt der Fehler im Wert der Gitterenergie beim metallischen K 2,3% und beim metallischen Cu 5,4%.) Ebenfalls befriedigend ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten von R_0 und $\varkappa$ einerseits und den betreffenden empirischen Werten andererseits. Für die Sublimationsenergie ist ein Vergleich zwischen berechneten und empirischen Werten nicht möglich, weil der Fehler des für die Summe der Ionisationsenergien angegebenen empirischen Wertes in die Grössenordnung der Sublimationsenergie fällt. Hier sei bemerkt, dass der Fehler im Werte der Gitterenergie, wenn man ein gutes Ergebnis für die Sublimationsenergie erhalten will, nicht grösser als $\pm 1\%$ sein darf, weil S, obwohl sein Absolutwert wesentlich grösser als der der Alkali- und Erdalkalimetalle ist, bloss 4,6% von U beträgt, was bedeutet, dass eine 1%-ige Schwankung im berechneten Werte von U eine etwa 25%-ige Schwankung im Werte von S verursacht. Bei den Alkalimetallen macht S etwa 20% von U aus, dort ruft also eine 1%-ige Schwankung von U einen wesentlich kleineren Effekt im Wert von S als hier hervor.

Es seien nun kurz die wichtigsten im Laufe der Berechnung durchgeführten Vereinfachungen zusammengefasst. Diese sind folgende :

1. Die Verteilungsfunktion der Elektronen wurde auch längs der die Brillouinschen Zonen trennenden Flächen als Parabel angenommen.

2. Die effektive Masse der Metallelektronen wurde zu 1 angenommen.

Es ist offenbar, dass beide Annahmen eine starke Einschränkung bedeuten. Inwieweit diese Annahmen die wirklichen Verhältnisse approximieren, lässt sich durch Folgerungen aus den Ergebnissen feststellen. Das von uns für die Gitterenergie, für die Gitterkonstante und für die Kompressibilität erhaltene Ergebnis zeigt, dass die wirkliche Verteilungsfunktion der Elektronen höchstwahrscheinlich so beschaffen ist, dass sie auch längs der die Brillouinschen Zonen trennenden Flächen durch eine Parabel angenähert werden kann (in dem im 4. Kapitel ausführlich beschriebenen Sinn). Es ist jedoch klar, insbesondere bei dem für die Gitterkonstante erhaltenen Wert, dass die wirkliche Verteilungsfunktion mit der Annahme 2. nicht im Einklang steht. Der für die Gitterkonstante erhaltene allzugrosse Wert weist nämlich darauf hin, dass sich bei einer strengeren, weniger Vereinfachungen enthaltenden Berechnung für die Gitterkonstante wahrscheinlich ein kleinerer, für die Gitterenergie ein tieferer Wert ergeben würde, und zwar infolge des Umstandes, dass die Verteilungsfunktion der Metallelektronen zwar in guter Näherung als Parabel betrachtet werden könnte, dass aber in die Verteilungsfunktion die effektive Masse m^* der Metallelektronen eingesetzt werden müsste, für die man offenbar den Wert $m^* > 1$ erhalten würde. Aus den Ergebnissen ist also ersichtlich, dass der erste Schritt der Verfeinerung des vorliegenden statistischen Modells die Bestimmung der effektiven Masse der Metallelektronen sein muss.

Eine charakteristische Angabe der Elektronenstruktur der Metalle ist der Wert der Verteilungsfunktion am Orte der in der Bande auftretenden maximalen Energie. Es lässt sich leicht berechnen, dass

$$N(E_\mu) = 18{,}29 \frac{a_0}{e^2} \left[E_\mu = P_\mu^2 / 2\mu\right].$$

Auf Grund dieser Angabe beträgt die spezifische Wärme der Metallelektronen nach STONER [19]:

$$C = \frac{1}{2} \frac{5{,}67}{27{,}20} 10^{-4} N(E_\mu) RT = 3{,}79\, 10^{-4}\, T.$$

Hier ist R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Der empirische Wert beträgt auf Grund der Messungen von MAGNUS und HOLZMANN [20]:

$$C_{\text{emp}} = 5{,}1\, 10^{-4}\, T.$$

Die Übereinstimmung zwischen dem empirischen und berechneten Wert ist recht zufriedenstellend. Aus der Richtung der Abweichung ist erischtlich, dass sich der berechnete Wert, wenn in der Verteilungsfunktion der Elektronen die effektive Masse des Elektrons stünde und wenn $m^* > 1$ wäre, in die Richtung

des empirischen Wertes verschieben würde. Dies weist im Zusammenhang mit der effektiven Masse der Metallelektronen wiederum auf die Richtigkeit der obigen Darlegungen hin.

Hinsichtlich der Elektronenstruktur des metallischen Wolframs wurden von MANNING und CHODOROW wellenmechanische Berechnungen durchgeführt [21]. Diese Forscher nahmen jedoch bezüglich der Gitterenergie keine Berechnungen vor, so dass zu Vergleichszwecken nur der Wert der Bandbreite zur Verfügung steht. Die von uns ermittelte Bandbreite beträgt 13,4 eV, während MANNING und CHODOROW für die Bandbreite rd. 5 eV erhielten. (Der besetzte Teil der Bande weist diese Breite auf.) Da MANNING und CHODOROW für die spezifische Wärme der Elektronen einen mit der Erfahrung sehr gut übereinstimmenden Wert erhielten, darf angenommen werden, dass der von ihnen gewonnene Wert der Bandbreite den wirklichen Wert gut approximiert und dass die von uns berechnete Bandbreite zu gross ist. Hier sei jedoch nochmals bemerkt, dass sich der von uns ermittelte Wert der Bandbreite, wenn in der Verteilungsfunktion der Metallelektronen eine effektive Masse der Elektronen stünde, die grösser als 1 wäre, in die Richtung des Wertes von MANNING und CHODOROW verschieben würde.

Zum Abschluss sei noch darauf hingewiesen, dass von MOTT und JONES ein Modell der Übergangsmetalle ausgearbeitet wurde [22], bei dem die Elektronen auf zwei Banden verteilt sind, wobei der untere Rand der einen Bande dem *s*-Typ, der Rand der anderen Bande dagegen dem *d*-Typ entspricht. Zu Informationszwecken durchgeführte Berechnungen zeigen, dass sich diese Idee auch im Rahmen des statistischen Metallmodells verwirklichen lässt. Diese Berechnungen sollen den Gegenstand einer zukünftigen Arbeit bilden.

*

An dieser Stelle sei Herrn Prof. Dr. P. GOMBÁS für die Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

LITERATUR

1a. P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949, S. 299.
1b. P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung., **1**, 301, 1952.
2. R. GÁSPÁR, Acta Phys. Hung., **2**, 31, 1952.
3. M. F. MANNING und J. MILLMANN, Phys. Rev., **49**, 848, 1936.
4. W. HUME-ROTHERY, Atomic Theory for Students of Metallurgy, The Institute of Metals, 1952, S. 285.
5. E. WIGNER und F. SEITZ, Phys. Rev., **43**, 804, 1943.
6. A. SOMMERFELD und H. BETHE, Elektronentheorie der Metalle, Handbuch der Physik, XXIV/2, S. 307.
7. P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949, S. 150.
8. P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung., **1**, 285, 1952.

9. P. Gombás, Zs. Phys., **113**, 150, 1939.
10. H. M. Krutter, Phys. Rev., **48**, 664, 1935.
11. Vgl. P. Gombás, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Birkhäuser, Basel, 1950. S. 80. [Die Gl. (32) unterscheidet sich nur im letzten Glied von der gewohnten Form des Fockschen Energieausdrucks.]
12. F. Seitz, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York, 1940, S. 359.
13. F. Seitz, l. c. S. 3.
14. Landolt—Börnstein, Atom und Molekularphysik, 1. Teil, S. 212.
15. J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57, 1930.
16. E. Lisitzin, Soc. Sci. Fennica Comment. physicomathem., 10. 1938, (vgl. Landolt—Börnstein, 1. c.)
17. Landolt—Börnstein, Atom und Molekularphysik, 4. Teil (Kristalle).
18. P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, Bell and Sons, London, 1952. S. 161.
19. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc., **154**, 656, 1936.
20. A. Magnus und H. Holzmann, Ann. der Phys., **3**, 602, 1929.
21. M. F. Manning und M. I. Chodorow, Phys. Rev., **56**, 787, 1939.
22. N. F. Mott und H. Jones, The Theory of Properties of Metals and Alloys, Oxford, Clarendon Press, 1936.

О СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

Л. САС

Резюме

Целью работы является определение некоторых постоянных, относящихся к электронной структуре и когезии вольфрама с помощью статистической модели металлов. Сущность этой модели, которая разработана Гомбашем, состоит в том, что электроны металла и атомный остов рассматриваются отдельно друг от друга и взаимодействие между ними учтено в виде модифицированного потенциала. На основе данных относительно металла W и атома W предполагалось, что число валентных электронов $Z = 6$. При помощи статистической модели металлов определялись энергии нижнего края *s* и *d* полос металлического вольфрама, и установлено что около состояния равновесия, нижний край *s* полосы лежит глубже и расстояние между нижними краями двух полос, при параметре решетки, соответствующей равновесному состоянию примерно 5,5 eV. Собственные функции электронов металла записаны в форме плоской волны и предположено относительно функции распределения, что можно ее приближенно заменить параболой свободных электронов даже и в области энергии, соответствующей поверхностям, разделяющим зоны Бриллюэна. На основе таких условий, вычислена энергия решетки, параметр решетки, и сжимаемость металла, и установлено, что расчетные значения довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Кроме этого вычислена и теплоемкость электронов металла; расчетное и опытное значения и здесь хорошо совпадают.

DIE STATISTISCHE THEORIE DES ATOMKERNS

IV. Teil

Von

P. GOMBÁS, P. SZÉPFALUSY und E. MÁGORI

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 10. I. 1957)

Es wird untersucht wie die im Teil I erhaltenen Resultate, die wir auf Grund einer reinen skalaren Yukawaschen Wechselwirkung zwischen den Nucleonen erhielten, von der Reichweite dieser Wechselwirkung abhängen. Wie sich zeigt, können die im Teil I erhaltenen Resultate durch die Variation der Reichweite im Verhältnis zu den empirischen nur wenig verbessert werden.

In den vorangehenden Arbeiten[1] Die Statistische Theorie des Atomkerns I, II und III wurde eine statistische Theorie des Atomkerns entwickelt, die sich auf die Voraussetzung gründet, dass die Bindungskräfte zwischen Neutronen und Protonen Austauschkräfte vom Majoranaschen Typ und weiterhin die Bindungskräfte zwischen Neutronen und Neutronen einerseits sowie zwischen Protonen und Protonen andererseits spinabhängige Kräfte seien. Zwischen den Nucleonen wurden verschiedene Typen einer reinen skalaren Wechselwirkung herangezogen. Die ausführlichsten Berechnungen wurden für den Fall einer Yukawaschen Wechselwirkungsenergie zwischen den Nucleonen durchgeführt, die folgende Form hat

$$J = -\gamma \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} e^{-|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|/r_0}, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$ die Ortsvektoren der beiden Nucleonen bezeichnen und γ eine Kopplungskonstante ist; r_0 bedeutet eine weitere Konstante, die nach der Yukawaschen Theorie mit der durch 2π dividierten Comptonschen Wellenlänge der π-Mesonen gleich ist; es ist also

$$r_0 = \frac{h}{2\pi M_\pi c}, \tag{2}$$

[1] P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung. **1**, 329, 1952 im folgenden als I zitiert; P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung. **2**, 223, 1952 im folgenden als II zitiert; P. GOMBÁS, E. MÁGORI, B. MOLNÁR u. É. SZABÓ, Acta Phys. Hung. **4**, 267, 1955 im folgenden als III zitiert. Man vgl. auch P. GOMBÁS, Ann. d. Phys. (6) **20**, 223, 1952; **12**, 155, 1953; P. GOMBÁS, E. MÁGORI, B. MOLNÁR u. É. SZABÓ, Ann. d. Phys. (6) **16**, 93, 1955.

wo h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und M_π die Masse der π-Mesonen bezeichnet. Wenn man für M_π den zur Zeit der Durchführung der Berechnungen von I bekannten genausten Wert von 285 Elektronenmassen einsetzt, so ergibt sich

$$r_0 = 1{,}355 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} . \tag{3}$$

In I, II und III wurde mit diesem Wert von r_0 gerechnet. Variiert wurde in dem in I, II und III zur Anwendung gelangten Ritzschen Verfahren die Nucleonendichte und die Kopplungskonstante γ.

Da durch den Ansatz (1) die tatsächliche Wechselwirkung zwischen den Nucleonen nur grob erfasst wird, liegt es nahe die Bedingung (2) für r_0 fallen zu lassen, d. h. auch r_0 als eine variable Grösse zu betrachten und festzustellen bei welchem r_0-Wert die Übereinstimmung der berechneten Kernenergien und Kernradien mit den empirischen optimal ist. Dies festzustellen ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Die Berechnungen sind an Hand der in I angegebenen Formeln leicht durchzuführen. Für r_0 haben wir Werte gewählt, die in den Bereich

$$0{,}5 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} \leqq r_0 \leqq 3{,}0 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} \tag{4}$$

fallen. Wir haben gefunden, dass für r_0-Werte im Bereich

$$1{,}6 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} \leqq r_0 \leqq 2{,}0 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} \tag{5}$$

tatsächlich eine Verbesserung der berechneten Kernenergien und Kernladungszahlen erzielt werden kann, ohne dass die in I erhaltene gute Übereinstimmung der berechneten Kernradien mit den empirischen verschlechtert wird. Für r_0-Werte, die ausserhalb dieses Bereiches liegen, konnte eine Verbesserung der berechneten Energien und Kernladungszahlen nicht erzielt werden, sondern es tritt durchweg eine Verschlechterung in der Übereinstimmung mit der Erfahrung ein.

Die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt sich für

$$r_0 \cong 1{,}7 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} . \tag{6}$$

Für den Wert $r_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-13}$ cm sind die Resultate für die auf ein Teilchen entfallende Kernenergie E_{00}/A und die Kernladungszahl Z zum Vergleich mit den in I erhaltenen in der Tabelle 1 dargestellt. Für den in I eingeführten Parameter $\lambda = \gamma/(4e)^2$ wurde der Wert $\lambda = 3{,}617$ gesetzt (e ist die positive Elementarladung). In I ergab sich für λ der etwas grössere Wert $\lambda = 4{,}140$. Dass man in der vorliegenden Arbeit für den zur Kopplungskonstante γ proportionalen Parameter λ einen kleineren Wert erhält als in I, ist eine Folge dessen, dass in der vorliegenden Arbeit die Reichweite r_0 der Kernkräfte grösser gewählt wurde als in I.

Tabelle 1

Vergleich der berechneten Kernenergien und Kernladungszahlen mit den in I erhaltenen und den empirischen Werten für Kerne, die für ein vorgegebenes A die tiefste Energie besitzen. Sofern für ein vorgegebenes A der Kern mit der empirisch tiefsten Energie mangels experimenteller Daten nicht festzustellen ist, sind die Kernladungszahlen aller stabilen Isobare angeführt. Die Kernladungszahlen der instabilen Kerne sind eingeklammert. Die Energien sind in MeV-Einheiten angegeben.

A	Theoretisch hier erhalten		Theoretisch nach I		Empirisch	
	Z	$-E_{00}/A$	Z	$-E_{00}/A$	Z	$-E_{00}/A$
10	5	6,377	5	5,972	5	6,443
16	8	7,314	8	7,015	8	7,948
28	13	8,365	13	8,203	14	8,426
40	19	8,875	19	8,788	18	8,556
60	28	9,146	28	9,126	28	8,752
80	37	9,118	37	9,130	34; 36	—
100	45	8,963	45	8,984	42; 44	—
120	53	8,729	54	8,759	50; 52	—
140	61	8,400	62	8,494	58	—
160	69	8,181	70	8,209	64; 66	8,202
180	77	7,898	77	7,907	72; 74	—
200	84	7,601	85	7,610	80	—
220	91	7,303	92	7,308	(86)	7,669
240	97	7,167	99	7,014	(96)	7,496

Eine Verbesserung der hier erhaltenen Kernenergien gegenüber der in I gewonnenen zeigt sich — wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist — für die leichten Kerne, insbesondere für die Massenzahlen $A < 20$. Für diese A-Werte liegen die hier erhaltenen Werte für E_{00}/A etwas tiefer als die in I erzielten und approximieren somit die empirischen Werte etwas besser als die in I erhaltenen. Für die Kernladungszahlen Z entsteht — wie aus der Tabelle 1 zu sehen ist — für grosse A-Werte im Verhältnis zu den in I gewonnenen Resultaten eine geringe Verbesserung.

Den Kernradius R haben wir durch die schon in I benutzte vereinfachte Annahme definiert, dass dieser zum Mittelwert von der Entfernung vom Kern

$$r = \frac{1}{A} \int \varrho \, r \, dv \tag{7}$$

proportional sei, wo ϱ die Nucleonendichte und dv das Volumenelement bedeutet. Wir setzten geradeso wie in I

$$R = 2\,\bar{r}\,. \tag{8}$$

Für den Fall $r_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-13}$ cm ergibt sich

$$R = 1{,}27 \; A^{1/3} \cdot 10^{-13} \text{ cm} . \tag{9}$$

Dieses Resultat unterscheidet sich nur unbedeutend von dem in I mit dem Wert $r_0 = 1{,}355 \cdot 10^{-13}$ cm erhaltenen Resultat $R = 1{,}21 \; A^{1/3} \, 10^{-13}$ cm. Beide fallen in unmittelbare Nähe des neueren empirischen Resultates $R = 1{,}2 \; A^{1/3} \, 10^{-13}$ cm, während das ältere $R = 1{,}42 \; A^{1/3} \; 10^{-13}$ cm beträgt.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass durch die Variation von r_0 nur eine geringe Verbesserung der in I erhaltenen Resultate im Verhältnis zu den empirischen erzielt werden kann.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АТОМА IV

П. ГОМБАШ, П. СЕПФАЛУШИ и Е. МАГОРИ

Резюме

Рассмотрена зависимость результатов, выведенных в разделе I, которые получились на основе чисто скалярного взаимодействия Юкава между нуклеонами, от эффективного расстояния этого взаимодействия. Исследование показывает, что результаты, полученные в I-м разделе улучшаются только в небольшой мере, если эффективное расстояние вариировать на основании эмпирических результатов.

BERECHNUNG DER ELEKTRONENDICHTE DES Hg^{++}-IONS AUF GRUND EINES ERWEITERTEN STATISTISCHEN MODELLS

Von

P. GOMBÁS und K. LADÁNYI

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 14. I. 1957)

Auf Grund des statistischen Atommodells, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind und das die Verfasser in einer früheren Arbeit entwickelt haben, wird hier die Elektronenverteilung im Hg^{++}-Ion bestimmt.

In einer vorangehenden Arbeit[1] haben wir ein statistisches Atommodell ausgearbeitet, in welchem die Elektronen des Atoms nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind. Man kann so dem Schalenaufbau der Elektronen Rechnung tragen, der in Bezug auf die Dichteverteilung der Elektronen in den charakteristischen Maxima im Verlauf der radialen Elektronendichte am Ort der einzelnen Elektronenschalen zum Ausdruck kommt. Dass die so gewonnene Dichteverteilung der Elektronen die mit der Methode des »self-consistent field« gewonnene gut approximiert, haben wir in I am Beispiel der Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X sowie des Rb^{+}-Ions gezeigt.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir das Verfahren auf ein schweres Atom anwenden und untersuchen wie sich die Approximation der wellenmechanischen Resultate in diesem Fall gestaltet. Wir wählen hierzu das Hg^{++}-Ion, für das wellenmechanische »self-consistent field«-Berechnungen vorliegen.

Bezüglich des Verfahrens verweisen wir auf I. Hier sei nur kurz hervorgehoben, dass zwischen den Elektronenzuständen einer Elektronenschale hinsichtlich ihrer Nebenquantenzahl l keinerlei Unterschied gemacht wird; alle Elektronen in der n-ten Elektronenschale, d. h. in der Elektronenschale, der die Hauptquantenzahl n entspricht, werden also auf die gleiche Weise statistisch behandelt. Das Ziel ist die Elektronendichte in den einzelnen Elektronenschalen ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3, ... zu bestimmen, wo die Indices auf die Hauptquantenzahlen hinweisen. In I sind wir so vorgegangen, dass wir die Energie der n-ten Elektronenschale als Funktion von ϱ_n darstellten und ϱ_n mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens aus dem Variationsprinzip bestimmten, wonach diejenigen normierten Dichten zu ermitteln sind, die die Energie des Atoms zum Minimum machen. Hierbei wurde für ϱ_n, so wie in I, der Ansatz

$$\varrho_n = A_n r^{2(n-1)} e^{-2\lambda_n r} \tag{1}$$

[1] P. GOMBÁS und K. LADÁNYI, Acta Phys. Hung. **5**, 313, 1955; im folgenden als I zitiert.

gemacht, wo A_n einen Normierungsfaktor, λ_n einen Variationsparameter und r die Entfernung vom Kern bezeichnet.

Da im Falle von höheren n-Werten ($n \geq 4$) der im Variationsansatz für ϱ_n eingehende Wert von n von der Hauptquantenzahl stärker abweichen kann, und weiterhin der mit dem Ritzschen Verfahren bestimmte Dichteverlauf der Elektronen in grösserer Entfernung vom Kern nur langsam konvergiert, ist es zweckmässiger die Elektronendichte für grössere Werte von n nicht mit dem Ritzschen Verfahren, sondern auf numerischem Wege zu bestimmen. Man geht dann nicht direkt vom Variationsprinzip sondern von der mit diesem äquivalenten Differentialgleichung aus, die man nach Durchführung der Variation von ϱ_n und Berücksichtigung der Normierungsbedingungen für ϱ_n einfach erhält und in folgender Form schreiben kann

$$\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta \psi_n + (\varepsilon_n + \Phi_n e) \psi_n = 0 , \tag{2}$$

wo e die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet; weiterhin ist ε_n die Energie[2] eines Elektrons in der n-ten Elektronenschale und

$$\psi_n = \varrho_n^{1/2} ; \tag{3}$$

das effektive Potential Φ_n hat folgende Form

$$\Phi_n = \frac{Ze}{r} - e \sum_{n'=1}^{n-1} \int \frac{\varrho_{n'}(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} d\nu' - \left(1 - \frac{1}{N}\right) e \int \frac{\varrho_n(\mathfrak{r})}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} d\nu' - \tag{4}$$

$$- \frac{1}{2} \frac{1}{N_n} e^2 a_0 \sum_l n_l \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{1}{N_n} \sum_k n_l G_l^{(n)} .$$

Die Bezeichnungen sind dieselben wie in I. Vom elektrostatischen Potential der Elektronen fehlen auch hier — geradeso wie in I — die Potentialanteile der Elektronenschalen, die den Hauptquantenzahlen $n + 1$, $n + 2$, ... entsprechen, da diese Elektronenschalen ausserhalb der in Betracht gezogenen Elektronenschale mit der Hauptquantenzahl n liegen, demzufolge ihr Potential in der in Betracht gezogenen Elektronenschale praktisch konstant ist, also den zu bestimmenden Dichteverlauf nur wenig beeinflusst.[3]

[2] Dies ist nur im Falle der äussersten Elektronenschale (Elektronenschale mit dem grössten n) genau gültig, sonst aber nicht; man vgl. hierzu den Text weiter unten und insbesondere Fussnote 3.

[3] Bei der Bestimmung der Energie sind natürlich auch die Potentialanteile der Elektronenschalen mit den Hauptquantenzahlen $n + 1$, $n + 2$, ... zu berücksichtigen.

Wenn man die Funktion

$$f_n = r\,\psi_n \tag{5}$$

einführt, so lässt sich die Gleichung (1) in der Form

$$\frac{1}{2} e^2 a_0 \frac{d^2 f_n}{dr^2} + (\varepsilon_n + \Phi_n e) f_n = 0 \tag{6}$$

schreiben. Diese Gleichung ist mit den Grenzbedingungen zu lösen, dass f_n für $r = 0$ und $r = \infty$ verschwinde.

Für $n = 4$ und 5 wurde die Dichteverteilung der Elektronen durch Lösen der Gleichung (6) bestimmt ; im Falle $n < 4$ haben wir die Dichteverteilung mit dem in I entwickelten Ritzschen Variationsverfahren aus dem Energieminimumprinzip direkt ermittelt.

Tabelle 1

Werte der Parameter λ_1, λ_2 und λ_3 in $1/a_0$-Einheiten

λ_1	λ_2	λ_3
79,688	35,313	20,256

Die Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt und zwar sind in der Tabelle 1 die Parameterwerte λ_1, λ_2 und λ_3 zusammengestellt ; in der Tabelle 2 sind die auf numerischem Wege bestimmten Teildichten ϱ_4 und ϱ_5 als Funktionen von r tabellarisch angegeben. Die Resultate für die Dichterverteilung sind zusammen mit den Resultaten der Hartreeschen Methode des »self-consistent field«[4] auch in den Figuren 1 bis 5 dargestellt. Die Figuren 1 bis 4 zeigen den radialen Dichteverlauf der Elektronen der einzelnen Elektronenschalen $D_n = 4\pi r^2 \varrho_n$ als Funktion von r. In den Elektronenschalen mit $n = 1, 2$ und 3 stimmt unser Dichteverlauf mit dem HARTREEschen gut überein, in den Elektronenschalen mit $n = 4$ und besonders mit $n = 5$ liegt jedoch das Maximum unserer radialen Dichteverteilung näher zum Kern als das Hauptmaximum der HARTREEschen Dichteverteilung. Dies hat folgenden Grund. In diesen Fällen besitzt die HARTREEsche radiale Dichteverteilung neben dem Hauptmaximum in Richtung kleinerer r-Werte noch gut ausgeprägte Nebenmaxima, während unsere radiale Dichteverteilung nur ein einziges Maximum aufweist. Da der statistische Dichteverlauf über den wellenmechanischen hinwegmittelt, ist es verständlich, dass das Maximum des statistischen radialen Dichteverlaufes

[4] D. R. HARTREE und W. HARTREE, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 210, 1935.

Tabelle 2

Die Teildichten ϱ_4 und ϱ_5 als Funktionen von r. ϱ_4 und ϱ_5 in $1/a_0^3$ - und r in a_0-Einheiten

r	ϱ_4	r	ϱ_4	r	ϱ_5	r	ϱ_5
0,000	0,000	0,232	67,009	0,000	0,000	0,584	2,124
0,004	0,000	0,248	71,853	0,008	0,000	0,616	2,305
0,008	0,002	0,264	74,633	0,016	0,001	0,648	2,434
0,012	0,013	0,280	75,300	0,024	0,004	0,680	2,507
0,016	0,041	0,296	74,050	0,032	0,007	0,712	2,527
0,020	0,100	0,312	71,228	0,040	0,010	0,744	2,500
0,024	0,199	0,328	67,239			0,776	2,433
0,028	0,348	0,344	62,476	0,056	0,015	0,808	2,335
0,032	0,552	0,360	57,276	0,072	0,021	0,840	2,215
0,036	0,816	0,376	51,919	0,088	0,027		
0,040	1,139	0,392	46,614	0,104	0,033	0,904	1,937
0,044	1,522			0,120	0,040	0,968	1,673
0,048	1,967	0,424	36,717	0,136	0,047	1,032	1,396
0,052	2,473	0,456	28,232	0,152	0,058	1,096	1,148
0,056	3,041	0,488	21,315	0,168	0,073	1,160	0,934
0,060	3,674	0,520	15,864	0,184	0,093	1,224	0,754
0,064	4,371	0,552	11,674	0,200	0,120	1,288	0,605
0,068	5,132	0,584	8,509	0,216	0,152	1,352	0,483
0,072	5,957	0,616	6,154	0,232	0,188	1,416	0,384
0,076	6,841	0,648	4,420	0,248	0,228	1,480	0,305
0,080	7,782	0,680	3,157	0,264	0,270	1,544	0,242
		0,712	2,241	0,280	0,314		
0,088	9,811	0,744	1,584	0,296	0,360	1,672	0,151
0,096	12,000	0,776	1,114	0,312	0,409	1,800	0,094
0,104	14,308	0,808	0,781	0,328	0,461	1,928	$0,058_5$
0,112	16,709	0,840	0,545	0,344	0,518	2,056	0,036
0,120	19,197			0,360	0,582	2,184	0,023
0,128	21,790	0,904	0,263	0,376	0,652	2,312	0,014
0,136	24,516	0,968	0,125	0,392	0,732	2,440	0,009
		1,032	0,058			2,568	0,005
0,152	30,489	1,096	0,027	0,424	0,918	2,696	0,003
0,168	$37,300_5$	1,160	0,012	0,456	1,139	2,824	0,002
0,184	44,885	1,224	0,007	0,488	1,388	2,952	0,001
0,200	52,830	1,288	0,002	0,520	1,648	3,080	0,001
0,216	60,457	1,352	0,001	0,552	1,900	3,208	$0,000_5$

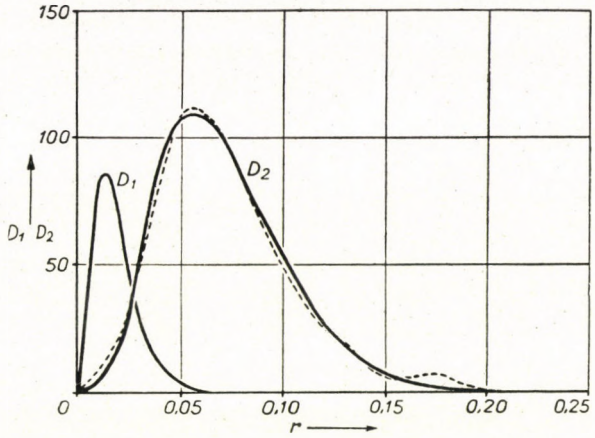


Fig. 1. Die radiale Teilelektronendichten $D_1 = 4\pi r^2 \varrho_1$ und $D_2 = 4\pi r^2 \varrho_2$ in $1/a_0$-Einheiten für das Hg^{++}-Ion, r in a_0-Einheiten

———— die von uns festgestellte Elektronendichte
---------- die HARTREEsche Elektronendichte

Im Falle von D_1 fällt der von uns bestimmte Dichteverlauf mit dem HARTREEschen praktisch zusammen und konnte in der Figur nicht getrennt dargestellt werden

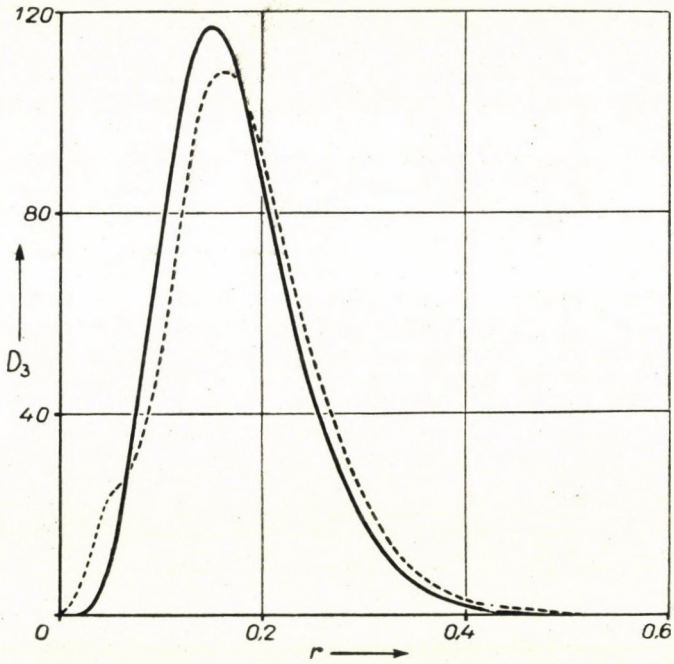


Fig. 2. Die radiale Teilelektronendichte $D_3 = 4\pi r^2 \varrho_3$ in $1/a_0$-Einheiten für das Hg^{++}-Ion, r in a_0-Einheiten

———— die von uns festgestellte Elektronendichte
---------- die HARTREEsche Elektronendichte

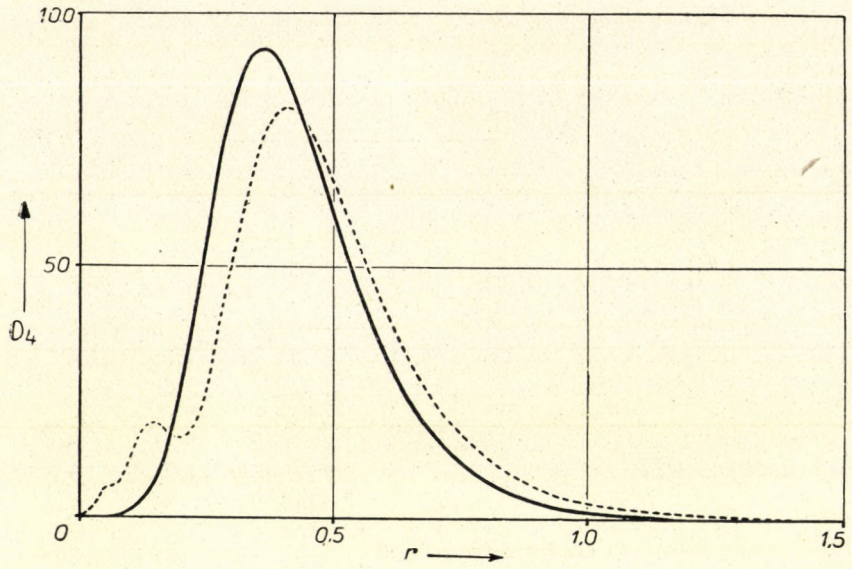


Fig. 3. Die radiale Teilelektronendichte $D_4 = 4\pi r^2 \varrho_4$ in $1/a_0$-Einheiten für das Hg^{++}-Ion, r in a_0-Einheiten
——— die von uns festgestellte Elektronendichte
---------- die HARTREEsche Elektronendichte

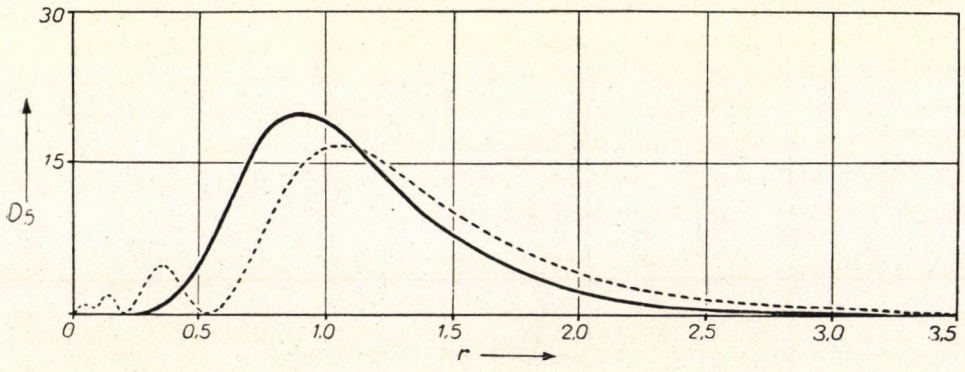


Fig. 4. Die radiale Teilelektronendichte $D_5 = 4\pi r^2 \varrho_5$ in $1/a_0$-Einheiten für das Hg^{++}-Ion, r in a_0-Einheiten
——— die von uns festgestellte Elektronendichte
---------- die HARTREEsche Elektronendichte

etwas näher zum Kern liegt als das HARTREEsche Hauptmaximum. In Fig. 5 ist die gesamte radiale Dichteverteilung des Hg^{++}-Ions zusammen mit der HARTREEschen dargestellt. Die einzelnen Maxima im Dichteverlauf sind hier nicht so deutlich ausgeprägt wie im HARTREEschen, sie liegen aber praktisch an denselben Stellen wie die HARTREEschen. Weiterhin ist zu sehen, dass die statistische Elektronendichte in den äusseren Gebieten des Ions im Verhältnis

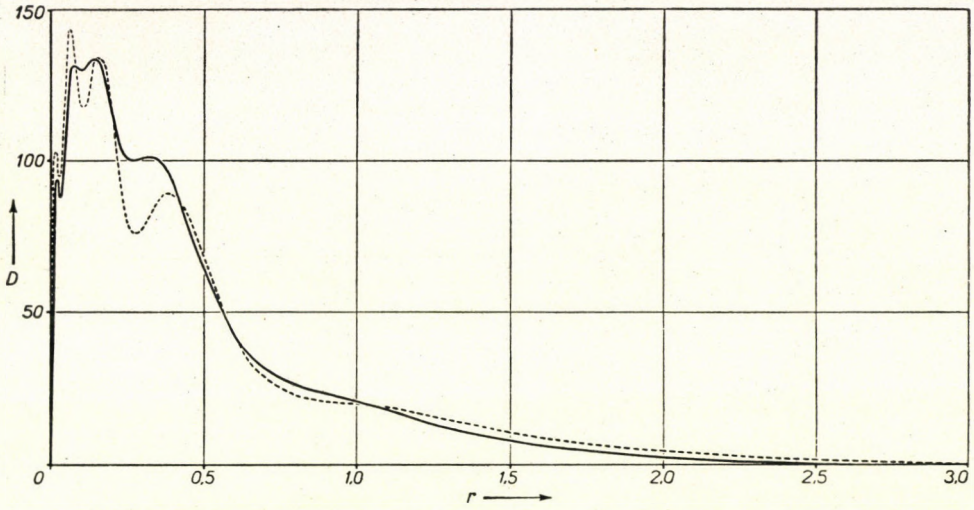


Fig. 5. Die gesamte radiale Elektronendichte $D = 4\pi r^2 \varrho$ des Hg^{++}-Ions in $1/a_0$-Einheiten, r in a_0-Einheiten
———— die von uns festgestellte Elektronendichte
---------- die HARTREEsche Elektronendichte

zur HARTREEschen zu rasch auf Null abfällt. Dieser Mangel wird in der nächsten Näherung behoben ; man hätte dann die Elektronendichte in allen Elektronenschalen des Ions simultan aus dem Minimumprinzip der Gesamtenergie festzustellen, und in jeder Elektronenschale auch das Potential der äusseren Elektronenschalen zu berücksichtigen. Dies letztere würde zu einer etwas stärkeren Abschirmung des Kerns durch die Elektronen und somit zu einer »Auflockerung« der Elektronenwolke, also zu einem langsameren Abfall der Elektronendichte in den äusseren Gebieten des Ions führen.

РАССЧЁТ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ИОНА Hg^{++} НА ОСНОВЕ РАСШИРЕННОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

П. ГОМБАШ и К. ЛАДАНИ

Р е з ю м е

В работе определялось распределение электронов иона Hg^{++} на основе статистической модели атома, в которой электроны группированы по главному квантовому числу. Последнее разработано авторами в одной из предыдущих работ.

ÜBER DIE ENERGIE DES STATISTISCHEN ATOMS, IN WELCHEM DIE ELEKTRONEN NACH DER HAUPTQUANTENZAHL GRUPPIERT SIND

Von

P. GOMBÁS und K. LADÁNYI

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 24. I. 1957)

Auf Grund des von den Verfassern in einer vorangehenden Arbeit ausgearbeiteten statistischen Atommodells, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind, wird die Energie der Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X berechnet. Die Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den halbempirischen Energiewerten von SLATER.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Energie der Atome auf Grund eines statistischen Atommodells zu berechnen, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind und das von den Verfassern in einer vorangehenden Arbeit[1] ausgearbeitet wurde. In dieser Arbeit war die Bestimmung der Elektronendichte das Ziel und man konnte in der in Betracht gezogenen Elektronenschale das elektrostatische Potential der von dieser hin nach aussen gelegenen Schalen in erster Näherung vernachlässigen, da das Potential dieser Schalen im inneren als weitgehend konstant betrachtet werden kann, also die Elektronenverteilung nur wenig beeinflusst. Es wurde schon dort betont, dass diese Vernachlässigung nur bei der Bestimmung der Elektronendichte zulässig ist, bei der Bestimmung der Energie jedoch keinesfalls. Wir wollen nun hier die Energie der Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X auf Grund dieses Modells berechnen, wobei im Energieausdruck in den einzelnen Elektronenschalen auch das elektrostatische Potential der äusseren Elektronenschalen berücksichtigt werden soll.

Die Energie der Elektronenschale, die der Hauptquantenzahl n entspricht, gestaltet sich folgendermassen. Die kinetische Energie der Elektronen setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: aus dem radialen Anteil $E_k^{(n)}$, der mit der Weizsäckerschen Energie identisch ist und aus dem azimutalen Anteil $E_\varphi^{(n)}$. Die potentielle Energie der Elektronen in der n-ten Schale lässt sich aus den folgenden Anteilen aufbauen: aus der Coulombschen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit dem Kern $E_{ck}^{(n)}$, aus der Coulombschen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit den Elektronen der übrigen Elektronenschalen $E_{ce}^{(n)}$, weiterhin aus der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie der Elektronen der n-ten Schale $E_e^{(n)}$ und schliesslich aus der Energie $E_g^{(n)}$, die vom Zusatzpotential $G^{(n)}$ resultiert, das dem Bese-

[1] P. GOMBÁS und K. LADÁNYI, Acta Phys. Hung. **5**, 313, 1955; im folgenden als I zitiert.

tzungsverbot der vollbesetzten Elektronenzustände der inneren Elektronenschalen Rechnung trägt. Mit denselben Bezeichnungen[2] wie in I ergibt sich

$$E_k^{(n)} = \frac{1}{8} e^2 a_0 \int \frac{(\operatorname{grad} \varrho_n)^2}{\varrho_n} dv , \tag{1}$$

$$E_\varphi^{(n)} = \sum_l n_l \frac{1}{2} e^2 a_0 \int \frac{l(l+1)}{r^2} \frac{\varrho_n}{N_n} dv , \tag{2}$$

$$E_{ck}^{(n)} = -e \int V_k^{(n)} \varrho_n \, dv , \tag{3}$$

$$E_{ce}^{(n)} = -e \int V_e^{(n)} \varrho_n \, dv , \tag{4}$$

$$E_e^{(n)} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N_n}\right) e^2 \int \frac{\varrho_n(\mathfrak{r}) \, \varrho_n(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \, dv \, dv' , \tag{5}$$

$$E_g^{(n)} = -e \int G^{(n)} \varrho_n \, dv , \tag{6}$$

wo

$$V_k^{(n)} = \frac{Ze}{r} \tag{7}$$

das Potential des Kerns und

$$V_e^{(n)} = -e \sum_{n'=1}^{n_\mu}{}' \int \frac{\varrho_{n'}(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} dv' \tag{8}$$

das von den übrigen Elektronenschalen herrührende elektrostatische Potential ist. In diesem hat man jetzt nicht nur das Potential der inneren Elektronenschalen sondern — mit Ausnahme der n-ten — alle Elektronenschalen zu berücksichtigen, d. h. die Summation über n' in (8) nicht wie in I von $n' = 1$ bis $n - 1$, sondern — mit Ausnahme von n — bis zur maximalen Hauptquantenzahl n_μ der von den Elektronen besetzten Zuständen auszudehnen.

Wenn man — so wie in I — für ϱ_n den Ansatz

$$\varrho_n = A_r \, r^{\gamma(n-1)} \, e^{-\lambda_n r} \tag{9}$$

[2] Diese weichen nur insofern von I ab, dass wir den in I definierten Energieanteil $E_c^{(n)}$ hier in die beiden Anteile $E_{ck}^{(n)}$ und $E_{ce}^{(n)}$ und das ebenfalls in I definierte Potential $V^{(n)}$ in die beiden Anteile $V_k^{(n)}$ und $V_e^{(n)}$ zerlegten (man vgl. weiter unten).

macht, so lassen sich die einzelnen Energieanteile als Funktionen von n und des Variationsparameters λ_n einfach berechnen. Es ergibt sich

$$E_k^{(n)} = \frac{1}{8} e^2 a_0 N_n \left[\frac{2(n-1)^2}{n(2n-1)} - \frac{2(n-1)}{n} + 1 \right] (2\lambda_n)^2, \tag{10}$$

$$E_\varphi^{(n)} = e^2 a_0 \left[\frac{1}{4n(2n-1)} \sum_l n_l l(l+1) \right] (2\lambda_n)^2, \tag{11}$$

$$E_{ck}^{(n)} = -\int \frac{Ze^2}{r} \varrho_n \, dv = -e^2 \frac{Z N_n}{2n} 2\lambda_n, \tag{12}$$

$$E_{ce}^{(n)} = e^2 \frac{N_n}{2n} \sum_{n'=1}^{n_\mu} N_n \left[2\lambda_n - \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_n + 2\lambda_{n'})^{2n}} - \right.$$
$$\left. - \sum_{\nu=1}^{2n'-1} \frac{(2n+2n'-\nu-1)!\,\nu}{(2n-1)!\,2n'(2n'-\nu)!} (2\lambda_{n'})^{2n'-\nu} \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_n + 2\lambda_{n'})^{2n+2n'-\nu}} \right] \tag{13}$$

$$E_e^{(n)} = \frac{1}{2} e^2 \frac{(N_n - 1) N_n}{2n} \left[\frac{2^{2n}-1}{2^{2n}} - \sum_{\nu=1}^{2n-1} \frac{(4n-\nu-1)!\,\nu}{(2n)!\,(2n-\nu)!\,2^{4n-\nu}} \right] 2\lambda_n, \tag{14}$$

$$E_g^{(n)} = e^2 a_0 \sum_{l=0}^{n-2} \sum_{n'=l+1}^{n-1} \sum_{n''=l+1}^{n-1} \frac{1}{2} \pi^2 n_l \frac{(2\lambda_{n'})^{2n'+1} (2\lambda_{n''})^{2n''+1} [2(n'+n''+n)]!}{(2n')!\,(2n'')!\,(2n)!} \times$$
$$\times \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_{n'} + 2\lambda_{n''} + 2\lambda_n)^{2n'+2n''+2n+1}} + \frac{1}{4} e^2 a_0 \sum_{l=0}^{n-2} n_l \frac{(2\lambda_n)^2}{2n(2n-1)} \tag{15}$$

Die Gesamtenergie E des Atoms gestaltet sich folgendermassen

$$E = \sum_{n=1}^{n_\mu} \left(E_k^{(n)} + E_\varphi^{(n)} + E_g^{(n)} + E_{ck}^{(n)} + \frac{1}{2} E_{ce}^{(n)} + E_e^{(n)} \right). \tag{16}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor $E_{ce}^{(n)}$ steht zur Vermeidung der doppelten Zählung der Wechselwirkung der Elektronen von verschiedenen Schalen.

Die Berechnung von E wurde für die Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X mit Hilfe der in I angegebenen Parameterwerte von λ_n durchgeführt. Die Resultate für die Energie haben wir in der Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die halbempirischen Resultate, die man mit einem Verfahren von SLATER[3] erhält, angeführt. Wie zu sehen ist, erweist sich die Übereinstimmung der von uns berechneten Energien mit diesen als sehr befriedigend.

[3] J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

Tabelle 1
Energie einiger Edelgasatome in e^2/a_0-Einheiten

	Ne	Ar	Kr	X
E theoretisch	— 125,85	— 515,96	— 2734,7	— 7266,7
E halbempirisch	— 129,5	— 525,36	— 2703,6	— 7079,4

Beim Vergleich ist zu berücksichtigen, dass in den hier durchgeführten Berechnungen die Austauschenergie der Elektronen unberücksichtigt blieb. Bei Hinzunahme dieser Energie würden sich die theoretischen Energien etwas vertiefen und zwar relativ umsomehr je kleiner Z ist, wodurch für leichte Atome die Übereinstimmung mit den halbempirischen Resultaten voraussichtlich noch verbessert wird ; für schwere Atome ist die Austauschkorrektion unbedeutend.[4]

Aus den hier gewonnenen Resultaten geht hervor, dass das in I ausgearbeitete statistische Atommodell, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind, nicht nur den Verlauf der Elektronendichte, sondern auch die Energie der Atome gut approximiert.

ОБ ЭНЕРГИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО АТОМА, ЭЛЕКТРОНЫ КОТОРОГО ГРУППИРОВАНЫ ПО ГЛАВНОМУ КВАНТОВОМУ ЧИСЛУ

П. ГОМБАШ и К. ЛАДАНИ

Резюме

С помощью статистической модели атома, разработанной авторами в одной из предыдущих работ, в которой электроны атома группированы по главному квантовому числу определяются энергии атомов инертных газов : Ne, Ar, Kr и X.

Результаты хорошо совпадают с полуэмпирическими результатами Слейтера.

[4] Dies gilt nur für die Gesamtenergie der Atome. Für die Ionisierungsenergie trifft dies nicht zu ; für diese ist die Austauschkorrektion auch für schwere Atome von Bedeutung.

ZUR STATISTISCHEN NÄHERUNG DES WELLENMECHANISCHEN MEHRTEILCHENPROBLEMS, II

Von

K. LADÁNYI

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 18. I. 1957)

Die Einteilchen-Eigenfunktionen eines Mehrteilchensystems werden durch einen entsprechenden Variationsansatz angenähert, mit welchem aus dem Hartree-Fockschen Energieausdruck auch im Falle einer verhältnismässig kleinen Anzahl von Teilchen der entsprechende statistische Ausdruck einfach hergeleitet werden kann. Es wird schliesslich nachgewiesen, dass wir durch eine Verallgemeinerung des Verfahrens und Vernachlässigung des Weizsäckerschen Gliedes zu den Blochschen nicht statistischen Gleichungen gelangen.

In einer vorangehenden Arbeit wiesen wir nach, dass der auf Grund der von MACKE eingeführten statistischen Näherung bestimmte Energieausdruck sich im Falle einer kleinen Zahl von Teilchen in bedeutendem Ausmasse vom statistischen Energieausdruck unterscheidet [1]. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig die Eigenfunktionen mit solch' einem Variationsansatz anzunähern, der auch im Falle kleinerer Teilchenzahlen (z. B. im Falle einer überwiegenden Mehrheit der Atome) zum statistischen Energieausdruck führt. Zu diesem Zwecke seien die Einteilchen-Eigenfunktionen in folgender Form dargestellt:

$$\psi_n(\mathfrak{r}) = \left(\frac{\varrho(\mathfrak{r})}{N}\right)^{1/2} \varphi_n(\mathfrak{r}) , \tag{1}$$

wo

$$\varphi_n(\mathfrak{r}) = \exp 2\pi i (\mathfrak{n}\,\mathfrak{y}(\mathfrak{r})) \tag{2}$$

ist und die Komponenten von $\mathfrak{y}$ die Funktionen $y_1(\mathfrak{r})$, $y_2(\mathfrak{r})$, $y_3(\mathfrak{r})$ und weiters die Komponenten von $\mathfrak{n}$ die ganzen Zahlen n_1, n_2 und n_3 sind, schliesslich ist $\varrho(\mathfrak{r})$ die Teilchendichte des Systems. Der Komponent n_k kann folglich auch negativ und sogar auch Null sein. Es ist zweckmässig die Funktionen y_k ganz ähnlich zu dem Verfahren von MACKE so zu wählen, dass folgende Zusammenhänge zufriedengestellt seien:

$$0 \leqq y_k \leqq 1 , \tag{3}$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \mathfrak{r}} \frac{\partial y_k}{\partial \mathfrak{r}} = \delta_{ik} f_k(\mathfrak{r}) , \tag{4}$$

$$\varrho = N\sqrt{f_1 f_2 f_3} . \tag{5}$$

Sind die in Rede stehenden Bedingungen erfüllt, so ist die Orthogonalität der Eigenfunktionen $\psi_n(\mathfrak{r})$ sichergestellt [2].

Es ist ersichtlich, dass mit Hilfe der Einführung des Ansatzes (1) die Einteilchendichten der verschiedenen Zustände durch eine einzige für alle Zustände identische durchschnittliche Dichte approximiert werden. Dies liegt im Wesen der mit der Weizsäckerschen Korrektion erweiterten statistischen Theorie und wurde schon früher des öfteren ausgenützt. (Z. B. die Fermi-Amaldische Korrektion.)

Mit der Voraussetzung, dass in jedem Zustande $\mathfrak{n}$ die Besetzungszahl $g = 2$ oder 0 sei, kann der kinetische Energieausdruck in folgender Form dargestellt werden

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left\{ \frac{\varrho}{N} g \sum_n \left(\frac{\partial \varphi_n}{\partial \mathfrak{r}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \sqrt{\varrho}}{\partial \mathfrak{r}} \right)^2 \right\} dv \,. \tag{6}$$

Das erste Glied ist die Fermische Energie. Ziehen wir den Zusammenhang (2) in Betracht so ergibt sich

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left\{ (2\pi)^2 \frac{\varrho}{N} g \sum_{n_1, n_2, n_3} (f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 + f_3 n_3^2) \right\} dv =$$

$$= \frac{1}{2m} \int \frac{\varrho}{N} g \sum (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)\, dv \,,$$

wo

$$p_k = 2\pi \hbar\, n_k \sqrt{f_k(\mathfrak{r})} \tag{7}$$

ist.

Im Grundzustand ist die Summierung auf jene Punkte $\mathfrak{n}(n_1, n_2, n_3)$ auszudehnen, für welche die Energie ein Minimum aufweist. Im Weiteren gehen wir zur annähernden Bestimmung der Summe

$$\frac{1}{N} \sum (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) = \frac{1}{N} \sum p^2 \tag{8}$$

über.

Wie es auf Grund des Zusammenhanges (7) ersichtlich ist, wird durch die Punkte $\mathfrak{p}(p_1, p_2, p_3)$ im Raum $\mathfrak{p}$ ein Gitter gebildet, dessen Gitterkonstanten $2\pi\hbar\sqrt{f_1}$, $2\pi\hbar\sqrt{f_2}$ und $2\pi\hbar\sqrt{f_3}$ sind. Im Grundzustande füllen die besetzten Punkte $\mathfrak{p}(p_1, p_2, p_3)$ in guter Näherung eine Kugel mit Radius p_μ aus. Nachdem sich in dieser Kugel die zum Origo am nächsten liegende N/g Punkte befinden, ist die zur Bestimmung des Radius p_μ dienende Bedingung

$$\frac{4\pi}{3} p_\mu^3 = \frac{N}{g} (2\pi)^3 \hbar^3 \sqrt{f_1 f_2 f_3} \,.$$

Ziehen wir den Zusammenhang (5) in Betracht so ergibt sich hieraus

$$p_\mu = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} 2\pi\hbar\,\varrho^{1/3}\,.$$

Im Weiteren wird die Summe (8) durch folgendes Integral angenähert

$$\frac{1}{N}\sum p^2 \cong \frac{1}{N\,(2\pi\hbar)^3\sqrt{f_1 f_2 f_3}}\int\limits_T p^2\,d\Phi\,, \tag{9}$$

wo der Integrationsbereich T eine Kugel von Radius p_μ ist. (Fig. 1). Folglich kann der Integrand in der Fermischen Energie in Übereinstimmung mit den

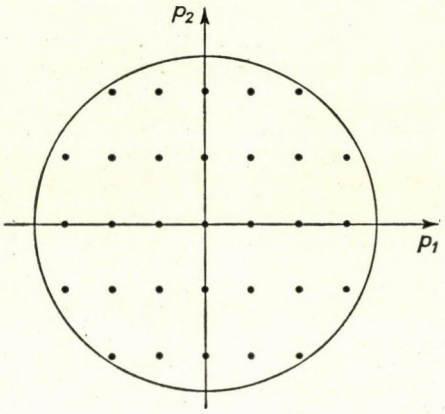


Fig. 1. Der Bereich T in zwei Dimensionen

bekannten Ergebnissen der statistischen Theorie in folgender Form dargestellt werden

$$\frac{1}{2m}\,\frac{\varrho}{N}\,g\sum p^2 \cong \frac{g}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_T \frac{p^2}{2m}\,d\Phi = \varkappa_k\,\varrho^{5/3}\,.$$

Der Wert der Konstante $\varkappa_k$ ist der folgende

$$\varkappa_k = \frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{3}{5}\,(2\pi)^2\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\,.$$

In der zitierten Arbeit wiesen wir nach, dass der auf Grund der von MACKE eingeführten statistischen Näherung bestimmte Energieausdruck auch im Falle einer verhältnismässig hohen Teilchenzahl in bedeutendem Ausmasse vom entsprechenden statistischen Ausdruck abweicht, weil die Punkten $\mathfrak{p}\ (p_1, p_2, p_3)$,

für die einer der Komponenten gleich Null ist, nicht besetzt werden können Werden die mit Zusammenhang (1) angegebenen Eigenfunktionen angewendet. so tauchen die in Rede stehenden Schwierigkeiten nicht auf. Der Energieausdruck (6) geht folglich bei einer bedeutend kleineren Teilchenzahl mit guter Näherung in den statistischen Ausdruck über, als die MACKEsche Näherung. [Der Energieausdruck (6) kann z. B. im Falle einer überwiegenden Mehrheit der Atome mit dem statistischen Energieausdruck gut approximiert werden.]

Es verursacht keinerlei Schwierigkeit die Gesamtenergie eines Elektronensystems auf Grund unserer Näherung zu bestimmen. Es lässt sich zeigen, dass bei der Anwendung von Näherungseigenfunktionen der Hartree-Focksche Energieausdruck bei zunehmender Teilchenzahl in den bekannten statistischen Energieausdruck übergeht.

Es ist bekannt, dass der im Obigen eingeführte Energieausdruck im Falle von Ionen und Atomen zu zu hohen Energien führt. Im Falle eines Rb^+-Ions beträgt der Fehler den Berechnungen von SOKOLOV gemäss cca 20% [3]. Der kinetische Energieausdruck der statistischen Theorie wurde von GOMBÁS ausführlich geprüft. Er wies nach, dass man diesen Fehler korrigieren kann, wenn man die kinetische Selbstenergie der freien Elektronen, das heisst, den radialen Anteil der kinetischen Energie, der aus der endlichen Impulsbreite der freien Teilchen resultiert, in Abzug bringt[4]. Bei Berücksichtigung dieser Korrektion sind die Energien der Atome — von den leichtesten Atomen bis zu den schwersten Atomen — mit den empirischen, Slaterschen halbempirischen und wellenmechanischen Werten in sehr befriedigender Übereinstimmung.

Wir möchten hervorheben, dass die Einführung der Näherung der Einteilchenfunktionen (1) in erster Linie dann begründet ist, wenn der Gradient des äusseren Potentials nicht gross ist. Trotz des im vorliegenden Fall nicht kleinen Gradienten des Potentials ist es von Interesse ein in einen Potentialkasten befindliches System von freien Teilchen auf Grund der behandelten Näherung zu untersuchen. Ziehen wir den Zusammenhang (1) in Betracht, so ist die Forderung zu stellen, dass die Dichte $\varrho(\mathfrak{r})$ des Systems an der Grenze des Potentialkastens verschwinde. Nachdem die Dichte $\varrho(\mathfrak{r})$ nicht konstant ist, tritt neben der Fermischen Energie auch die Weizsäckersche Energie auf. Aus den bekannten Sätzen der Variationsberechnung folgt, dass die Summe der in Rede stehenden zwei Energien höher ist, als der wellenmechanische Wert der kinetischen Energie. Die MACKEsche Näherung führt in diesem Falle zu einem mit der Wellenmechanik übereinstimmenden Ergebnis, die Dichte $\varrho(\mathfrak{r})$ ergibt sich also im grössten Teil des Potentialkastens als konstant. Die Fermische Energie hat natürlich im Rede stehenden Falle korrigiert zu werden [5]. Infolgedessen ist die kinetische Energie im Falle einer kleineren Teilchenzahl bedeutend höher, als die auf Grund der statistischen Theorie berechnete Fermische Energie. Dieser korrigierten Fermischen Energie entspricht in unserer Näherung die Summe der nicht korrigierten Fermischen Energie und der Weizsäckerschen Energie.

Im Weiteren weisen wir kurz nach, dass mit einer Verallgemeinerung des oben geschilderten Verfahrens auch besondere nicht stationäre Probleme behandelt werden können. Nehmen wir die Lösung einer zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung eines Teilchensystems in Determinantenform an

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \operatorname{Det} \| \psi_n (q_m, t) \| .$$

Die Einteilchenwellenfunktionen ψ_n können in jedem Moment als orthonormiert betrachtet werden. Wird die obenangeführte Näherung in die Lagrange-Funktion L der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung eingesetzt und die Wechselwirkung der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt, so hat man

$$\int L \, d\tau dt = \sum_{n=1}^{N} \int \left(\frac{\hbar}{i} \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \mathfrak{r}} \frac{\partial \psi_n}{\partial \mathfrak{r}} + U \psi_n^* \psi_n \right) dq \, dt .$$

Wir wollen den vom Ort abhängigen Teil der Einteilchenwellenfunktion ψ_n als Verallgemeinerung von [1] in folgender Form ansetzen

$$\psi_n (\mathfrak{r}, t) = \frac{1}{N^{1/2}} \varphi (\mathfrak{r}, t) \exp 2\pi i \left(\mathfrak{n} \, \mathfrak{y} (\mathfrak{r}, t) \right) , \tag{10}$$

wo $\varphi^* \varphi$ die Elektronendichte ϱ des Systems ist. Die Amplitudenfunktion φ ist im allgemeinen komplex. Insofern ϱ und $\mathfrak{y}$ die Gleichungen (3), (4) und (5) befriedigen, ist die Orthonormiertheit der Wellenfunktionen in jedem Moment gesichert. Endlich sei es betont, dass in der gegenwärtigen Näherung die zum Origo am nächsten liegenden Punkte $\mathfrak{n}$ besetzt sind. Folglich ist die Verteilung im Raum $\mathfrak{n}$ mit guter Näherung kugelsymmetrisch. Wenn man dies in Betracht zieht, so folgt

$$\int L \, d\tau \, dt \cong \int \left(\frac{\hbar}{i} \varphi^* \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \varphi^*}{\partial \mathfrak{r}} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathfrak{r}} + \varkappa_k \varrho^{5/3} + U \varrho \right) dv \, dt .$$

Durch Variation von φ^* gelangt man zur folgenden Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{5}{3} \varkappa_k \varrho^{2/3} + U \right) \varphi . \tag{11}$$

Wenn wir die Amplitudenfunktion φ in folgender Form annehmen

$$\varphi = \varrho^{1/2} \exp \left(-i \frac{m}{\hbar} w \right)$$

und das Weizsäckersche Glied vernachlässigen, so folgt mit Rücksicht auf (11)

$$m\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{1}{2}m\,(\mathrm{grad}\,w)^2 + \frac{5}{3}\varkappa_k \varrho^{2/3} + U,$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \mathrm{div}\,(\varrho\,\mathrm{grad}\,w)\,.$$

Diese Gleichungen sind die Grundgleichungen einer seitens BLOCH dargelegten statistischen Theorie eines Teilchengases mit halbzahligem Spin. Die Funktion w ist das Strömungsponential [6]. Es ist ersichtlich, dass man durch eine Ergänzung der BLOCHschen Gleichungen durch das Weizsäckersche Glied, im wesentlichen ein wellenmechanisches Modell erhält.

LITERATUR

1. K. LADÁNYI, Acta Phys. Hung., **7**, 161, 1957.
2. W. MACKE, Phys. Rev., **100**, 992, 1955; Ann. d. Phys., **17**, 1, 1955.
3. N. SOKOLOV, Journ. exp. theoret. Phys., **8**, 365, 1938.
4. P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung., **3**, 105, 1953; Acta Phys. Hung., **3**, 127, 1953.
5. R. PAUNCZ, Acta Phys. Hung., **1**, 277, 1952.
6. F. BLOCH, Zs. f. Phys. **81**, 363, 1933.

О СТАТИСТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ПРОБЛЕМЫ МНОГИХ ТЕЛ В ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКЕ

К. ЛАДАНИ

Р е з ю м е

Дается приближение моноэлектронных собственных функций системы частиц при помощи хорошо применяемых вариационных условий. Показывается, что соответствующее выражение энергии Гартри—Фока хорошо согласуется со статистическим выражением энергии даже и в случае относительно небольшого числа частиц.

ZUR BERECHNUNG DER ENERGIE DES He-ATOMS

Von

P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 7. I. 1957)

Obwohl die Energieberechnung des He-Atoms nach den grundlegenden Arbeiten von HYLLERAAS[1] als praktisch abgeschlossen betrachtet werden kann, sei es hier gestattet auf dieses Problem kurz zurückzukommen. Den Anlass hierzu geben einige neuerdings erschienene Arbeiten,[2] in denen durch eine Erweiterung des HYLLERAASschen Variationsansatzes angestrebt wird, die empirische Energie des He-Atoms mit einer je kleineren Anzahl von Variationsparametern theoretisch zu gewinnen.

Von ähnlichen Zielen geleitet, haben wir für den Grundzustand des He-Atoms die HYLLERAASsche erste Näherung der Eigenfunktion — ohne Hinzunahme weiterer Glieder — erweitert und die Energie der ersten Näherung im Verhältnis zur HYLLERAASschen ersten Näherung verbessert. Die Genauigkeit der hier durchgeführten Näherung, die sich sehr einfach gestaltet, erreicht praktisch die der Näherung des »self-consistent field«.

Wir setzten für die Eigenfunktion des He-Atoms im Grundzustand

$$\psi = \psi_0(r_1) \cdot \psi_0(r_2), \tag{1}$$

$$\psi_0(r) = A\, e^{-(\lambda r)^s}, \tag{2}$$

wo A eine Normierungskonstante, r_1 und r_2 die Entfernung der beiden Elektronen vom Kern und schliesslich λ sowie s Variationsparameter bezeichnen. Der Unterschied gegenüber der HYLLERAASschen ersten Näherung besteht also darin, dass wir neben dem Streckungsparameter λ auch den Exponenten s als Variationsparameter auffassen, während bei HYLLERAAS $s = 1$ gesetzt wurde.

Man hat die Energie des He-Atoms als Funktion von λ und s zu berechnen und das Minimum der Energie — das die Energie des He-Atoms darstellt — zu bestimmen. Die Berechnungen gestalten sich einfach und lassen sich mit Hilfe

[1] E. A. HYLLERAAS, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929; **65**, 209, 1930; **48**, 469, 1928; **60**, 624, 1930; **63**, 291, 1930. Man vgl. weiterhin E. A. HYLLERAAS, Die Grundlagen der Quantenmechanik mit Anwendungen auf atomtheoretische Ein- und Mehrelektronenprobleme, Norske Videnskaps-Akad. Skrifter, Mat. Naturv. Klasse 1932, Nr. 6, Oslo.

[2] Z. B.: S. CHANDRASEKHAR u. G. HERZBERG, Phys. Rev. **98**, 1050, 1955; H. M. Schwartz, Phys. Rev. **103**, 110, 1956.

der Tabellen der unvollständigen Γ-Funktion[3] leicht durchführen. Es ergibt sich, dass das Energieminimum bei den Werten

$$\lambda = 2{,}09207\,, \qquad s = \frac{6}{7} \tag{3}$$

oder in unmittelbarer Nähe[4] dieser Werte liegt. Das Energieminimum, d. h. die Energie des He-Atoms beträgt

$$E_0 = -\,2{,}859\,\frac{e^2}{a_0}\,, \tag{4}$$

während sich im Fall der HYLLERAASschen ersten Näherung ($\lambda = 1{,}6875$, $s = 1$) der Energiewert $E_0 = -\,2{,}848\ e^2/a_0$ ergibt, wo e die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnen.

In den hier durchgeführten Berechnungen ist die Korrelation der Elektronen vernachlässigt worden. Wenn wir also zur Beurteilung der Güte der zugrunde gelegten Approximation den Energiewert (4) mit anderen theoretischen Resultaten vergleichen wollen, so müssen wir zum Vergleich solche Energiewerte heranziehen, die ebenfalls ohne Berücksichtigung der Korrelation erhalten wurden. Die beste Approximation ohne Berücksichtigung der Korrelation gibt die Methode des »self-consistent field« und wir wollen den Energiewert (4) mit der mit dieser Methode erhaltenen Energie[5] $E_0 = -\,2{,}867\ e^2/a_0$ vergleichen. Im Verhältnis zu dieser Energie zeigt die von uns erzielte Energie eine bedeutende Verbesserung gegenüber der der HYLLERAASschen ersten Näherung, denn die Energiedifferenz zwischen der Energie der ersten Näherung und der Näherung des »self-consistent field« — die $0{,}019\ e^2/a_0$ beträgt — wird durch die hier durchgeführte Näherung um mehr als die Hälfte — nämlich um $0{,}011\ e^2/a_0$ — verringert. Mit dieser einfachen Erweiterung des Variationsansatzes gelangt man also schon mit der eingliedrigen Eigenfunktion (2) in unmittelbare Nähe der Genauigkeit der Methode des »self-consistent field«.

Im Verhältnis zum empirischen Energiewert[6] liegt sowohl die von uns berechnete Energie als die mit der Methode des »self-consistent field« berechnete Energie etwas zu hoch ; die Differenz, die in unserem Fall rund 1,5% beträgt, ist in beiden Fällen im wesentlichen auf die Vernachlässigung der Korrelation zurückzuführen.

[3] K. PEARSON, Tables of the Incomplete Γ-Function, H. M. Stationery Office, London, 1922.

[4] Die Berechnungen konnten nämlich auf Grund der zitierten Tabelle der unvollständigen Γ-Funktion nur für bestimmte Werte von s durchgeführt werden.

[5] H. BETHE, Handb. d. Phys. XXIV/1, 2. Aufl., S. 368—371, Springer, Berlin, 1933.

[6] Man vgl. z. B. S. CHANDRASEKHAR u. G. HERZBERG l. c.

Die hier zugrunde gelegte Eigenfunktion (2) kann man als eine erste Näherung betrachten, die sich erweitern lässt. Schliesslich sei noch erwähnt, dass die hier gewonnene Näherung für die Eigenfunktion hinsichtlich des asymptotischen Verhaltens für $r \to \infty$ unrichtig ist. Dies ist jedoch bezüglich der Energieberechnung nicht wesentlich, da die vom Kern weit entfernten Gebiete für das Energieintegral von sehr geringer Bedeutung sind.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1957. II. 27. — Terjedelem: 8,25 (A/5) ív, 26 ábra

Akadémiai Nyomda, Budapest, Gerlóczy u. 2. — 41722 — Felelős vezető: Puskás Ferenc

The *Acta Physica* publish papers on physics, in English, German, French and Russian.

The *Acta Physica* appear in parts of varying size, making up one volume.

Manuscripts should be 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 a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Physica* paraissent en français, allemand, anglais et russe 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 à l'adresse suivante:

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura» (Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21. — Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

«*Acta Physica*» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи 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 предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultura*» (*Budapest VI. Magyar Ifjúság útja 21.* Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

Ára: 24,— Ft

INDEX

F. Dullien: Beiträge zur Theorie der Volumenstrahler mit besonderer Rücksicht auf die Mikrotechnik — *Ф. Дуллиен:* К теории объемных излучателей с особым взглядом на микротехнику 181

A. Somogyi: On the Transition Effect of Extensive Air Showers — *А. Шомодьи:* О переходном эффекте распространенных воздушных ливней космического излучения 189

O. Orient: The Work Function of Cathodes for Electrons and the Performance Characteristics of Geiger-Müller Counting Tubes — *О. Ориент:* Работа выхода электронов и свойства счетчиков Г. М. 199

A. Budó und *I. Ketskeméty:* Über den Einfluss der Sekundärfluoreszenz auf die Emissionsspektren fluoreszierender Lösungen — *А. Будо* и *И. Кечкемети:* О влиянии вторичной флуоресценции на спектры излучения флуоресцирующих растворов 207

L. Szász: Über das statistische Modell des metallischen Wolframs — *Л. Сас:* О статистической модели металлического вольфрама 225

P. Gombás, P. Szépfalusy und *E. Mágori:* Die statistische Theorie des Atomkerns, IV. Teil — *П. Гомбаш, П. Сепфалуши* и *Е. Магори:* Статистическая теория атома IV 251

P. Gombás und *K. Ladányi:* Berechnung der Elektronendichte des Hg^{++}-Ions auf Grund eines erweiterten statistischen Modells — *П. Гомбаш* и *К. Ладаньи:* Расчет электронной плотности иона Hg^{++} на основе расширенной статистической модели 255

P. Gombás und *K. Ladányi:* Über die Energie des statistischen Atoms, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind — *П. Гомбаш* и *К. Ладаньи:* Об энергии статистического атома, электроны которого группированы по главному квантовому числу 263

K. Ladányi: Zur statistischen Näherung des wellenmechanischen Mehrteilchenproblems, II. — *К. Ладаньи:* О статистическом приближении проблемы многих тел в волновой механике 267

Краткие сообщения — Brief Reports — Kurze Mitteilungen

P. Gombás: Zur Berechnung der Energie des He-Atoms 273

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

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

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS VII FASCICULUS 3

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1957

ACTA PHYS. HUNG.

ACTA PHYSICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

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

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

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

A közlésre szánt kéziratok 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 utca 21. Bankszámla 04-878-111-46), külföld számára pedig a „Kultura" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die *Acta Physica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der Physik in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Physica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu richten:

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. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultura« (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankkonto Nr.: 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

GENERALIZED LINEAR ELECTRODYNAMICS I

By

J. I. HORVÁTH and B. VASVÁRI

DEPARTMENT OF THEORETICAL PHYSICS, UNIVERSITY OF SZEGED, SZEGED

(Presented by P. Gombás. — Received 27. II. 1956)

A generalized version of PODOLSKY's theory of higher order of the electromagnetic field is dealt with. The original field equations of higher order of PODOLSKY's theory is deduced from a new Lagrangian and the canonical formalism of the field, as well as the laws of conservation in the classical case are investigated.

In a series of papers F. BOPP [1], B. PODOLSKY [8] and his collaborators [9, 10], D. IVANENKO and A. SOKOLOV [5] respectively, have formulated the basis of generalized electrodynamics involving higher derivatives in the field equation and in the Lagrangian of the field. The general intention in their generalization of classical electrodynamics was to leave the usual assumptions of the theory of Maxwell-Lorentz as unaltered as possible.

The elaboration of the general idea of this new theory of electromagnetic field on the basis of physical arguments was carried out in a particularly interesting manner by PODOLSKY: One of the heurestical ground ideas of Maxwell's theory of electromagnetism, as is well known, especially in the first period of its development was the strong analogy between the dynamics of the aether and the mechanical theory of elastic media. However, the classical theory of elastic media is based on Hook's theorem according to which the higher partial derivatives of the components of the field are negligible. This assumption is very suitable for the case of mechanical continua, but it seems possible that the field theory of aether, the elastic properties of which are quite different from those of a mechanical continuum, involves higher derivatives too. Naturally, PODOLSKY does not want to recall the classical theory of aether, but the well-known difficulties in the case of self-energy of the different particles, as well as the results of X-ray and microwave spectroscopy seem to indicate the heuristical value of his point of view.

Furthermore, according to the investigations of L. DE BROGLIE [2, 3] and of K. J. LE COUTEUR [7] it seems that — especially in the quantum theory of electromagnetic field — some difficulties arise from the fact of the zero rest mass of photons. These difficulties are also eliminated in PODOLSKY's theory.

From a field theoretical point of view the generalized theory of electrodynamics has a further advantage. Namely, the well-known inconsistencies encountered in the theory of quantized fields: the divergent expressions for

the eigenvalues of certain observables (e. g. self-energy) and the non-existence of a solution of the time-independent Schrödinger equation, respectively, have in the course of the last ten years indicated that these difficulties arise from the incompleteness of the description of interaction between the various fields. Of course, we do not, as yet, know the types of field occurring in nature, neither are the types of their interaction known. However, still using the already well-known types of field and assuming various interactions among them, it is possible to investigate whether the *cut off* is actually possible. Here, PODOLSKY's generalized electrodynamics shows a very natural way for the description of the simultaneous interaction of the electromagnetic and vectormesonic field. In this manner, such a kind of generalization of electrodynamics is also from this point of view of great interest.

Finally, in the case of different methods of regularization — as is well known — a Green function which can be considered as a solution of field equations of higher order is introduced. The theories of higher order seem especially interesting from the point of view of the problems of the physical vacuum too.

However, in the case of these theories of higher order some difficulties arise in connection with the second quantization [11] which must still be removed.

In this paper a generalized version of PODOLSKY's electrodynamics will be discussed. PODOLSKY's original field equations of higher order will be deduced from a new Lagrangian and the canonical formalism of field, as well as the laws of conservation in the classical case will be investigated. The problems connected with the quantized theory of the fields of higher order, as well as with the electromagnetic vacuum will be dealt with in the following parts of this series of papers.

§. 1. Deduction of the field equations

The electromagnetic field which is induced in the four-dimensional pseudo-Euclidian space is described by the potentials A_μ ($\mu = 0, 1, 2, 3$) satisfying the field equations deduced from the variational principle

$$\delta \int \mathscr{L}_0 \, d^4x = 0 \,, \quad (d^4x = dx_0 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3) \,, \tag{1,1}$$

where the Lagrangian density $\mathscr{L}_0$ of the field is defined as follows*

* The coordinates of the space-time world are denoted by $x_0 = ct$ (in the following we shall introduce the velocity of light c as a unit of velocity, $c = 1$, $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$. The metrical ground tensor of space is defined by

$$\overset{(0)}{g}_{00} = -\overset{(0)}{g}_{11} = -\overset{(0)}{g}_{22} = -\overset{(0)}{g}_{33} = 1 \,; \quad \overset{(0)}{g}_{\mu\nu} = 0 \,(\mu \neq \nu)$$

$$\overset{(0)}{g} = \det |\overset{(0)}{g}_{\mu\nu}| = -1 \,.$$

$$\mathscr{L}_0 = -\frac{\sqrt{|\overset{(0)}{g}|}}{2}\left\{\frac{1}{2}F_{\mu\nu}F^{\mu\nu} + \partial_\mu A^\mu \cdot \partial_\nu A^\nu + \frac{a^2}{2}\left[\frac{1}{2}\partial_\varrho F_{\mu\nu}\cdot\partial^\varrho F^{\mu\nu} + \right.\right. \tag{1,2}$$

$$\left.\left. + \partial_\varrho \partial_\mu A^\mu \cdot \partial^\varrho \partial_\nu A^\nu + \partial_\varrho \partial^\varrho A_\mu \cdot \partial_\sigma \partial^\sigma A^\mu\right]\right\} = \sqrt{|\overset{(0)}{g}|}\, L$$

with

$$F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu$$

and a is a constant of a dimension of length to be determined later. The known Euler-Lagrange equations of the variational principle (1,1) are

$$\frac{\partial L}{\partial A_\mu} - \partial_\nu \frac{\partial L}{\partial A_{\mu,\nu}} + \partial_\lambda \partial_\nu \frac{\partial L}{\partial A_{\mu,\nu\lambda}} = 0\,,$$

where $A_{\mu,\nu} = \partial_\nu A_\mu$, $A_{\mu,\nu\lambda} = \partial_\lambda A_{\mu,\nu}$, furthermore, based on direct calculations we have

$$\partial_\mu \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right) F^{\mu\nu} + \partial^\nu \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right)\partial_\mu A^\mu - \frac{a^2}{2}\Box\Box A^\nu = 0 \tag{1,3}$$

or

$$\Box\,(1 - a^2\Box)\, A^\nu = 0\,, \quad (\Box A^\nu = \partial_\varrho \partial^\varrho A^\nu)\,. \tag{1,4}$$

Usually in the deductions of the field equations (1,4) it must be taken into account that the potentials satisfy the Lorentz condition

$$\partial_\mu A^\mu = 0\,, \tag{1,5}$$

the remaining arbitrariness in A_μ is given by the used gauge transformation

$$A'_\mu = A_\mu + \partial_\mu \chi \tag{1,6}$$

with χ being any solution of the wave equation

$$\Box\,\chi = 0\,.$$

If we base our investigations on the Lagrangian (1,2) we must not assume that the potentials are restricted by the Lorentz condition (1,5), however, to ensure the fulfilment of the gauge invariance we have to suppose that the arbitrary function χ of the gauge transformation is a solution of

$$\Box\,(1 - a^2\Box)\,\chi = 0\,. \tag{1,7}$$

The gauge transformation (1,6) will, of course, leave $F_{\mu\nu}$ unaltered.

If we suppose that the potentials satisfy the original conditions of Lorentz (1,5) our field equation (1,3) becomes

$$\partial_\mu \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right) F^{\mu\nu} - \frac{a^2}{2}\Box\Box A^\nu = 0 \,. \tag{1,8}$$

The signification of the generalization of PODOLSKY's original Lagrangian

$$L = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{2} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} + a^2 \partial_\varrho F_{\mu\nu} \cdot \partial^\varrho F^{\mu\nu}\right], \tag{1,9}$$

which, based on the Lorentz condition, gives the same field equations for the potentials A_μ, will be discussed in detail in § 4.

Above the pure radiation field has been dealt with. Generally, in the space charges occur too, which can be represented phenomenologically by a current vector j^ν. This current vector describes the electric state of matter and is also a function of space and time, having the components $\{-\varrho, -\mathrm{i}\}$, where ϱ and i are the charge and current density, respectively. In this case the interaction between charges and the field has also to be taken into account and the total Lagrangian has the form

$$L_t = L + A_\mu j^\mu \,. \tag{1,10}$$

Based on this Lagrangian the field equations are obtained in the usual way

$$\partial_\mu \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right) F^{\mu\nu} + \partial^\nu \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right) \partial_\mu A^\mu - \frac{a^2}{2}\Box\Box A^\nu = -j^\nu \tag{1,11}$$

and

$$\Box\,(1 - a^2\Box)\, A^\nu = -j^\nu \,, \tag{1,12}$$

respectively.

In this case in order to satisfy the equation of continuity we have to suppose that the potentials of the field satisfy the Lorentz-condition (1,5), and instead of (1,11) our field equations become

$$\partial_\mu \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right) F^{\mu\nu} - \frac{a^2}{2}\Box\Box A^\nu = -j^\nu \,. \tag{1,13}$$

However, in the following — in the greater part of this paper — the pure radiation field will be dealt with.

Based on our formalism the Lorentz and gauge invariance is obtained trivially.

§ 2. The integration of the field equations

The field equations (1,4) and (1,12) contain the LANDÉ-THOMAS theory [6] as a special case, and their general solution is a superposition of the Maxwell-Lorentzian, and the Yukawaian parts of the field, respectively, which can be proved as follows :

Let $\underset{(1)}{A^\nu}$ be the potential of the Maxwell-Lorentzian field which satisfies the field equation of the Maxwell-Lorentzian field

$$\Box \underset{(1)}{A^\nu} = -j^\nu \tag{2,1}$$

and $\underset{(2)}{A^\nu}$ be the potential of the Yukawaian field satisfying the equation

$$\left(\Box - \frac{1}{a^2}\right) \underset{(2)}{A^\nu} = -j^\nu , \tag{2,2}$$

respectively, then the general solution of (1,12) is given by

$$A^\nu = \underset{(1)}{A^\nu} - \underset{(2)}{A^\nu} . \tag{2,3}$$

Based on the well-known method of M. RIESZ [12] the explicit solutions of the equations (2,1) and (2,2) transformed to the form

$$\Box \underset{(1)}{A^\nu} = j^\nu$$

and

$$\left(\Box + \frac{1}{a^2}\right) \underset{(2)}{A^\nu} = j^\nu ,$$

respectively, are

$$\underset{(1)}{A^\nu}(P) = \lim_{\alpha \to 2} \frac{4}{2^{\alpha-1}\, \Gamma\left(\frac{\alpha}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\alpha-2}{2}\right)} \int_{D^P_{-\infty}} j^\nu(Q)\, r_{QP}^{\alpha-4}\, dQ , \tag{2,4}$$

$$\underset{(2)}{A^\nu}(P) = \lim_{\alpha \to 2} \frac{a^{\frac{1}{2}(\alpha+2)}}{2^{\frac{1}{2}(\alpha+2)}\, \pi\, \Gamma\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \int_{D^P_{-\infty}} j^\varrho(Q)\, r_{QP}^{\frac{1}{2}(\alpha-4)}\, J_{\frac{1}{2}(\alpha-4)}\left(\frac{r_{QP}}{a}\right) dQ , \tag{2,5}$$

where $\Gamma(x)$ and $J(x)$ are the gamma functions and Bessel functions, respectively, furthermore, r_{QP} is the distance between the points Q and P and $D^P_{-\infty}$ is the domain of integration bounded by the retrograde light cone with ist vertex in P.

As a consequence of (2,2) the Yukawaian potential cannot be interpreted as a potential of force with non-electromagnetic character keeping the electron (point charges) together as, because of its dependence on the current vector, it has also electromagnetic origin.

In the static case the vector potential can be put equal to zero and the scalar potential, due to a point charge, turns out to be in electrostatic units

$$\varphi = \frac{1 - e^{-r/a}}{r}, \tag{2,6}$$

which approaches the finite value $1/a$ as r approaches zero.

§ 3. Canonical formalism of the field

The classical theory of fields, as is well known, is a generalization of classical point mechanics to a continuous manyfold of variables. Our field functions A^μ and their time derivatives, at each space-time point, play the roles of the familiar canonically conjugate generalized coordinates and momenta of Hamiltonian mechanics. Our generalized coordinates are defined by PODOLSKY as

$$q^\nu = A^\nu, \quad Q^\nu = \frac{\partial A^\nu}{\partial t} = \dot{q}^\nu \tag{3,1}$$

and the new momenta conjugate to q^ν and Q^ν are

$$p_\nu = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^\nu} - \partial_\varrho \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^\nu_{,\varrho}} \tag{3,2}$$

and

$$P_\nu = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}^\nu}, \tag{3,3}$$

respectively, on performing the differentiation explicitly

$$p_\nu = -\left\{\left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right)(\partial_0 A_\nu - \partial_\nu A_0) + \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right)\partial_\mu A^\mu \cdot \delta_{\nu 0} - \frac{a^2}{2}\Box\,\partial_0 A_\nu\right\}, \tag{3,4}$$

$$P_\nu = \frac{a^2}{2}\left\{(\partial_0 \partial^0 A_\nu - \partial_\nu \partial_0 A^0) + \partial_0 \partial_\mu A^\mu \cdot \delta_{\nu 0} + \Box A_\nu\right\} \tag{3,5}$$

is obtained. The Hamiltonian density is defined as

$$H = -L + p_\nu \dot{q}^\nu + P_\nu \dot{Q}^\nu . \tag{3,6}$$

Introducing the Hamiltonian by

$$\mathbf{H} = \int H \, d^3 x \tag{3,7}$$

it can be shown that

$$\begin{aligned} \dot{p}_\nu &= -\frac{\delta \mathbf{H}}{\delta q_\nu}, \quad \dot{P}_\nu = -\frac{\delta \mathbf{H}}{\delta Q^\nu}, \\ \dot{q}_\nu &= \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta p_\nu}, \quad \dot{Q}_\nu = \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta p^\nu}, \end{aligned} \tag{3,8}$$

where the quantities

$$\frac{\delta \mathbf{H}}{\delta q^\nu} = \frac{\partial H}{\partial q_\nu} - \frac{\partial}{\partial x^i} \frac{\partial H}{\partial q^\nu_{,i}} + \frac{\partial^2}{\partial x^i \partial x^j} \frac{\partial H}{\partial q^\alpha_{,ij}};$$

$$\frac{\delta \mathbf{H}}{\delta Q^\nu} = \frac{\partial H}{\partial Q^\nu} - \frac{\partial}{\partial x^i} \frac{\partial H}{\partial Q^\nu_{,i}};$$

$$\frac{\delta \mathbf{H}}{\delta p^\nu} = \frac{\partial H}{\partial p^\nu}; \qquad \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta P^\nu} = \frac{\partial H}{\partial P^\nu} \qquad (i, j = 1, 2, 3)$$

are the functional derivatives of $\mathbf{H}$. The equations (3,8) are the canonical field equations. As is well known the Hamiltonian of the field is an integral of motion

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} = \int \left\{ \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta q^\nu} \dot{q}^\nu + \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta p^\nu} \dot{p}^\nu + \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta Q_\nu} \dot{Q}^\nu + \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta P_\nu} \dot{P}^\nu \right\} d^3 x = 0 .$$

The total momentum of the field $\mathbf{P}_\mu$ can be calculated in the usual way and we obtain

$$\mathbf{P}_\mu = \int t_{\mu\nu} \, ds^\nu , \tag{3,9}$$

where the canonical energy-impulse tensor is defined by PODOLSKY as follows

$$t_{\mu\nu} = L \, \delta_{\mu\nu} - \partial_\mu A^\varrho \cdot p_{\varrho\nu} - \partial_\mu \partial^\varrho A^\sigma P_{\varrho\sigma\nu} , \tag{3,10}$$

where

$$p_{\mu\nu} = \frac{\partial L}{\partial A_{\mu,\nu}} - \frac{\partial}{\partial x^{\varrho}} \frac{\partial L}{\partial A_{\mu,\nu\varrho}},$$

$$P_{\mu\nu\varrho} = \frac{\partial L}{\partial A_{\mu,\nu\varrho}},$$

or explicitly based on (1,2)

$$t_{\mu\nu} = L\,\delta_{\mu\nu} + \partial_\mu A_\varrho \left(1 - \frac{a^2}{2}\,\Box\right) F^{\varrho}_{\nu\cdot} + \partial_\mu A_\nu \left(1 - \frac{a^2}{2}\,\Box\right) \partial_\varrho A^\varrho -$$

$$- \frac{a^2}{2}\,\partial_\mu A^\varrho \cdot \Box\, \partial_\nu A_\varrho + \frac{a^2}{2}\,\partial_\mu \partial_\varrho A_\sigma \cdot \partial^\varrho F^{\varrho}_{\nu\cdot} \cdot - \tag{3.11}$$

$$- \frac{a^2}{2}\,\partial_\mu \partial_\varrho A^\varrho \cdot \partial_\nu \partial_\sigma A^\sigma + \frac{a^2}{2}\,\partial_\mu \partial_\nu A_\sigma \cdot \Box A^\sigma$$

and taking the Lorentz condition into account

$$t'_{\mu\nu} = L'\,\delta_{\mu\nu} + \partial_u A_\varrho \left(1 - \frac{a^2}{2}\,\Box\right) F^{\varrho}_{\nu\cdot} \cdot - \frac{a^2}{2}\,\partial_\mu A^\varrho \cdot \Box\, \partial_\nu A_\varrho +$$

$$+ \partial_\mu \partial_\varrho A_\sigma \cdot \partial^\varrho F^{\sigma}_{\nu\cdot} \cdot + \frac{a^2}{2}\,\partial_\mu \partial_\nu A_\sigma \cdot \Box A^\sigma . \tag{3.13}$$

For this case the symmetric energy-impulse tensor of the field was derived previously as [4]

$$T_{\mu\nu} = \overset{(0)}{g}_{\mu\nu}[L]_{g^{\mu\nu} = \overset{0}{g}^{\mu\nu}} - \left[\frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}}\right]_{g^{\mu\nu} = \overset{(0)}{g}^{\mu\nu}} +$$

$$+ \left[\partial_\varrho \left(\frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}_{\ldots,\varrho}} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}_{\ldots,\varrho}}\right)\right]_{g^{\mu\nu} = \overset{(0)}{g}^{\mu\nu}} - \left[\partial_\varrho \partial_\sigma \left(\frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}_{\ldots,\varrho\sigma}} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}_{\ldots,\varrho\sigma}}\right)\right]_{g^{\mu\nu} = \overset{(0)}{g}^{\mu\nu}}, \tag{3.13}$$

or explicitly based on (1,2)

$$T_{\mu\nu} = \Theta_{\mu\nu} + \Theta_{\nu\mu}, \tag{3.14}$$

where

$$\Theta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} F_{\mu\varrho} (1 - a^2 \Box) F^{\varrho}_{\nu\cdot} \cdot - A_\mu \cdot \partial_\nu (1 - a^2 \Box) \partial_\varrho A^\varrho +$$

$$+ \frac{\delta_{\mu\nu}}{2} \left[- \frac{1}{4} F_{\varrho\sigma} F^{\varrho\sigma} + A_\varrho \cdot \partial^\varrho \left(1 - \frac{a^2}{2}\,\Box\right) \partial_\sigma A^\sigma + \right.$$

$$+\frac{1}{2}\partial_\sigma A^\sigma\cdot(1-a^2\Box)\,\partial_\varrho A^\varrho+\frac{a^2}{4}\Big(\Box A^\nu\cdot\Box A_\nu+2\,\partial_\varrho A_\sigma\cdot\Box\partial^\varrho A^\sigma-$$

$$-\frac{1}{2}\partial_\varrho F_{\sigma\tau}\cdot\partial^\varrho F^{\sigma\tau}-\partial_\varrho\partial_\sigma A^\sigma\cdot\partial^\varrho\partial_\tau A^\tau\Big)\Big]+$$

$$+\frac{a^2}{2}\Big[\frac{1}{2}\partial_\mu F_{\varrho\nu}\cdot\partial^\varrho\partial_\sigma A^\sigma-F_{\mu\varrho}\cdot\partial_\nu\partial_\sigma F^{\sigma\varrho}-\frac{1}{2}F_{\mu\varrho}\cdot\partial_\nu\partial^\varrho\partial_\sigma A^\sigma+$$

$$+\frac{1}{2}\partial_\varrho\partial_\sigma\cdot\partial_\mu\partial_\nu F^{\varrho\sigma}+\frac{1}{2}\partial_\varrho A_\mu\cdot\Box F^\varrho_{\ \nu}-\frac{1}{2}\partial_\mu A_\nu\cdot\Box\partial_\varrho A^\varrho-$$

$$-\frac{1}{2}\Box\partial_\mu A_\nu\cdot\partial_\varrho A^\varrho+\frac{1}{2}\partial_\mu\partial_\varrho A^\varrho\cdot\partial_\nu\partial_\sigma A^\sigma+\frac{1}{2}\Box A^\varrho\cdot\partial_\mu\partial_\nu A_\varrho-$$

$$-\Box A^\varrho\cdot\partial_\mu\partial_\varrho A_\nu+\frac{1}{2}\Box A_\mu\cdot\partial_\nu\partial_\varrho A^\varrho+\frac{1}{2}A_\mu\cdot\Box\Box A_\nu-$$

$$-\frac{1}{2}A_\varrho\cdot\Box\partial^\varrho\partial_\mu A_\nu\Big]$$

and taking the Lorentz condition into account,

$$T'_{\mu\nu}=\Theta'_{\mu\nu}+\Theta'_{\nu\mu}\,, \tag{3,15}$$

where

$$\Theta'_{\mu\nu}=\frac{1}{2}F_{\mu\varrho}\cdot(1-a^2\Box)\,F_\nu^{\ \varrho}+\frac{\delta_{\mu\nu}}{2}\Big[-\frac{1}{4}F_{\varrho\sigma}F^{\varrho\sigma}+\frac{a^2}{2}\Big(\Box A_\nu\cdot\Box A^\nu+$$

$$+2\,\partial_\varrho A_\sigma\cdot\Box\partial^\varrho A^\sigma-\frac{1}{2}\partial_\varrho F_{\sigma\tau}\cdot\partial^\varrho F^{\sigma\tau}\Big)\Big]+\frac{a^2}{2}\Big[\frac{1}{2}\partial_\varrho A_\sigma\cdot\partial_\mu\partial_\nu F^{\varrho\sigma}-$$

$$-F_{\mu\varrho}\cdot\Box\partial_\nu A^\varrho+\frac{1}{2}\partial_\varrho A_\mu\cdot\Box F^\varrho_{\ \nu}+\frac{1}{2}\Box A^\varrho\cdot\partial_\mu\partial_\nu A_\varrho-$$

$$-\Box A^\varrho\cdot\partial_\mu\partial_\varrho A_\nu+\frac{1}{2}A_\mu\cdot\Box\Box A_\nu-\frac{1}{2}A_\varrho\cdot\Box\partial^\varrho\partial_\mu A_a\Big]\,.$$

The canonical energy-impulse tensor as well as the symmetric energy-impulse tensor satisfy the equation of conservation of energy and momentum

$$\partial_\mu t^{\mu\nu}=\partial_\mu T^{\mu\nu}=\partial_\mu T'^{\mu\nu}=0\,. \tag{3,16}$$

As is well known the correspondence between the canonical energy-impulse tensor and the symmetric energy-impulse tensor is given by

$$T_{\mu\nu} = t_{\mu\nu} + \tilde{\Theta}_{\mu\nu},$$

$$T'_{\mu\nu} = t'_{\mu\nu} + \tilde{\Theta}'_{\mu\nu},$$

where the divergence of $\tilde{\Theta}_{\mu\nu}$ and $\tilde{\Theta}'_{\mu\nu}$ vanishes:

$$\partial_\mu \tilde{\Theta}^{\mu\nu} = \partial_\mu \tilde{\Theta}'^{\mu\nu} = 0.$$

Both tensors $\tilde{\Theta}_{\mu\nu}$ and $\tilde{\Theta}'_{\mu\nu}$ are given explicitly as follows:

$$\tilde{\Theta}_{\mu\nu} = -\partial_\varrho A_\mu \cdot F_\nu^{\cdot\varrho} - \partial_\mu A_\nu \cdot \partial_\varrho A^\varrho - A_\mu \cdot \partial_\nu \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right) \partial_\varrho A^\varrho -$$

$$- A_\nu \cdot \partial_\mu \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right) \partial_\varrho A^\varrho + \delta_{\mu\nu}\left[A_\varrho \cdot \partial^\varrho \left(1 - \frac{a^2}{2}\Box\right) \partial_\sigma A^\sigma + \right.$$

$$\left. + \partial_\varrho A^\varrho \cdot \partial_\sigma A^\sigma + \frac{a^2}{2}\left(\partial_\varrho A_\sigma \cdot \Box \partial^\varrho A^\sigma - \partial_\sigma A^\sigma \cdot \Box \partial_\varrho A^\varrho + \Box A_\varrho \cdot \Box A^\varrho\right)\right] +$$

$$+ \frac{a^2}{2}\left[\frac{1}{2}\partial_\mu F_{\varrho\nu} \cdot \partial^\varrho \partial_\sigma A^\sigma + \frac{1}{2}\partial_\nu F_{\varrho\mu} \cdot \partial^\varrho \partial_\sigma A^\sigma - \partial_\varrho A_\mu \cdot \Box F_\nu^{\cdot\varrho} + \right.$$

$$+ F_{\nu\varrho} \cdot \Box F_\mu^{\cdot\varrho} + \partial_\varrho A_\mu \cdot \Box \partial_\varrho A^\varrho - F_{\nu\varrho} \cdot \Box \partial_\mu A^\varrho + \frac{1}{2}\partial_\varrho A_\mu \cdot \Box F_\nu^{\cdot\varrho} +$$

$$+ \frac{1}{2}\partial_\varrho A_\nu \cdot \Box F_\nu^{\cdot\varrho} + \frac{1}{2} F_{\mu\varrho} \cdot \partial_\nu \partial^\varrho \partial_\sigma A^\sigma + \frac{1}{2} F_{\nu\varrho} \cdot \partial_\mu \partial^\varrho \partial_\sigma A^\sigma +$$

$$+ \frac{1}{2}\partial_\mu A_\nu \cdot \Box \partial_\varrho A^\varrho - \frac{1}{2}\partial_\nu A_\mu \cdot \Box \partial_\varrho A^\varrho - \frac{1}{2}\Box \partial_\mu A_\nu \cdot \partial_\varrho A^\varrho -$$

$$- \frac{1}{2}\Box \partial_\nu A_\mu \cdot \partial_\varrho A^\varrho + \partial_\varrho A_\sigma \cdot \partial_\mu \partial_\nu F^{\varrho\sigma} - \Box A^\varrho \cdot \partial_\mu \partial_\varrho A_\nu -$$

$$- \Box A^\varrho \cdot \partial_\nu \partial_\varrho A_\mu + \frac{1}{2}\Box A_\mu \cdot \partial_\nu \partial_\varrho A^\varrho + \Box A_\nu \cdot \partial_\mu \partial_\varrho A^\varrho +$$

$$+ \frac{1}{2}\Box A_\mu \cdot \Box \Box A_\nu + \frac{1}{2}\Box A_\nu \cdot \Box \Box A_\mu - \partial_\mu \partial_\varrho A_\sigma \cdot \partial^\varrho F_\nu^{\cdot\sigma} +$$

$$+ \frac{1}{2} A_\mu \cdot \Box \partial_\nu \partial_\varrho A^\varrho + \frac{1}{2} A_\nu \cdot \Box \partial_\mu \partial_\varrho A^\varrho - \frac{1}{2} A_\varrho \cdot \Box \partial^\varrho \partial_\mu A_\nu -$$

$$\left. - \frac{1}{2} A_\varrho \cdot \Box \partial^\varrho \partial_\nu A_\mu \right],$$

$$\tilde{\Theta}'_{\mu\nu} = -\partial_\varrho A_\mu \cdot F_\nu^{\cdot\varrho} + \frac{a^2}{2}\left[\partial_\varrho A_\sigma \cdot \Box \partial^\varrho A^\sigma + \Box A_\varrho \cdot \Box A^\varrho\right] \delta_{\mu\nu} +$$

$$+\frac{a^2}{2}\Big[F_{\nu\varrho}\cdot\Box F^{\varrho}_{\cdot\mu}+2\,\partial_\varrho A_\mu\cdot\Box\,\partial_\nu A^\varrho-\partial_\varrho A_\mu\cdot\Box\,\partial_\varrho A_\nu-$$

$$-F_{\nu\varrho}\cdot\Box\,\partial_\mu A^\varrho+\frac{1}{2}\,\partial_\varrho A_\mu\cdot\Box F^{\varrho}_{\cdot\nu}+\frac{1}{2}\,\partial_\varrho A_\nu\cdot\Box F^{\varrho}_{\cdot\nu}+$$

$$+\partial_\varrho A_\sigma\cdot\partial_\mu\partial_\nu F^{\varrho\sigma}-\Box A^\varrho\cdot\partial_\mu\partial_\varrho A_\nu-\Box A^\varrho\cdot\partial_\nu\partial_\varrho A_\mu+$$

$$+\frac{1}{2}\Box A_\mu\cdot\Box\Box A_\nu+\frac{1}{2}\Box A_\nu\cdot\Box\Box A_\mu-\partial_\mu\partial_\varrho A_\sigma\cdot\partial^\varrho E^\sigma_{\nu\cdot}-$$

$$-\frac{1}{2}A_\varrho\cdot\Box\,\partial^\varrho\partial_\mu A_\nu-\frac{1}{2}A_\varrho\cdot\Box\,\partial^\varrho\partial_\nu A_\mu\Big],$$

respectively.

§ 4. Discussion

It is well known in the original theory of Maxwell and Lorentz that if the classical field is quantized a special difficulty arises. Namely, on developing the canonical formalism of the classical field the time component of the canonical impulse p_0 vanishes identically. Therefore, it is not possible to eliminate A_0 in the usual manner.

In the theory of PODOLSKY p_0 no longer vanishes. However, because of the vanishing of P_0 the quantization is encountered with the usual difficulty.

As a result of our generalization

$$p_0=-\left(1-\frac{a^2}{2}\Box\right)\partial_\varrho A^\varrho+\frac{a^2}{2}\Box\dot{A}_0$$

and

$$P_0=\frac{a^2}{2}\partial_\varrho\dot{A}^\varrho+\frac{a^2}{2}\Box A_0=a^2\Box A_0+\frac{a^2}{2}\partial_i\dot{A}^i$$

no longer vanish, which is very important from the point of view of the quantization of the classical field.*

Finally, the interpretation of the constant a occurring in the Lagrangian of the field and in the field equation, respectively, must be dealt with. Obviously for the electrostatic potential (2,6) approaches the well-known potential of

* This problem is also dealt with by PODOLSKY and a modified Lagrangian differing from that of our equ. (1,2) by a total divergence is introduced. J. PLEBAŃSKI, in Warsaw, drew our attention to this fact, for which we are greatly indebted to him.

It should be mentioned, however, that the treatment developed above cannot be found in PODOLSKY's papers and that his deduction concerning the symmetrical energy-impulse tensor as well as the law of conservation is based on a quite different heuristical method.

the Maxwellian field. This means phenomenologically that PODOLSKY's generalization of the electromagnetic field is significant only in the immediate neighbourhood of the point charges and the centre of the electrons. Therefore, we can say that the range of the introduced associate Yukawaian field is determined by a which is characteristic for the difference between the Maxwellian and the introduced field of electromagnetism and, based on the well known mass-range relation of the mesonic theory, has the value

$$a = \frac{\hbar}{mc},$$

where m is the mass of the quanta of the field. We have mentioned above, that a has a dimension of length. Therefore, it can be regarded as an arbitrarily introduced universal length putting it equal, e. g., to the classical radius of the electron, or to a suitably defined natural unit. In the following parts of this paper in the discussion of the interaction transmitted by the field this problem will be dealt with in detail.

REFERENCES

1. F. BOPP, Ann. d. Phys., **38**, 345, 1940.
2. L. DE BROGLIE, Compt. Rend., **229**, 157, 269, 401, 1949; **232**, 1269, 1951.
3. L. DE BROGLIE, Port. Math., **8**, 37, 1949.
4. J. I. HORVÁTH, to be published.
5. D. IVANENKO and A. SOKOLOV, Klassische Feldtheorie, Akad. Verl., Berlin, 1953.
6. A. LANDÉ and H. THOMAS, Phys. Rev., **60**, 514, 1941.
7. K. J. LE COUTEUR, Nature, **164**, 106, 1949.
8. B. PODOLSKY, Phys. Rev., **62**, 68, 1942.
9. B. PODOLSKY and C. KIKUCHI, Phys. Rev., **65**, 228, 1944; **67**, 184, 1945.
10. B. PODOLSKY and PH. SCHWED, Rev. Mod. Phys., **20**, 40, 1948.
11. J. RAYSKI, Phys. Rev., **74**, 629, 1948.
12. M. RIESZ, Acta Math., **81**, 1, 1949.

ОБОБЩЕННАЯ ЛИНЕЙНАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА I

Й. И. ГОРВАТ и Б. ВАШВАРИ

Р е з ю м е

В работе рассматривается обобщенный вариант теории Подольского электромагнитного поля высшего порядка. Оригинальные высшего порядка уравнения поля теории Подольского выводятся из новой функции Лагранжа. Далее рассматривается канонический формализм поля, а также и принципы сохранений в классическом случае.

ELECTRONIC STRUCTURE OF SEMI-CONDUCTING SELENIUM AND TELLURIUM

By

R. GÁSPÁR

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, KOSSUTH LAJOS UNIVERSITY, DEBRECEN AND RESEARCH GROUP FOR THEORETICAL PHYSICS, HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 3. VII. 1956)

The electronic structure of selenium and tellurium is investigated by applying the well-known theorems of quantum chemistry and the theory of solids. By taking the lattice structure of the crystal and the electronic structure of the atoms into account the energy band spectrum of semi-conducting selenium and tellurium is determined, a main characteristic of which is that the valence and conduction bands are composite. Both the valence and the conduction bands are superpositions of two bands. In one of the overlapping bands the mobility of charge carriers is small while in the other it is great. Some qualitative indication of the relative positions of the overlapping bands in given. CALLEN's electronic structure scheme is analyzed in detail.

Introduction

In modern scientific and technical research diamond lattice type semi-conductors (diamond, silicon, germanium etc.) as well as selenium and tellurium play a great role. Both the experimental and theoretical aspects of the electronic structure of diamond type semi-conductors were investigated by numerous authors. Inspite of the great progress in this field of research the problem of electronic structure cannot yet be regarded as completely solved. The investigations on selenium and tellurium are of more recent date and chiefly consist of very interesting experiments. The theory of these semi-conductors has recently been treated by CALLEN, who proposed an electronic structure based on the methods of group theory. The present paper is concerned, among others, with the critical discussion of this electronic structure.

In the present paper an attempt is made to clear up the problem of the electronic structure of selenium and tellurium. By way of introduction we shall survey the properties of the atoms in the VI_b group of the periodic table. The variation of the size of the atomic orbitals and that of the position of atomic energy levels with the atomic number will be considered in detail. At room temperature the solid state of the elements of the VI_b group is more stable than their gaseous state when they form diatomic molecules. An exception is oxygen, which, already at room temperature, forms diatomic molecules. At higher temperatures or under special conditions of excitation diatomic molecules are also known to exist for the other elements of the VI_b group. In § 2 the structures of X_2 and XY type molecules built up of the elements of the VI_b group will

be investigated in order to compare the electronic structure of their bonds to those in crystals. § 3 is partly devoted to the crystal structure of semi-conducting selenium and tellurium and gives an elementary explanation thereof. On the basis of the crystal structure the energy band spectrum of the electrons of selenium and tellurium is determined. On account of the anisotropy of the crystal this energy band spectrum has to be investigated separately in the main directions of the single crystal. For the determination of the energy band spectrum simpler group theoretical investigations are used. The energy band spectrum of the electrons is greatly influenced by the hybridization of atomic orbitals, the detailed discussion of which contributes much to the solution of the problems investigated here.

On the basis of the electronic structure the infrared spectrum of tellurium and the X-ray absorption spectrum of selenium and tellurium are interpreted. The electrical properties of selenium, tellurium and their alloys have so far been the subject of extensive experimental investigations. Based on the qualitative knowledge of the energy band spectrum of electrons and the potential distribution determining the mobility the reason for the anisotropy of electrical conductivity can be given. Under high pressure tellurium exhibits "metallic" properties. This fact can be explained on the basis of the proposed scheme for the electronic structure, thus supporting BARDEEN's theory. Of the electrical properties of tellurium special interest is due to the anomalous second reversal in the sign of the Hall coefficient and to the fact that at high temperatures (above 230°C) tellurium always is a p-type conductor, which can be explained by the electronic structure given here. Obviously, the latter property is associated with the peculiar electronic structure of tellurium and does not depend on the presence of impurities, which fact is confirmed by experiments. In § 4 of the paper the electronic structure proposed by CALLEN is criticized.

We have attempted to determine the energy band spectrum of electrons in such a manner that the requirements of the crystal structure are satisfied in any case. It will be shown that knowing the crystal structure an electronic structure can be obtained which makes possible the qualitative interpretation of most of the mechanical, thermal and electrical properties of selenium and tellurium which have been studied by experiment. It is interesting to note that while in the case of close packed lattices only few direct conclusions can be drawn from the crystal lattice as to the electronic structure, in the case of highly anisotropic lattices the main features of the energy spectrum of electrons is determined by the crystal structure.

§ 1. The elements in the VI_b group of the periodic table

It is a property common to oxygen, sulphur, selenium, tellurium and polonium that their atoms have the outer closed shells K, L, M and the partly closed shells N and O, respectively and six outer electrons

of $(ns)^2(np)^4$ configuration. Here n is the principal quantum number of the outer electrons. Of the outer electrons the ns electrons are attached far more strongly to the ionic core than the np electrons, which is clearly indicated by the one-electron term values listed in Table (1, I). Thus the np electrons

Table (1, I)

Atomic ns and np terms of some of the elements of the VI_b group. The term values are given in e^2/a_0 atomic units. The values given in the Table for oxygen, sulphur and selenium were determined by J. C. SLATER (Phys. Rev. **98**, 1039, 1955). For tellurium neither theoretical calculations, nor experimental values are known, based on which the calculation of term values could have been carried out. The values for Po have been determined by the help of the universal potential introduced by the author (R. GÁSPÁR, Acta Phys. Hung. **3**, 263, 1954, R. GÁSPÁR and K. MOLNÁR-IVANECSKO, The electronic structure of the Po atom, unpublished).

	O	S	Se	Te	Po
n	2	3	4	5	6
$n\,s$	1,19	0,77	0,77	—	0,36
$n\,p$	0,585	0,43	0,40	—	0,17

play a much more important part in molecular and metallic bonds. Fig (1,1) is a schematic representation of the radial densities of the $3s$ and $3p$ electrons in the sulphur atom. The arrow indicates half of the distance between the two closest atoms in the sulphur ring. It is clearly shown in the Figure that in the

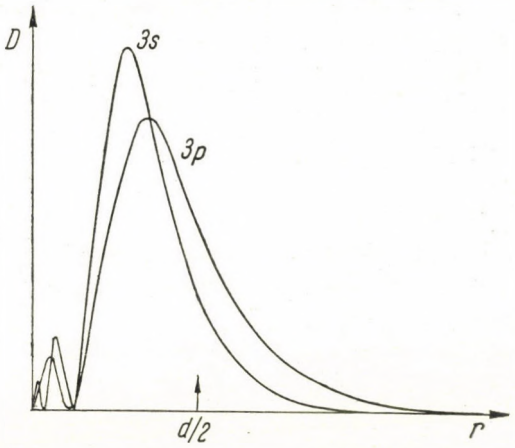


Fig. (1.1). Radial charge density of the $3s$ and $3p$ electrons of the sulphur atom. The arrow indicates half of the distance between the closest neighbours in the sulphur ring. (Schematic figure)

molecules and in the solid state forms of the lighter elements a considerable overlap of the electron orbitals is only to be expected in the case of np electrons ; i. e. these can be expected to prevail in the corresponding bonds. Another interesting fact shown in Table (1, I) is that the difference between the ns and

np terms decreases with the increase of the atomic number. From this fact we may draw the conclusion that the participation of the *ns* electrons in the bond of polonium, which is the element of the greatest atomic number of the VI_b group, may already be appreciable.

There is one more qualitative difference between the light and heavy elements of the VI_b group. The inner closed shells of oxygen and sulphur are inert-gas-like; oxygen has a very compact helium-like ionic core and sulphur a less compact inert-gas-like shell of $(2s)^2(2p)^6$ configuration. The outer electrons of selenium, tellurium and polonium, however, are in the field of a closed $([n-1]d)^{10}$ shell. This fact will be of importance in estimating the bond strengths of their atoms.

The atoms of the elements of the VI_b group form either diatomic molecules as oxygen, or rings as sulphur, or chains as selenium and tellurium [1]. At sufficiently low temperatures all these combine to form crystals with van der Waals bonds. The only exception is polonium, which crystallizes in a regular cubic lattice. It can be shown, however, that the lattice of polonium can be derived by simple linear displacement of the crystal planes from the lattice of selenium and tellurium. Under extreme conditions (e. g. at higher temperatures, in discharge tubes, etc.) however, there exist X_2 type diatomic molecules of the other elements of the VI_b group as well; even SeO and TeO have been observed to exist. In Table (1, II) the equilibrium nuclear separation r_e, the dissociation energy D_0 and the symbol for the ground state of these diatomic molecules are given [2]. The data in round brackets are uncertain. The minimum nuclear separation values found for the crystals of the elements of the VI_b group are also included in the Table, except for the minimum nuclear separation in solid oxygen which practically equals the equilibrium nuclear separation of the molecule. The value headed by sulphur gives the minimum nuclear separations in the rings of the rhombic sulphur crystal. For selenium and tellurium *d* is the minimum separation between nuclei in the chain of the semi-conducting crystal. Finally, for polonium *d* refers to the cubic crystal, which is stable at temperatures under 73°C. The Table clearly shows that both in molecules and solids the bond separation increases with the increase of the atomic number and that in the solids, except for oxygen, the bond separation is always greater than in the molecule.

Let us investigate to what a change of the atomic orbitals the increase of the bond separations with the atomic number can be attributed. First let us consider the variation of the atomic core with the atomic number. The atomic core is a positive ion of charge $6e$, where e is the charge of the proton. The ionic radii r_t also increase with the atomic number as the data in Table (1, II) clearly show. $r_e - 2r_t$ is a slowly varying quantity (see the Table). This is already due to the greater part of the valence electron orbital outside the ionic radius. The outer maximum of the electron orbital is also in this region.

The quantity $d - 2r_t$ is not exhibited in the Table, this can, however, be easily calculated from the data of the Table. Applying the above consideration it is evident that since the nuclear separation of the bonds in the crystal is greater than that in the molecule, the outer part of the valence electron orbitals

Table (1, II)

Some characteristic data of the elements of the VI_b group. The following quantities are included: r_e, the equilibrium nuclear separation in the diatomic molecules of the elements of the VI_b group; d, the minimum nuclear separation in the solid phases of the same elements; D_0 the dissociation energy of the diatomic molecule; the symbol of the ground state; S, the sublimation heat of the solid phase; r_t, the radii of the positive ion of charge $6e$, where e is the charge of the proton; $r_e - 2r_t$, the variation of bond separation due to that part of the orbital which is outside the ionic core.

		O	S	Se	Te	Po
r_e (Å)		1,207	1,889	2,15	2,59	
d (Å)			2,1	2,32	2,86	3,34
D_0 (eV)		5,080	4,4	3,55	3,18	
Symbol of the state		$^3\Sigma_g^-$	$^3\Sigma_g^-$	$(^1\Sigma_g^+)$		
$S\left(\frac{\text{kgcal}}{\text{mol}}\right)$		1,74	20	30	25	
r_t (Å)	GOLDSCHMIDT		0,34	0,35		
	AHRENS	0,10	0,30	0,42	0,56	0,67
	STOCKAR	0,08	0,29	0,43	0,55	0,67
	PAULING	0,09	0,29	0,42	0,56	
$r_e - 2r_t \approx$ (Å)		1,0	1,3	1,31	1,47	

taking part in the bonds of the crystal must also be greater. On the other hand, this increase of the size of the electron orbitals is accompanied by an increase of the strength of the bonds, because sulphur, selenium, tellurium and polonium are more stable in the crystalline form than in the gaseous form consisting of diatomic molecules. The problem is clear and a solution to it can be obtained by investigating the electronic structure of molecules and solids in greater detail.

§ 2. Electronic structure of X_2 and XY type molecules formed from the elements of the VI_b group of the periodic table

One of the greatest achievements of the molecular orbital method is that it makes possible to explain by simple means the structure of homonuclear diatomic molecules. Of these molecules it is perhaps the O_2 molecule which

deserves the greatest interest. This molecule exhibits paramagnetic properties in contrast to the majority of homonuclear diatomic molecules which are diamagnetic. As O_2 is the first element in the VI_b group of the periodic table, the qualitative information obtained for the O_2 molecule also applies to the other diatomic molecules of this group.

According to the LCAO molecular orbital method the molecular orbitals can be represented as linear combinations of atomic orbitals. Let us first investigate the molecular orbitals formed from the atomic orbitals of the valence electrons. Since the most significant combination is the combination between states of equal or approximately equal energy, the combination of the atomic orbitals of identical principal and orbital quantum numbers can be expected. Of the p orbitals those of different magnetic quantum numbers (the energies of which are equal in the absence of a magnetic field) will not combine for symmetry reasons. Thus the molecular orbitals are

$$(\sigma_g\, ns),\ (\sigma_u\, ns),\ (\sigma_g\, np_x),\ (\pi_u\, np_y),\ (\pi_u\, np_z),\ (\pi_g\, np_y),\ (\pi_g\, np_z),\ (\sigma_u\, np_x),$$

if the molecular axis connecting the nuclei is the X axis [3]. For the molecules treated here the energy order of the molecular orbitals is determined by the following facts. Of the σ orbitals those of u-symmetry generally have greater energy than those of g-symmetry. For the π orbitals the energy order is reversed. On the one hand, the ns atomic orbital lies a great deal lower than the np orbitals, and on the other, the overlap of the ns orbitals is smaller than that of np orbitals. Thus, both molecular orbitals formed from the ns orbitals lie lower than the ones formed from the np orbitals. Owing to the greater overlap of the atomic p_x orbitals the exchange integral of the σ orbitals formed from the p_x orbitals is greater than that of the π orbitals. The symmetry axes of the p_x orbitals are identical, those of the p_y and p_z orbitals lie parallel to each other but run at a finite distance from each other. Accordingly, the energy of the bonding $\sigma_g\, np_x$ orbital lies lower, and that of the antibonding $\sigma_u\, np_x$ orbital higher than the energy of the π orbitals, which are not too far from the atomic np level. To illustrate the energetical order of the individual molecular orbitals we present Figure (2,1), which is well known from earlier papers [4]. On the basis of the electronic structure scheme shown in the Figure it is easy to account for the paramagnetic properties of oxygen. When assigning electrons to the molecular orbitals we take account of the principle of minimum energy and of the Pauli principle. Taking the spin of the electrons also into account the electron configuration of the O_2 molecule is

$$KK\,(\sigma_g\, 2s)^2\,(\sigma_u\, 2s)^2\,(\sigma_g\, 2p_x)^2\,(\pi_u\, 2p_y)^2\,(\pi_u\, 2p_z)^2\,(\pi_g\, 2p_y)\,(\pi_g\, 2p_z)\,.$$

The last two states are occupied by electrons of unpaired spin which may give rise to the formation of multiplets. According to HUND's principle [5] which

says that the state of maximum multiplicity is the most stable, the ground state of the O_2 molecule must be a $^3\Sigma_g^-$ state. This assumption is confirmed by experiments. The other states of the multiplet are $^1\Delta_g$ and $^1\Sigma_g^+$ lying by 0,98 eV and 1,63 eV resp. higher than the ground state. HUND's principle is one concluded from experiment and proves very satisfactory. It is difficult, however, to support it theoretically, as, according to theory, one of the singlet states with paired spins ought to be the most stable. NORDHEIM-PÖSCHL [6] has shown that the perturbation of the higher-lying $^3\Sigma$ states of the O_2 molecule makes possible the stabilization of the lowest $^3\Sigma_g^-$ state and thus enables the $^3\Sigma_g^-$ state to become the ground state of the molecule.

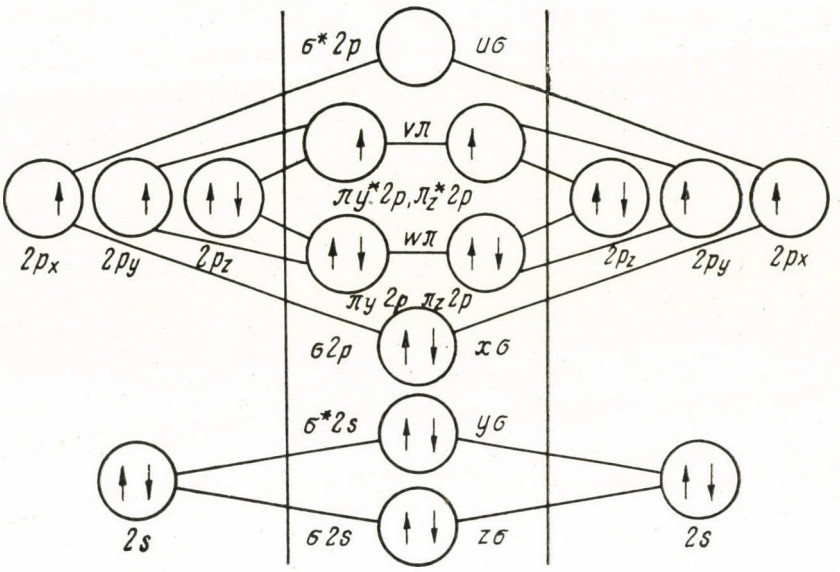


Fig. (2.1). Electronic structure of the O_2 molecule (After H. HARTMANN l. c.)

The above consideration seems to have the only defect that in setting up the molecular orbitals we have started from the orbitals of the separated atoms and have not investigated in detail the influence of the mutual approach of the atoms on the molecular orbitals, which we shall now attempt.

Undoubtedly, in molecules, one of the most important effects of the mutual approach of the atoms is that the electrons move in a two-centre force field, in contrast to the one-centre force field of atoms. This justifies the assumption of the linear combination of atomic orbitals. Examining the situation more closely we find that the potential energy of an electron in the region between the two nuclei in the molecule assumes a considerably smaller value than the potential energy of the atom in the corresponding region. Thus the probability of finding the electrons in this region increases, which is made possible by the LCAO molecular orbitals. It is doubtful, however, whether this

increase of the probability is sufficiently great. It is known that the linear combinations built up of hybrid atomic orbitals increase the probability of finding the electrons in the areas between the nuclei to a much greater extent than the orbitals without hybridization do. The atomic *ns* orbital (for oxygen the 2*s* orbital) is used for the hybridization. Of course, the stability of the molecule does not increase beyond every limit with the increase of the electron density in the areas of smaller potential energy, because, owing to the Pauli principle, the kinetic energy may also considerably increase with it. The electron is confined to a small area and thus it has a large momentum. The energy will have its minimum at some medium stage of hybridization.

There is, however, still another effect, which counteracts the hybridization in the O_2 molecule. This effect, in cooperation with the former, restricts the hybridization in the O_2 molecule to a much smaller extent than would be possible in another molecule. In Fig. (2,2) the effect of hybridization on the density

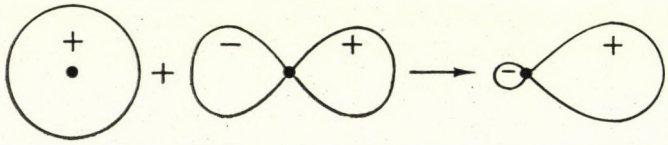


Fig. (2.2). The effect of hybridization on the orbitals of atomic *p* electrons. On the left hand side of the Figure the contour curves of an *s* and a *p* orbital, on the right hand side that of a hybrid are exhibited. (After C. A COULSON l.c.)

calculated from the atomic eigenfunction is shown. With the increase of the hybridization parameter the density cloud is more and more shifted to the one half of the nucleus and its size increases. Accordingly, the strength of the σ bond will have its maximum at a higher nuclear separation value because for lower kinetic energies a higher absolute value of the potential energy can be expected. The kinetic energy is a function rapidly varying with nuclear separation, whereas the potential energy varies comparatively slowly. If the non-hybridized orbital is used for adjusting the equilibrium nuclear separation the rapid variation of the orbital with nuclear separation actually plays an important role, whereas, when hybridized orbitals are used, by properly varying the hybridization parameter within certain limits, it can be achieved that with the increase of nuclear separation the shape of the orbital significant for the potential energy varies in such a manner that the area giving negative contribution greatly increases. Meanwhile the orbital takes a shape which causes a considerable decrease in the kinetic energy too. Thus we see that the increase of the strength of the σ bonds is associated with that of the equilibrium nuclear separation.

Let us now investigate how the variation of the strength of the σ bond affects that of the total energy of the molecule. The total energy of the molecule

can, to a first approximation, be composed of the energies of a σ and a π bond. According to the above the energy of the σ bond increases with the increase of nuclear separation. At the same time the energy of the π bond decreases since the mutual overlap of the p_y and p_z electron orbitals taking part in the bonds decreases with the increase in nuclear separation. After all the equilibrium state is determined by the fact whether the energy variation of the σ bond or that of the π bond is steeper. In the O_2 molecule the O^{6+} ionic core is very small, the respective electron orbits p_y and p_z of the two atoms (which take part in the bond) may closely approach each other. Thus in the O_2 molecule the π bond is very strong and the hybridization of the σ bond is low.

To investigate the diatomic molecules built up of the other elements of the VI_b group the problem of electronic structure must be treated in a much more general manner. For these molecules the size of the ionic core keeps increasing with the increase of atomic number. From this follows, on the one hand, that the orbital of the p_x electrons taking part in the σ bond also extends, increasing thus the atomic separation most favourable for the σ bonds and, on the other, that the strength of the π bonds will also be affected. The π orbitals, as we have already mentioned, are created from atomic orbitals the symmetry axes of which are straight lines running parallel to each other at a distance equal to the nuclear separation. If the nuclear separation increases and the increase of the electron orbitals p_y and p_z cannot keep up with it, the overlap of the π orbitals and with it the strength of the π bonds decreases. If the σ bonds are stronger than the π bonds, the solid form becomes more stable because in it there are two σ bonds for two atoms, while in the molecule these are one σ and one π bond. The same applies to sulphur, selenium, tellurium and polonium at room and lower temperatures. Diatomic molecules of these elements can be observed to exist only under special conditions (at higher temperatures, in discharge tubes etc.). The data for these molecules are given in Table (1, II). Spectroscopic analysis shows that the ground state of the S_2 molecule is a $^3\Sigma_g^-$ state and that of the Se_2 molecule a $^1\Sigma_g^+$ state. The latter, however, requires additional confirmation. It is worth while surveying the values of equilibrium nuclear separation, as these are known up to tellurium (partly from electron diffraction experiments). These values form a well observable monotonous series exhibiting no anomalous value, not even for selenium. The regular behaviour of the series is still more obvious if the equilibrium nuclear separation of molecules is compared with the smallest atomic separation of solids. The difference between the two quantities amounts to about $\sim$ 0,2 Å. It seems most probable that the ground state of the Se_2 and Te_2 molecules is a $^3\Sigma_g^-$ state.

In any case the above considerations suggest that the determination of the electronic structure of the Se_2 and Te_2 molecules requires further experimental investigation, which can be carried out in two ways. One way is spectroscopical,

by observing and analysing the spectra of Se_2 and Te_2 molecules. The problem can be decided by an accurate analysis of the ground state. We have seen, however, that the two ground states also differ from each other in their magnetic properties. The ${}^3\Sigma_g^-$ state is paramagnetic while the ${}^1\Sigma_g^+$ state is diamagnetic. Thus the problem can also be decided by the methods of electronics, by observing the paramagnetic resonance effect.

Of the XY type molecules of the VI_b group SeO and TeO have been observed to exist. Both molecules can be observed spectroscopically. It would be important to determine the structure of both molecules accurately, as, according to recent studies on selenium semi-conductors, oxygen present in the air may play an important role in creating perturbation levels. It is possible that oxygen gets into the crystal lattice of selenium and tellurium through such types of molecules. From the theoretical standpoint the structure of these molecules can be described as follows. One of the constituent atoms in these molecules always is an oxygen atom of very small inner atomic core. The overlap of the orbitals of the p_y and p_z electrons taking part in the π bond is appreciable and the π bond is a great deal stronger than that of the homonuclear molecule created from the other (not oxygen) atom. Thus the strength of the π bond in the XO molecule may closely approximate that in the S_2 molecule ; the probable ground state is a ${}^3\Sigma_g^-$ state and the gas consisting of the molecules is likely to be paramagnetic.

§ 3. The electronic structure of semi-conducting selenium and tellurium

Of the elements of the VI_b group oxygen in the solid state forms a molecular lattice consisting of O_2 molecules. Sulphur may be built up of rings, or, in another form, of chains of sulphur atoms, held together by strong van der Waals bonds. The red form of selenium also consists of rings built up of 8 atoms held together by van der Waals bonds. The semi-conducting form of selenium and tellurium also exhibits chain-like structure ; the chains are held together by strong van der Waals bonds. The stable form of polonium at low temperature exhibits a simple cubic lattice, from which the lattice of selenium and tellurium can be obtained according to A. J. BRADLEY [7], by linearly shifting the lattice planes. In the following the crystal lattice of selenium and tellurium will be investigated and based on simple quantum chemical considerations the energy spectrum of an electron moving in such a crystal lattice will be determined.

The crystal structure is, of course, of decisive importance for the electronic structure. The most important data of the crystal structure are listed in Table (3, I) where a is the distance of atoms in the same position in neighbouring chains ; c is the distance between atoms of similar position in the same chain ; d is the distance of the closest lying atoms in the same chain ; b is the smallest distance between atoms in neighbouring

chains and α is the valence angle. Figure (3,1) shows the crystal structure of selenium and tellurium after A. VON HIPPEL. The Figure clearly shows the chains formed from selenium and tellurium atoms, respectively, and the hexagonal structure of the crystal. The Figure also shows the cubic structure

Table (3,I)
Characteristic constants of the crystal lattice of selenium and tellurium

	Se	Te
a distance of atoms in the same position in neighbouring chains	4,34	4,44
c distance between atoms of similar position in the same chain	4,95	5,92
b distance of the closest-lying atoms in neighbouring chains	3,46	3,74
d distance of the nearest neighbouring atoms in the same chain	2,32	2,86
α valence angle	105,5°	102,6°

of polonium from which the selenium and tellurium lattice can be derived. A remarkable feature of the selenium and tellurium lattice is that in it the smallest distance d between atoms in the same chain is a great deal smaller than b, the smallest distance between atoms in neighbouring chains. The chains wind up round the a axis (it is sometimes called the c axis). The magnitude of the valence angle 105,5° and 102,6° resp. is much nearer to 90° than to 180°. The projection of the atoms on the plane perpendicular to the a axis exhibits hexagonal symmetry.

First, the electronic structure of a hypothetical crystal will be investigated, which is obtained by uniformly expanding the whole crystal lattice so that the atoms may not affect each other. In determining the proper linear combination of the atomic orbitals, however, we do not completely neglect the influence of the neighbouring atoms. This is taken into account insomuch as they take part in establishing the symmetry of the crystal. Thus, the atomic orbitals are combined and grouped according to the symmetry properties of the crystal field around a specially selected atom. Second, we only take the interaction of atoms in the same chain into account. Third, we describe the effect of the other atoms qualitatively too. We proceed by the same steps in setting up the orbitals of the electrons in the valence and the conduction band. These steps correspond to the order of physical importance as it can clearly be seen from the data of the Table (3, I) that the bonds between atoms in the same chain are much stronger than those between atoms in neighbouring chains. Thus, it seems to be quite natural to lay emphasis on the treatment of the chain,

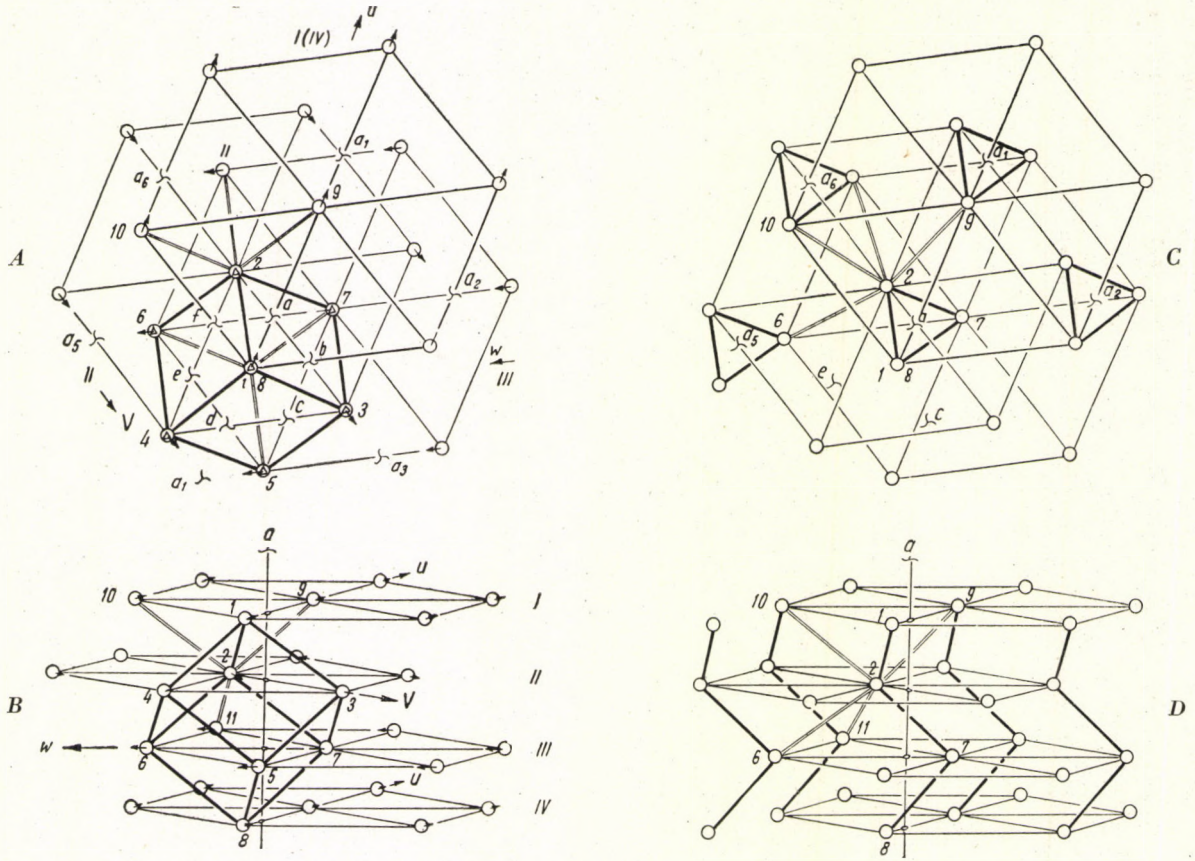


Fig. (3.1). The lattice of selenium, tellurium and polonium. *A* and *B* indicate the cubic lattices of polonium. u, v and w denote the shifts of the lattice planes, with the aid of which the lattice of selenium or tellurium is obtained from the cubic lattice of polonium. *C* and *D* indicate the lattice of selenium or tellurium. The distances in Table (3,I) are those of the following atoms: $a = \overline{67}$, $c = \overline{18}$, $b = \overline{26}$ and $d = \overline{27}$.

because the properties of semi-conducting selenium and tellurium depend a great deal on those of the chain.

According to the above programme, for the selection of the correct linear combination of atomic orbitals the perturbation of the two neighbouring atoms must first be taken into account. The symmetry group of the resulting pattern is the C_{2v} group, the symmetry operations of which are the following: a C_2 axis which lies in a plane determined by the atom 7 and its two neighbours (2 and 8) and halves the angle (2, 7, 8) (see Fig. (3,1)). The symmetry operation σ_v is a reflection on the (2, 7, 8) plane and the σ_v' is a reflection on the plane perpendicular to the (2, 7, 8) plane and containing the C_2 axis. All the elements of the group are of the first order. The group has four one-dimensional irreducible representations, which can be divided into two groups according to whether they are even (A_1 and A_2) with respect to the operation C_2 or odd (B_1 and B_2). This symmetry property must be pointed out because it will be of extreme importance for the further classification of the atomic orbitals.

Table (3,II)
Characters of the C_{2v} group

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	—1	—1
B_1	1	—1	1	—1
B_2	1	—1	—1	1

Let us consider the selenium atom at point 7. The orientation of its orbitals is fixed by the direction of the axes x, y and z of the coordinate system attached to it in the conventional manner. (See Appendix I.) The coordinate system is set up in such a way that its origin is at point 7, the z axis is perpendicular to the (2, 7, 8) plane and the C_2 axis cuts the angle formed by the x and y axes in halves. In Appendix I the orbitals of the *ns*, *np* and *nd* electrons in the free selenium and tellurium atom are described. The radial parts are not given as their detailed form is not necessary for our qualitative considerations. The orbitals given in Appendix I do not form a basis for the C_{2v} group. The proper orbitals can be obtained from the states of equal energy by forming linear combinations

$$\psi_{ns}\,, \qquad (A_1) \qquad (3,1)$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{Ap} &= \psi_{npx} + \psi_{npy}\,, && (A_1)\\ \psi_{Bp} &= \psi_{npx} - \psi_{npy}\,, && (B_1)\\ \psi_{npz}\,, & && (B_1) \end{aligned}\right\} \qquad (3,2)$$

$$\left.\begin{aligned} &\psi_{nd\gamma_1}, && (A_1)\\ &\psi_{nd\gamma_2}, && (B_1)\\ &\psi_{nd\varepsilon_1}, && (A_1)\\ \psi_{Ad} &= \psi_{nd\varepsilon_2} - \psi_{nd\varepsilon_3}, && (A_2)\\ \psi_{Bd} &= \psi_{nd\varepsilon_2} + \psi_{nd\varepsilon_3}. && (B_2) \end{aligned}\right\} \quad (3,3)$$

We have indicated in the brackets, to which irreducible representation of the C_{2v} group the orbital belongs. In the atom the p and d energy levels are 3 or 5 times degenerate. In the selenium chain, however, these states are no longer degenerate ; they separate under the influence of the perturbing field of the crystal. The bands of the selenium chain are formed from these separated atomic levels.

Before discussing the building up of selenium chains the advantages of the use of hybrid orbitals will be investigated. When treating the molecules we have seen that the atomic orbitals taking part in the formation of hybrid orbitals are of the s and p type. It is known further that hybrid orbitals are suitable to account for the valence angle different from 90° [8]. Thus, if the orbitals of the ns electrons are combined linearly with those of the np_x and np_y electrons, respectively, by properly choosing the constants orbitals can be obtained which have maxima in the respective directions 27 and 78, and in these directions the orbitals exhibit such shapes which make the bonds stronger. If the calculations are to be carried out by a product total eingenfunction i. e. we restrict ourselves to the first approximation of the molecular orbital method, then we must, of course, provide orthogonality for the individual orbitals to each other. This can be achieved by combining the np_x, np_y and ns orbitals linearly with properly chosen coefficients. Let us denote the hybrid orbitals in the following way

$$\left.\begin{aligned} \psi_{npxis} &= \psi_{npx} + c\ \psi_{ns}\ ,\\ \psi_{npyis} &= \psi_{npy} + c\ \psi_{ns}\ ,\\ \psi_{nsix} &= \psi_{ns} + c'\psi_{npx},\\ \psi_{nsiy} &= \psi_{ns} + c'\psi_{npy}. \end{aligned}\right\} \quad (3,4)$$

The introduction of orbital (3,4) in Table (3,1)—(3,3) makes the following changes necessary : in (3,2) to carry out the substitutions $\psi_{npx} \rightarrow \psi_{npxis}$, $\psi_{npy} \rightarrow \psi_{npyis}$ and in (3,1) to replace ψ_{ns} by $\psi_{ns} + c\,(\psi_{npx} + \psi_{npy})$. As we have formed the linear combination of the orbitals belonging to the identical irreducible representation of the group the symmetry properties remain unchanged. Thus the new hybrid orbitals are

$$\psi_{nsi} = \psi_{ns} + c' \left\{ \psi_{npx} + \psi_{npy} \right\}, \qquad (A_1) \qquad (3{,}1a)$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{Api} &= \psi_{npxis} + \psi_{npyis} = \psi_{npx} + \psi_{npy} + 2c\,\psi_{ns}, && (A_1) \\ \psi_{Bpi} &= \psi_{npx} - \psi_{npy}, && (B_1) \\ & \psi_{npz}, && (B_1) \end{aligned}\right\} \quad (3{,}2a)$$

$$\left.\begin{aligned} & \psi_{nd\gamma_1}, && (A_1) \\ & \psi_{nd\gamma_2}, && (B_1) \\ & \psi_{nd\varepsilon_1}, && (A_1) \\ \psi_{Ad} &= \psi_{nd\,\varepsilon_2} - \psi_{nd\varepsilon_3}, && (A_2) \\ \psi_{Bd} &= \psi_{nd\,\varepsilon_2} + \psi_{nd\varepsilon_3}. && (B_2) \end{aligned}\right\} \quad (3{,}3a)$$

Now we proceed to determine the energetical order and the characteristics of energy bands. This determination is purely qualitative and is based on the following well-known facts. The orbital of metal electrons can be obtained by forming the linear combinations of the atomic orbitals

$$\psi_M = \sum_i c_i \psi_{in}. \qquad (3{,}5)$$

ψ_{in} is an orbital of the i-th atom ; n stands for all the quantum numbers. In (3,5) we have to sum over all the atoms of the lattice and over all states of the atoms. In practice, however, we have to sum over those states only the orbitals of which overlap.

If the overlap of atomic orbitals is small the atomic level remains unaffected. If the overlap is large and the symmetry conditions are favourable the band formed will be of considerable width, the band width being determined by

$$\beta_{ij} = \beta = \int \psi_i^* H \psi_j \, d\tau, \qquad (3{,}6)$$

where β_{ij} is the exchange integral. ψ_i and ψ_j resp. are the eigenfunctions of the two states and H is the one-electron Hamiltonian. β_{ij} is significant only when i and j are neighbouring atoms, and is denoted by β. The theory has been worked out for linear chains. The generalization for non-linear chains and plane and space lattices is easy in principle, in practice, however, it leads to very complicated calculations. The following considerations are but of qualitative character and thus several trivial results which can otherwise be obtained by the theory of linear chains will also be used.

First we shall treat the *ns* and *np* states, the electrons of which take part in the bonds. The electron in the *ns* state is strongly bound in the atom. The electron orbitals of the neighbouring atoms in the selenium chain do not overlap

to a great extent, not even at the real equilibrium nuclear separation. Combining with the orbital a small proportion of np_x and np_y orbitals does not change this fact very much. The band formed from the *ns* state is not too broad and it is not the electrons of this band that contribute much to the binding energy. In the atom the *np* state has, apart from the spin, threefold degeneracy. The *np* state ceases to be degenerate owing to the perturbation of the crystal lattice. The energy change is the most significant for the valence band formed from the ψ_{Api} atomic state, since the greatest overlap between neighbouring atoms is that between the ψ_{Api} orbitals, because these extensive hybrid orbitals lie along the internuclear axes and between them. Thus the valence band is one of considerable width, in which not only the lower edge of the band but the average value of the energy of the electrons in the band exhibits a considerable minimum. The upper edge of the band rises very slowly, or, it may occur that the effect of hybridization is so strong that the upper edge takes the shape of a curve exhibiting a minimum.

The symmetry axes of the ψ_{npz} orbitals in the diatomic molecules of selenium and tellurium run parallel and closer to each other than in the semiconductor. Thus, a weaker π bond is created. In the semi-conductor the symmetry axes are not only wider apart from each other but rotate round the internuclear axis by an angle of about 60°. Thus the band formed from the ψ_{npz} orbitals is narrow, because the symmetry axes of the orbitals belonging to the various atoms lie on divergent straight lines and thus the overlap of the orbitals is considerably diminished.

Finally, the position of the band corresponding to the ψ_{Bpi} orbital is the following. The ψ_{Bpi} orbitals are such that the density takes considerable values along the axis connecting the nuclei of selenium atoms. It has, however, a nodal plane which contains the C_2 symmetry axis and is perpendicular to the (2,7,8) plane. Its maximum value is reached in the neighbourhood of the plane perpendicular to the C_2 axis. Along the internuclear axis the potential takes rather large values. If the chain structure of selenium is taken into account it is at once evident that in the area surrounded by the chain, where the potentials of several ions superpose, the potential takes a larger value than in the area outside the chain where only the potentials of the two neighbouring ions are appreciable. The ψ_{Bpi} orbitals in neighbouring atoms overlap fairly well. Most part of the overlap region, however, is outside the chain and thus the absolute value of β is rather small. The width of the band is not too great, this being determined just by the magnitude of β. It should be noted that the large nuclear separation of the σ bonds also decreases the overlap of ψ_{Bpi} orbitals and with it the magnitude of β. This band must differ from the others also in that at the equilibrium separation of selenium and tellurium it rises high above the valence band. This is possible only if the band is originally antibonding (i. e. it exhibits no minimum) or if the minimum value of the lower edge of the band is at a much higher separation

value than the equilibrium nuclear separation of selenium and tellurium. It must be kept in mind that the positions of the Ap_i and Bp_i states in the selenium chain are to a certain extent similar to that of the bonding and antibonding orbitals formed from the orbitals of the atoms in diatomic molecules. At a very large nuclear separation the energies of the two orbitals are equal and in the equilibrium state the essential difference between the two orbitals is that there where the potential energy appreciably decreases on account of the mutual approach of the atoms, the ψ_{Bpi} orbitals (antibonding orbital in the molecule) have a nodal plane in the solid while the Ap_i (the bonding orbital) takes considerable values at that place. We may thus draw the final conclusion that the band formed from the ψ_{Bpi} orbitals may separate from those formed from the other p orbitals and in the neighbourhood of equilibrium nuclear separation it is high above their upper edge.

Of the conduction bands of selenium the most important are those formed from the excited nd orbitals of the atom because of the excited orbitals the nd orbitals are the lowest. This is confirmed by the experimental fact that the lowest excited states of selenium and tellurium atoms are multiplets belonging to the $(ns)^2(np)^3nd$ electron configuration. The states created from the atomic states partly as linear combinations belong to the following irreducible representations of the C_{2v} group : $nd\gamma_1$ and $nd\varepsilon_1$ to A_1 ; $nd\gamma_2$ to B_1 ; Ad to A_2 ; Bd to B_2. Thus almost all the bands belong to different representations and it is justified to investigate the properties of the individual bands separately. The independence of the bands formed from the $nd\gamma_1$ and $nd\varepsilon_1$ states in the zero approximation is directly shown by the atomic orbitals. Of the bands thus formed the $nd\gamma_2$ band is the broadest. The orbital $\psi_{nd_{\gamma 2}}$ is of such a shape (see Appendix I) that it exhibits high density on and around the internuclear axis and thus the orbitals of the neighbouring atoms overlap to a considerable extent. The $nd\gamma_2$ band plays the most important part. To compare it with any of the p bands, the Ap_i band would be the most suitable. The width of the Ad, Bd and $nd\varepsilon_1$ bands is a great deal smaller than that of the $nd\gamma_2$ band, because in the direction of the σ bonds (strictly speaking in a somewhat different direction) the electron orbitals have nodal surfaces. The width of the $nd\gamma_1$ band is still smaller, because the orientation of the $nd\gamma_1$ states is similar to that of the np_z states and our remarks on the latter also apply here. Naturally, in the case of d bands as well as of bands formed from other atomic states the orbitals keep their atomic character all the more the less the atomic orbitals are superposed at the equilibrium nuclear separation of the solid. Thus in bands relatively narrow such as Ad, Bd, $nd\gamma_1$ and $nd\varepsilon_2$ the atomic d character is kept in the solid body too, while in bands of great width such as $nd\gamma_2$ the d character is smeared.

As regards the formation of bands only the properties of atoms in the chain have so far been taken into consideration. The forces pressing the chains together are much stronger than the van der Waals forces acting between satu-

rated diatomic molecules, thus their effect cannot be neglected. Their significance will now be nvestigated from the standpoint of the principle of maximum overlap. The influence of neighbouring chains is the weakest in the valence band where, owing to the use of hybrid orbitals, the density maximum of the orbital is in the area bounded by the chain. The perturbation of neighbouring chains exerts the strongest effect on the $nd\gamma_1$ and np_z bands, which form bands of small width in the chain. The orbitals of these stretch out to a great distance from the area bounded by the chain and in the neighbouring chains atoms of positions favourable for overlap can also be found. In spite of this bands of appreciable

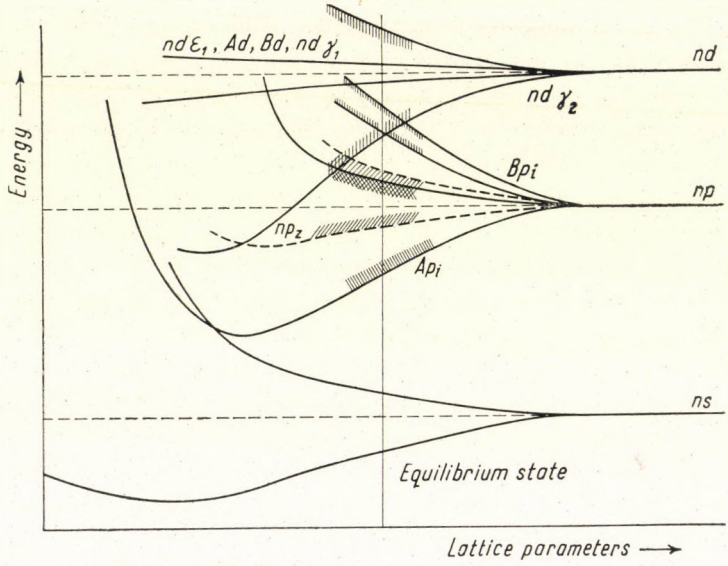


Fig. (3.2). Energy spectrum of the electrons of selenium and tellurium

width are not created in this way as the distance between the ehains is sufficiently great to prevent it by itself.

After these preliminary considerations we now proceed to set up the complete electronic structure. The factors determining the relative positions of the bands are to be taken into account. Fig. (3,2) is a qualitative representation of the electronic structure of semi-conducting selenium and tellurium. The Figure seems to be most typical of the electronic structure of tellurium. The ns_i band in tellurium lies far enough from the valence and conduction bands for its role to be neglected in connection with conduction problems. In such problems the position of the *np* and *nd* bands is of decisive importance. The orbitals of *np* electrons are larger than those of atomic *nd* electrons but the difference between the extents of the *np* and *nd* orbitals is not too great (in any case the difference is much smaller than between the corresponding electron orbitals in the hydrogen

atom). This difference increases if we take into account the fact that the electron orbitals of valence bands are hybrid orbitals, the extent of which may highly exceed that of the p orbitals. This may result in raising the lower edge of the nd conduction band at the equilibrium nuclear separation while the upper edge of the valence band scarcely changes its position or rises slowly. Between the two bands there is a forbidden energy gap, the magnitude of which rapidly decreases with the decrease of nuclear separation and the two bands may overlap at a nuclear separation not much smaller than the equilibrium nuclear separation.

In selenium the energy of the atomic s state lies lower and the difference between the p and d states is greater. Accordingly, the ns_i band is shifted downwards and becomes narrower as compared to tellurium, however, the forbidden energy gap between the bands formed from the p and d states increases in the equilibrium state and the p and d bands overlap at a smaller nuclear separation value (as compared to the equilibrium nuclear separation) in selenium than in tellurium. In polonium the shift is of the opposite direction. The difference between the s and p and the p and d levels, respectively is so small that on the one hand the ns_i and Ap_i bands melt together to one valence band and on the other the p and d bands already overlap at nuclear separation values greater than the equilibrium nuclear separation, which accounts for the metallic behaviour of polonium.

The electronic structure described here is not contradictory to the well-known scheme of selenium and tellurium chains, according to which the main roles in binding are played by the σ bonds. There is one such σ bond per atom in the selenium chain and each atom contributes one electron to each of the two σ bonds starting from it. The remaining two electrons occupy the p_z orbit which does not take part in the bond. In the molecule, however, of the four p electrons of the atom only one is found in a σ bond, the other three take part in π bonds. Of the π electrons two are bonding and one is antibonding and thus only two electrons per atom take part in keeping the molecule stable, one of them in a σ and the other in a π bond. The stability relation between the diatomic molecule of the solid of chain structure is determined by the relative strengths of the σ and π bonds. In the case of selenium and tellurium the hybrid orbitals favourably influence the creation of strong σ bonds, which cannot be counterbalanced by the π bonds weakened by the extensive electron orbitals of the electrons in the σ bonds.

§ 4. Electronic structure of selenium and tellurium according to Callen

The electronic structure of selenium and tellurium has been treated theoretically by several authors [9]. It was CALLEN who first dealt with the problem in much detail. To explain the electronic structure of selenium and tellurium (for brevity both are referred to herafter as tellurium) CALLEN simplified the

crystal structure of tellurium in such a way that he replaced the tellurium chain by an atomic chain in which the atoms are connected with each other through their np_z electrons and the eigenfunctions of the np_x and np_y electrons overlap but to a small extent. CALLEN's second assumption is that the hexagonal symmetry of the tellurium chain can be replaced by tetragonal symmetry without any infavourable consequence. The point group of this hypothetical tetragonal crystal is D_{4h} and the orbitals of the separated atoms can be assigned to irreducible representations in a manner described in Appendix I. By bringing the atoms nearer to each other the true chain is obtained. The *np* and *nd* levels, which are degenerate in the separated atom, split up in a way determined by the symmetry conditions

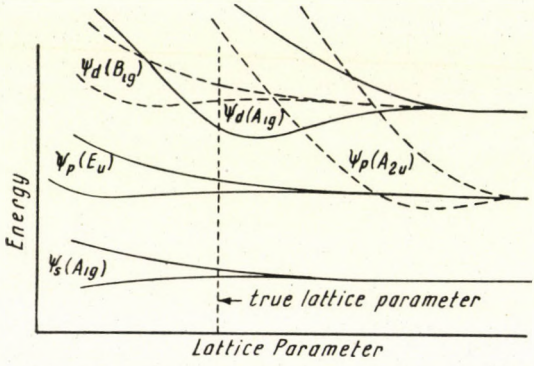


Fig. (4.1). Energy band spectrum of the electrons of tellurium. (Schematic figure according to H. B. CALLEN)

of the perturbing field represented by the crystal lattice. The orbitals belonging to identical irreducible representations and to the same level of the free atom may remain of identical energy. Thus the threefold degenerate atomic *np* level splits up into two groups, of which the np_z belongs to A_{2u} and np_x and np_y to the two-dimensional E_u. Thus in the real crystal the *p* level splits up into one non-degenerate and one degenerate level, which can accommodate 2 and 4 electrons per atom, respectively, taking the spin also into account. By inspecting the atomic separation we may observe that in the tetragonal crystal the np_z band is broad and the degenerate np_x and np_y bands are narrow. The atomic *nd* level splits up into three non-degenerate and one doubly degenerate bands. In the tetragonal crystal the band widths will be different. Some of the bands will be narrow and some broad. The electronic structure proposed by CALLEN is shown in Fig. (4,1). Unfortunately, this electronic structure is entirely false because the underlying crystal lattice has nothing to do with the crystal lattice of selenium and tellurium. This is confirmed by the following facts. The value of the valence angle in the real chain is 105,5° and in CALLEN's chain 180°. In the real selenium chain any selected atom is connected to its two neighbours

by two different electron orbitals (e. g. the np_x and np_y orbitals). The valence angle now is 90°, a relatively small distortion of which is the value of the true valence angle 105,5°. In CALLEN's chain any atom is connected to its two neighbours by the two ends of one atomic orbit (correspondingly the valence angle is 180°). Thus the difference between the true chain and that of CALLEN is not small and quantitative but essential and qualitative. An interesting consequence of this as regards the electronic structure is e. g. that according to CALLEN at the equilibrium lattice parameter value there is no electron in the orbital which would hold the chain together. The electrons occupy orbitals perpendicular to the chain and the atoms are held together to form layers by very weak forces. Thus CALLEN's chain splits into atoms and CALLEN's tellurium to layers. CALLEN's model contradicts to even the most trivial properties of the tellurium crystal and not much reality can be attributed to the electronic energy band spectrum introduced by him on the basis of this model. We shall not deal here with the contradictions which may arise from the more detailed discussion of this electronic structure.

Appendix I

Atomic orbitals in the molecular and crystal theory and some of their properties

In the outer, non-closed electron shells of the atoms of the VI_b group of the periodic table there are *ns* and *np* electrons. In addition to these for the excited states of the molecules (crystal) the energetically lowest excited states of the atom must also be taken into account. These are *nd* states. It is suitable to survey these states of the atom and to arrange them with special regard to the symmetry properties of the solid.

The orbitals of the *ns*, *np* and *nd* electrons are

$$\psi_{ns} = f_s(r)\,. \tag{I 1}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{npx} &= f_p(r)\frac{x}{r} = f_p(r)\sin\vartheta\cos\varphi\,, \\ \psi_{npy} &= f_p(r)\frac{y}{r} = f_p(r)\sin\vartheta\sin\varphi\,. \\ \psi_{npz} &= f_p(r)\frac{z}{r} = f_p(r)\cos\vartheta\,. \end{aligned}\right\} \tag{I,2}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{n\ \gamma_1} &= f_d(r)\,(2z^2 - x^2 - y^2)/r^2 = f_d(r)\,(3\cos^2\vartheta - 1)\,, \\ \psi_{nd\gamma_2} &= f_d(r)\,(x^2 - y^2)/r^2 = f_d(r)\sin^2\vartheta\cos 2\varphi\,, \\ \psi_{nd\varepsilon_1} &= f_d(r)\,xy/r^2 = f_d(r)\sin^2\vartheta\sin 2\varphi\,. \\ \psi_{n\ \varepsilon_2} &= f_d(r)\,xz/r^2 = f\ \ (r)\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi\,, \\ \psi_{n\ \varepsilon_3} &= f_d(r)\,yz/r^2 = f_d(r)\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi\,. \end{aligned}\right\} \tag{I,3}$$

In listing the orbitals (I,1), (I,2) and (I,3) we have taken into account that real orbitals are to be used. The contour surfaces of these orbitals are shown in Fig. (I,1). The contour surfaces are such surfaces of equal electron density inside which $\sim$ 90 per cent of the total electronic charge is found. In the Figure we have indicated the irreducible representation of the D_{4h} point group to which the eigenfunction belongs. In Table (I,I) we have listed the characters of the point

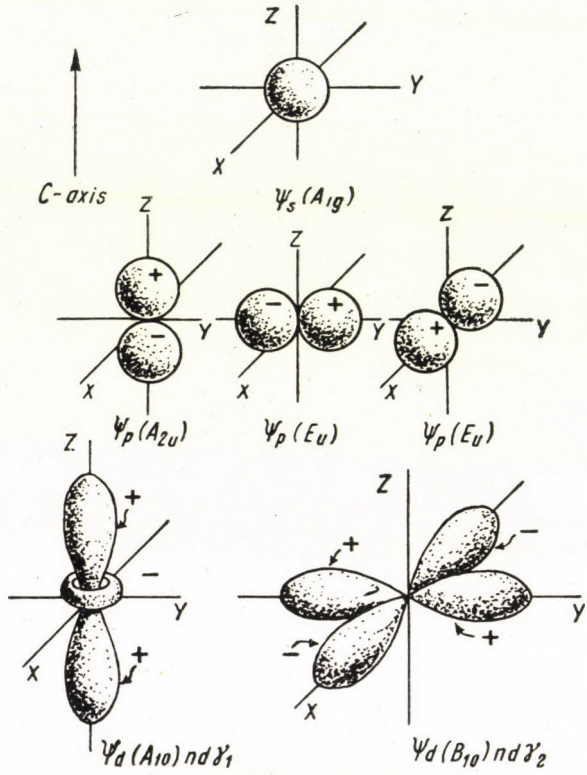


Fig. (I.1). Orbitals of the separated atoms and their symmetry properties according to the D_{4h} group. (See H. B. CALLEN l. c.) For the *d* orbitals the notation used in the present paper is also included. $nd\varepsilon_1$ is similar in shape to $nd\gamma_2$, rotated through an angle $\frac{\pi}{4}$. $nd\varepsilon_2$ and $nd\varepsilon_3$ are similar to $nd\varepsilon_1$, except for lying in the $x - z$ and $y - z$ planes, resp. instead of the $x - y$ plane.

group. The notations used in Fig. (I,1) are identical with those in the Table. The point group is of the sixteenth order and the elements can be grouped into ten classes. The elements generating the group are : C_4^z, a rotation through a quarter of a full angle round the Z axis ; C_2^x, a rotation through π round the X axis perpendicular to the Z axis. i means the inversion. The individual columns of the Table are headed by the elements representing the class obtained as the product of the generating elements. According to the operation of inversion the

ten irreducible representations can be divided into two groups, to an even (g) and an odd group (u). There are eight one-dimensional and two two-dimensional irreducible representations.

Table (I.I)
Characters of the D_{4h} point group

	E	$(C_4^z)^2$	C_4^z $(C_4^z)^3$	C_2^X $C_2^X(C_4^z)^2$	$C_2^X\ C_4^z$ $C_2^X\ (C_4^z)^3$	i	$i(C_4^z)^2$	iC_4^z $i(C_4^z)^3$	iC_2^X $iC_2^X(C_4^z)^3$	$iC_2^XC_4^z$ $iC_2^X\ (C_4^z)^3$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	—1	—1	—1	—1	—1
A_{2g}	1	1	1	—1	—1	1	1	1	—1	—1
A_{2u}	1	1	1	—1	—1	—1	—1	—1	1	1
B_{1g}	1	1	—1	1	—1	1	1	—1	1	—1
B_{1u}	1	1	—1	1	—1	—1	—1	1	—1	1
B_{2g}	1	1	—1	—1	1	1	1	—1	—1	1
B_{2u}	1	1	—1	—1	1	—1	—1	1	1	—1
E_g	2	—2	0	0	0	2	—2	0	0	0
E_u	2	—2	0	0	0	—2	2	0	0	0

REFERENCES

1. See e. g. A. R. VON HIPPEL, J. Chem. Phys., **16**, 372, 1948.
2. See e. g. G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules, pp. 502—581, D. Van Nostrand Comp., 1953; LANDOLT—BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Vol. I, Part 4, Kristalle, pp. 523—525, Springer Vlg., Berlin, 1955.
3. See e. g. H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, p. 191, Springer Vlg., Berlin, 1954.
4. See e. g. H. HARTMANN l. c. p. 193.
5. F. HUND, Linienspektren und periodisches System der Elemente, J. Springer, Berlin, 1927.
6. G. NORDHEIM-PÖSCHL, Ann. Physik, **26**, 258, 1936.
7. A. J. BRADLEY, Phil. Mag., **48**, 477, 1924; N. K. SLATTERY, Phys. Rev., **21**, 378, 1923; ibid. **25**, 333, 1925; see also A. R. VON HIPPEL l. c.
8. See e. g. C. A. COULSON, Valence, p. 187, Clarendon Press, Oxford, 1952.
9. H. B. CALLEN, J. Chem. Phys., **22**, 518, 1954.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТЕЛЛУРА И СЕЛЕНА

Р. ГАШПАР

Р е з ю м е

Исследуется электронная структура теллура и селена на основе хорошо известных результатов теории квантовой химии и твердого тела. Определяется спектр энергии электронов полупроводников теллура и селена, учитывая известную структуру решетки кристалла и электронную структуру атомов. Главной характеристикой спектра энергии является сложность зон валентности и проводимости. Последние являются наложением двух зон. В одной из них подвижность носителей зарядов мала, а в другой — велика.

Статья оканчивается критикой картины электронной структуры Каллена.

THEORETICAL INTERPRETATION OF THE OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF TELLURIUM, SELENIUM AND THEIR ALLOYS

By

R. GÁSPÁR

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, KOSSUTH LAJOS UNIVERSITY, DEBRECEN AND RESEARCH GROUP FOR THEORETICAL PHYSICS, HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 3. VII. 1956)

In an earlier paper [1] the energy band spectra of the metal electrons of selenium and tellurium have been determined with the aid of quantum chemical considerations. Based on these energy band spectra the present paper is concerned with the theoretical interpretation of the dependence of the infrared absorption spectrum of tellurium on the polarization of incident radiation, the soft X-ray absorption spectrum of selenium and tellurium, the anisotropy of electrical conductivity and the anomalous variation of the Hall coefficient of tellurium with temperature.

Introduction

In an earlier papar [1] the crystal structures of tellurium and selenium have been studied in detail. It has been shown that the crystal lattice of tellurium can, to a first approximation, be resolved into chains consisting of tellurium atoms. To investigate the behaviour of the energy terms of the atoms as regards the symmetry of field established in the chain we may select from the states linear combinations out of which we build up the eigenfuctions of metal electrons. The symmetry group is the C_{2v} group and the symmetry operation most important for the absorption spectrum is the C_2 operation. (For a detailed description of the symmetry group and its elements see [1].) The functions and elements invariant with respect to the C_2 operation are grouped in class A, while the antisymmetrical functions and elements are grouped in class B. This grouping makes possible to set up the eigenfunctions of metal electrons and provides qualitative information as regards the relative positions, widths and densities of states of the bands. Based on the above considerations the energy spectrum of the metal electrons of tellurium has been determined as shown in Fig. (3,2) of paper [1]. Fig. 1 below shows but a small part of the spectrum which corresponds to the equilibrium state. It can readily be seen that the two most critical parts of the energy spectrum, i. e. the valence and the conduction band are composed of several bands. The valence band is the superposition of two bands, namely the Ap_i and the np_z band. The Ap_i band contains the electrons which, to use the everyday terms of chemistry, hold together the tellurium chain by single bonds. The electrons in the np_z band are similar to the π electrons of organic compounds with the essential difference that the p_z orbitals on the

different atoms are not parallel to each other, but the directions of the z axes form an angle of about 50°. The conduction band also is a superposition of several bands. Of the d bands the most important is the $nd\,\gamma_2$ band, its position being similar to that of the Ap_i band. The other d bands are narrow and do not play any part in conduction or optical problems. One of the most important and

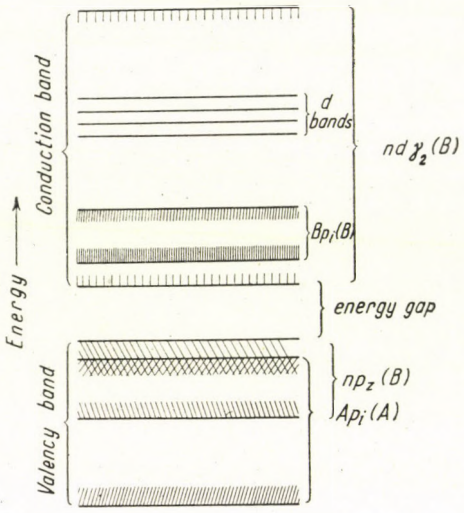


Fig. 1. Energy spectrum of the metal electrons of tellurium. The letters A and B in brackets refer to the behaviour as regards the symmetry operation C_2 (see the text for more detail).

typical component bands is the Bp_i band, which plays an important part in conduction problems owing to its high density of states and in optical problems owing to its π structure. In the present paper an attempt will be made to interpret some optical and electrical properties of selenium and tellurium on the basis of the above electronic structure.

§ 1. Interpretation of the infrared and soft X-ray absorption spectra

One of the most interesting properties of tellurium is the anomalous behaviour of its infrared absorption spectrum. The diagram taken from the spectrum by LOFERSKI [2] is shown in Fig. (1,1) where the transmission is plotted against the energy of incident quanta. It is clear from the figure that the shape of the absorption spectrum greatly depends on the polarization of incident radiation. If the radiation is polarized perpendicular to the hexagonal axis of the chain the absorption begins to occur at lower frequencies than if the polarization is parallel to the hexagonal axis. The forbidden energy gaps obtained from the two absorption band edges by A. NUSSBAUM are 0,36 eV and 0,32 eV, respectively, which clearly indicates that the difference is not too great. This is also clearly

shown in LOFERSKI's figure. The theoretical explanation of this interesting experimental fact is the following.

Let us investigate the case when the tellurium atoms are at very great distances from each other, keeping, however, their chain-like arrangement. The selection rules obtained for such an arrangement will apply, although only approximately, to the semi-conductor too.

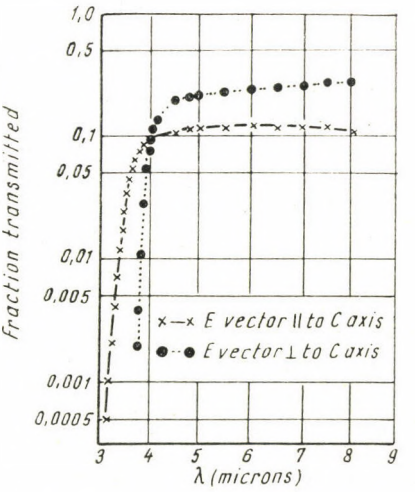


Fig. (1.1). The infrared absorption spectrum of tellurium by LOFERSKI (Phys. Rev., **93**, 707, 1954). The transmission is plotted against wavelength. x — x the electrical field is parallel, • ---- -• the electrical field is perpendicular to the C axis

For an absorption taking place between an initial state ψ_i and a final state ψ_j induced by a field the intensity of which has the direction of the unity vector e, the transition probability is proportional to

$$\left| \int \psi_i^* (\mathrm{e} \cdot \nabla) \psi_j \, d\tau \right|^2 . \tag{1,1}$$

In the infrared absorption measurements the directions parallel and perpendicular to the chain axis were distinguished. The gradients taken in these directions occur in (1,1). It is well known that the symmetry properties of a gradient taken in a certain direction agree with those of a straight line in that direction. The axis of the chain, the so-called hexagonal axis, also plays a distinguished role both in the crystal lattice and in the symmetry operations associated with the atoms [1]. All the C_2 axes associated with the atoms intersect it and it is invariant with respect to the C_2 symmetry operations. Its orientation, if taken into account, is reversed by the C_2 operations. If the hexagonal axis is to be associated with irreducible representations it must be grouped into class *B*. In the single crystals the hexagonal axes of the chains are parallel. Obviously the direction of these will play a distinguished part in the single crystal as well.

Studying the directions perpendicular to the hexagonal axis we see that none of them can be distinguished with respect to the symmetry operations except for some very special directions in the individual atoms. However, if the atoms of the chain are also taken into account it is no longer possible to distinguish these special directions, either, thus the gradient taken in such a direction cannot be assigned to any class as regards its symmetry properties. On the basis of the above properties the value of (1,1) can already be estimated. If of the three quantities in the integral the number of quantities belonging to class B is odd the integral vanishes, because the whole integrand is antisymmetrical. If the number of quantities belonging to class B is even, the integral may differ from zero, because regarding the C_2 operation the integrand is an even function. In the ground state the electron is in the valence band. After absorption it is raised into one of the conduction bands. The valence band comprises two components : the Ap_i band belonging to class A and the np_z band belonging to class B. The upper edge of the np_z band lies higher then that of the Ap_i band. Of the conduction bands the lower edge of the $nd\gamma_2$ band lies lowest. This band belongs to class B. The other conduction bands lie higher. Some of these bands belong to class B and some to class A. If the polarization of incident light is parallel to the hexagonal axis ($e\bigtriangledown$) belongs to class B and thus a transition from a state in class A is only possible to one in class B and vice versa. Thus there will be no transition from the np_z band at the upper edge of the valence band to the lowest-lying $nd\gamma_2$ band, but only to some other, higher-lying d band. If the incident light is polarized perpendicular to the hexagonal axis ($e\bigtriangledown$) is in general not invariant with respect to any symmetry operation and (1,1) does not vanish. Therefore no selection rules are obtained and a $np_z \rightarrow nd\gamma_2$ transition with a smaller forbidden energy gap than before becomes possible. However, under the np_z band there is the Ap_i band belonging to class A, from which there is transition to the $nd\gamma_2$ band, which accounts for the fact that the difference between the absorption spectra taken with two kinds of polarization is very slight.

P. GIVENS and collaborators [3] have measured the absorption spectrum of thin tellurium films in the soft X-ray region. As was shown by DU MOND [4] this spectrum is very suitable for the determination of the density of states in the conduction band. The spectrum is shown in Fig. (1,2). The absorption band having two peaks at a photon energy of about 40 eV can easily be identified with the absorption band obtained when electrons are excited to the conduction band from the N_{IV} and N_V levels. The two distinct peaks are very typical, which indicates that the part of the conduction band taking part in the absorption is narrow and its density of states is very high. According to the atomic selection rules, which are approximately valid, the transition probability differs from zero only if $\Delta l = \pm 1$. As the initial states, i. e. the N_{IV} and N_V levels are d levels, for the absorption only p and f levels are to be taken into account. The f levels

lie too high. Of the p levels only the Bp_i band is empty. This is, however, presumably narrow enough to account for the peculiar absorption spectrum observed. As for the application of atomic selection rules to the spectrum of solids these can be applied all the more the more the electronic orbitals in the solids keep their atomic character. If the one-electron orbital in the band can be regarded as a linear combination of atomic orbitals, then those one-electron orbitals where the exchange integral β (and with it in most cases the overlap integral S) is small have an almost negligible combination of atomic orbitals. Such one-electron orbitals of the solid keep their atomic character to a fairly good appro-

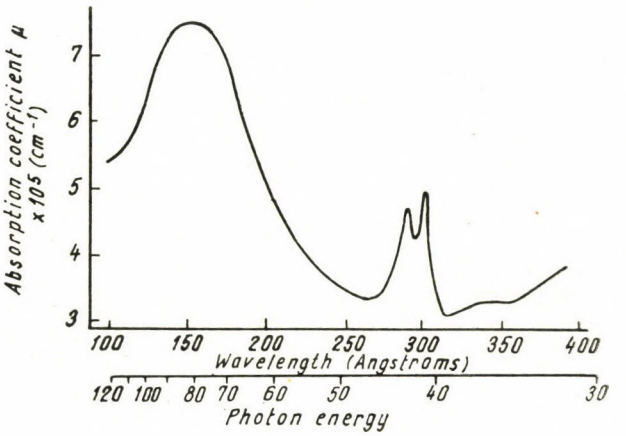


Fig. (1.2). The absorption spectrum of tellurium in the soft X-ray region by GIVENS (Phys. Rev. **97**, 52, 1955). Abscissa is the wavelength of radiation, viz. the energy of the photon. Ordinate is the absorption coefficient.

ximation and the energy bands are narrow owing to the smallness of β. The broad bands keep their atomic character but to a smaller extent. These may exhibit a behaviour different from that prescribed by the selection rules. E. g. the narrow bands out of those formed from the d states of selenium and tellurium are forbidden by the selection rules, the broad band, however, is not significant owing to its low density of states.

It has not yet been possible to identify the very broad band exhibiting a maximum at ~ 80 eV. It probably results from the superposition of several bands. It is still more probable that it is due to the background.

§ 2. Electrical properties of tellurium, selenium and their alloys

The electrical properties of the single crystals of selenium were investigated by H. W. HENKELS [5]. At room temperature the dark resistivity of single crystals is 1 or 2×10^5 ohms parallel and 5×10^5 ohms perpendicular to the

hexagonal axis. The asymmetry of the resistivities indicates that the mobility of the charge carriers is greater in parallel than perpendicular to the chain; however, the same order of magnitude of the resistivities shows that the essential mechanism of conduction is the same in both directions. As, according to the evidence obtained from measurements, the charge carriers are holes and in the temperature range of the measurements intrinsic semi-conduction was not observed, the construction of the valence band should be studied more closely. As Fig. (3,2) of paper [1] readily shows the valence band is the superposition of two bands : the Ap_i and the np_z. At the upper edge of the valence band the np_z states prevail, but somewhat lower ($\sim$ 0,04 eV, see the facts relating to the infrared spectrum) there are states which belong to the Ap_i band, which is of higher mobility. The mobility of the holes in the Ap_i band is much greater parallel to than perpendicular to the hexagonal axis, because in parallel to the hexagonal axis the potential well in which the holes move is fairly "smooth", while in the perpendicular direction the holes must cross potential barriers. The value of the mobility is markedly influenced by the extent of the overlap of atomic eigenfunctions (e. g. if the atomic orbitals do not overlap, the mobility value is certainly zero). For the states of the Ap_i band the overlap is much greater parallel than perpendicular to the chain, which confirms our former statement. The mobility of the holes in the states of the np_z band is approximately of the same order of magnitude in both directions as both parallel and perpendicular to the chain the overlap of atomic eigenfunctions is small. Parallel to the chain the reason for this is that the axes of atomic p orbitals are far from each other at a distance equal to that of a σ bond and form an angle of $\sim 60°$ (in the case of an angle of 90° the orbitals would be orthogonal) and perpendicular to the chain that the chains are widely apart. Perpendicular to the hexagonal axis the mobility of the holes is of the order $\sim$ 0,1 cm^2/sec. In parallel to the axis this is three times as much, which can be attributed to two reasons. First, as has already been mentioned, there is the Ap_i band lying by 0,04 eV lower, in which the mobility of holes is much greater than in the np_z band. At about room temperature only a fraction (115) of the charge carriers can be in the Ap_i band, owing to the difference of $\sim$ 0,04 eV between the upper edges of the bands.

This proportion is made still worse by the apparent difference between the densities of states of the Ap_i and np_z bands. Thus it seems probable that the difference between the mobilities parallel and perpendicular to the hexagonal axis is partly due to the different mobilities in these two directions of the holes in the np_z band. The mobility exponentially increases with the increase of temperature. The electronic structure given here also suggests a rapid increase in the average mobility. The number of holes moving in the states of the Ap_i band of high mobility increases with temperature, markedly increasing the average mobility.

Of the elements of the VI_b group tellurium has the most interesting electrical properties. It is a typical semi-conductor in which, at room temperature and atmospheric pressure, the width of the forbidden energy gap between the filled valence and conduction bands is 0,38 eV. The first closer investigation into the electrical properties of tellurium was carried out by P. W. BRIDGMAN [6], who studied the electrical conductivity of the tellurium single crystal as a function of pressure. He found that at a pressure of 30 000 kg/cm^2 the resistivity of tellurium decreases to less than a 600th part of the original resistivity. Later BARDEEN [7] showed that the great change in resistivity is due to the fact that in tellurium the forbidden energy gap between the filled valence band and the empty conduction band continuously decreases with the increase in pressure and at a pressure of about 30 000 kg/cm^2 it becomes so small that at pressures higher than that tellurium begins to exhibit metallic properties. At a pressure of 45 000 kg/cm^2 tellurium undergoes a change of phase. It is probable that the new phase also exhibits metallic properties.

In an earlier paper BRIDGMAN [8] showed that under hydrostatic pressure tellurium expands parallel and shrinks perpendicular to the hexagonal axis. The relative change in length parallel to the hexagonal axis is

$$\Delta l/l = 4{,}137 \cdot 10^{-7} p - 9{,}6 \cdot 10^{-12} p^2 , \qquad (2{,}1)$$

(p being measured in kg/cm^2 units) and perpendicular to that axis

$$\Delta l/l = -27{,}48 \cdot 10^{-7} p + 52{,}7 \cdot 10^{-2} p^2 . \qquad (2\ 2)$$

Thus with a slight increase of pressure the chains come nearer to each other on the one hand, and on the other they stretch out. Evidently the stretching out of the chains is not due to an increase in the bond separations but only to some slight distortion in the valence angles. It is even probable that, the stretching out being relatively small, the bond separations within the chain slightly decrease. At higher pressure the terms of higher order in formulae (2,1) and (2,2) are also important and the relative change of length parallel to the hexagonal axis becomes negative, indicating that the change of the valence angle is no more able to compensate for the contraction of bond separation.

Let us investigate how the increase of pressure affects the band structure. The increase of pressure most markedly affects the np_z band because it is the overlap of the np_z orbitals which most markedly increases with the decrease of distance between the chains. The width of the np_z band rapidly increases with the increase of pressure and, as the height of potential barriers decreases, in this direction the mobility of holes also increases to a large extent. Parallel to the chain axes the overlap of np_z bands increases but to a smaller extent and thus in this direction the change is smaller. On the one hand this change in the

band structure tends to diminish the anisotropy of conductivity between the directions parallel and perpendicular to the hexagonal axis. On the other, with the increase of pressure the width of the forbidden energy gap between the valence and the conduction band decreases. With the increase of pressure the width of the $nd\,\gamma_2$ band increases first slowly, then somewhat more rapidly, which fact also contributes to the gradual decrease in the width of the energy gap. In selenium the conditions are the same and only quantitative discrepancies are possible, which can mainly be attributed to the greater energy difference between the p and d levels. Considering that, as compared to the forces acting in semi-conductors, the increase of forces exerted by the increase of pressure is relatively small, these quantitative differences are also very important. E. g. in tellurium the width of the forbidden energy gap highly exceeds that in tellurium and may approximate to 1 eV. This is suggested by the relatively high conduction activation energy of liquid selenium [9] and by the fact that in Se-Te alloys the width of the forbidden energy gap increases with selenium concentration. In the following we shall return to this problem in more detail.

Many properties of the elements in the VI_b group vary continuously with the increase of atomic number, yet selenium and tellurium distinguish themselves by the great similarity of their electronic structures and the identity of their crystal lattices. These two facts suggest that selenium and tellurium may be substituted for each other in the crystal lattice. Accordingly, both elements are soluble in each other in all proportions. E. GRISON [10] has shown that these alloys actually exist. By the methods of X-ray analysis he has shown that there may not exist separate selenium and tellurium chains in the alloy, the whole alloy being built up of identical chains in which the sequence of identical atoms is very short. The dimensions of the unit cell parallel to the hexagonal axis vary significantly with concentration. This variation is linear. In the direction perpendicular to the hexagonal axis the variation cannot be regarded as linear, it is, however, very slight (about 2%).

The electrical properties of tellurium have been investigated by several authors. Here we want to refer to NUSSBAUM's [11] measurements, who investigated the electrical properties of tellurium-selenium alloys too, namely of alloys of small selenium concentration. In his measurements the maximum selenium concentration was 15 percent by weight. One of the most interesting results he obtained is that the width of the energy gap between the valence and the conduction band increases with the increase in selenium concentration. By linearly extrapolating his results to zero tellurium concentration we get an energy gap width for selenium, which is in agreement with the direct measurements. These experiments make possible the further generalization of our electronic structure scheme. As we have already mentioned the main difference between the electronic structures of selenium and tellurium is that the distance of the atomic p and d levels is greater in selenium than in tellurium owing to which

the forbidden energy gap between the valence and the conduction band is a great deal broader in selenium than in tellurium. The results obtained for the forbidden energy gaps of tellurium-selenium alloys show that the transition between the two semi-conductors is to a good approximation linear. This also follows theoretically from the fact observed by GRISON that selenium and tellurium can be substituted for each other in the chain in all proportions. The electronic structures of selenium and tellurium atoms are very similar, the strength of the selenium-tellurium bond is intermediate between the strengths of the selenium-selenium and tellurium-tellurium bonds (GRISON suggests that the strength of the selenium-tellurium bond is the geometrical mean of the strengths of the selenium-selenium and tellurium-tellurium bonds). The positions of the individual bands and the width of the forbidden energy gap are determined by these factors and there is not a single one among them which would contradict the linear variation with concentration.

§ 3. Interpretation of the Hall effect observed in tellurium and in tellurium-selenium alloys

A very interesting property of tellurium is an anomalous second reversal in the sign of the Hall coefficient in the intrinsic semi-conducting region at 230°. This second reversal is to be distinguished from that which takes place in "pure" tellurium at —40° C when the *p*-type impurity semi-conductor becomes an *n*-type intrinsic semi-conductor. BOTTOM [12] has investigated how the temperature of the double reversal in the sign of the Hall coefficient depends on the concentration of impurity atoms. For a hole concentration greater than $\sim 10^{17}/\text{cm}^3$ he has not found any temperature range in which the Hall coefficient is negative. At low temperature and at a hole concentration smaller than $10^{17}/\text{cm}^3$ the Hall coefficient is positive and at a certain temperature depending on the hole concentration it changes into negative. Between this temperature and 230° C the Hall coefficient remains negative and above 230° it becomes and remains positive up to the melting point. As the reversal in sign at a higher temperature takes place in the region of intrinsic semi-conduction it is improbable that lattice defects, impurity atoms, etc. would play an important role in creating the phenomenon. The reason for the second reversal in the sign of the Hall coefficient at a higher temperature must lie in the energy band spectrum of the pure solid, which calles for the investigation of the variation of the energy band spectrum with temperature.

The thermal expansion of crystalline selenium has been studied by BRIDGMAN [8]. The value of the thermal expansion coefficient is $-1{,}6 \cdot 10^{-6}/°\text{C}$ parallel to and $27{,}2 \cdot 10^{-6}/°\text{C}$ perpendicular to the hexagonal axis. When heated the length of the crystal scarcely changes parallel to the hexagonal axis (it shortens

somewhat) but it expands greatly in the perpendicular direction. The great expansion perpendicular to the hexagonal axis is obviously due to the increasing distance between the tellurium chains. The increase of temperature may bring about a change in the tellurium chain as well. The separation between the atoms will increase with the increase in temperature. The valence angle, however, decreases with the increase of temperature and the length of the chain (parallel to the hexagonal axis) is somewhat reduced, owing to the simultaneous consequence of the two effects.

Let us investigate the changes brought about in the energy band spectrum of electrons by the influence of the thermal "expansion" of the crystal. The distance between the chains growing with temperature very remarkably influences the np_z band, the width of which considerably decreases perpendicular to the hexagonal axis. Its width also decreases parallel to the hexagonal axis, although to a much lesser extent. The change in the Ap_i, Bp_i and $nd\gamma_2$ bands can be described in a simple way. At higher temperatures the line indicating the equilibrium lattice distance in Fig. (3,2) of paper [1] is shifted toward the greater lattice parameter. The effect exerted on the Ap_i band by this change is slight, especially at the upper edge of the band. The mobility of holes scarcely changes in the Ap_i band, yet the average mobility may slightly increase because with the marked decrease of the width of the np_z band the number of electrons excited from the Ap_i band into the acceptor levels and thus the number of holes moving with great mobility in the Ap_i band may increase. This effect is counteracted by the decrease of the mobility of the holes in the np_z band.

The influence of the increase of temperature on the mobility of electrons in the conduction band is much more remarkable. The conduction band in the energy region under consideration actually is the superposition of two bands, namely the $nd\gamma_2$ band in which the mobility of the electrons is great and the Bp_i band in which it is much smaller. Fig. (3,2) of paper [1] clearly shows that with the increase of temperature (the vertical line representing the equilibrium lattice parameter shifted to the right) the width of the forbidden energy gap of the $nd\gamma_2$ band increases while that of the Ap_i band decreases. A considerable part of the excited electrons go over from the $nd\gamma_2$ band into the Bp_i band of smaller mobility and thus the average mobility of electrons significantly decreases. It may happen therefore that although the electron concentration increases with the increase in temperature, owing to the decrease in their average mobility hole conduction will prevail.

NUSSBAUM [11] studied the effect of selenium concentration on the electrical properties of tellurium in detail. In the present paper the effect exerted on the forbidden energy gap has already been treated in detail. Now we want to investigate the effect on the Hall coefficient. According to the data in Table I of NUSSBAUM's paper the upper temperature of the reversal in the sign of the Hall coefficient decreases with the increase of selenium concentration. The

temperature of the lower reversal in sign depends less regularly on selenium concentration, which is evidently due to the fact that, as was observed by NUSSBAUM, the concentration of the impurity atoms determining the temperature of the lower reversal in sign varies a great deal from one single crystal to the other. Apart from this, however, we may state in general that the temperature of the lower reversal lies higher in tellurium-selenium alloys than in pure tellurium. Both changes are probable to take place because with the increase in selenium concentration, which has already been treated in detail in the previous chapter, the forbidden energy gap between the valence and the conduction band increases. This decreases the number of electrons excited to the conduction band, which affects the temperature of the lower reversal in such a way as if the number of holes had been increased in pure tellurium. BOTTOM has shown, however, that in this way the temperature of the lower reversal is increased. To explain the decrease in the temperature of the higher reversal requires finer consideration. As is known selenium does not exhibit a second reversal in the sign of the Hall coefficient as has been observed in tellurium. This may be due to two reasons. On the one hand it is obvious that at a given concentration of impurity atoms the initial temperature of intrinsic conduction may be a great deal higher in selenium than in tellurium, because the forbidden energy gap of selenium is much broader than that of tellurium. However, this would in itself not provide the positive sign for the Hall coefficient because with perfectly grown single crystals of high purity such a low number of holes could be obtained that the selenium single crystal could become an intrinsic semi-conductor at lower temperatures too. On the other hand there is an effect which would preclude the possibility of the reversal in the sign of the Hall coefficient. Namely, if in selenium the intersection point of the lower edges of the $nd\gamma_2$ and Bp_i bands is too near to the equilibrium lattice parameter or even if it is on its left side the mobility of electrons is never sufficiently great to compensate for the higher mobility of holes. This seems to be indicated by the fact that with the increase of selenium concentration the temperature of the upper reversal in sign of the Hall coefficient decreases, thus with the increase of selenium concentration the intersection point of the lower edges of the $nd\ \gamma_2$ and Bp_i bands in Figure (3,2) of [1] is shifted to the left.

NUSSBAUM also investigated the effect of pressure on the lower and upper temperature of the reversal. However, he carried out measurements but for a single pressure and the resulting effect was not significant enough to confirm the change he assumed. The further extension of these and similar measurements may shed light on interesting problems and may help in the deeper understanding of the electronic structures of selenium and tellurium.

REFERENCES

1. In the present paper the notations and results of our earlier paper on the electronic structure of semi-conducting selenium and tellurium (Acta Phys. Hung. **7**, 289, 1957) are used. The notations agree with those conventionally used in the literature.
2. J. J. Loferski, Phys. Rev., **93**, 707, 1954.
3. M. P. Givens and R. W. Woodruff, Phys. Rev., **97**, 52, 1955.
   M. P. Givens, F. J. Koester and W. L. Goffe, Phys. Rev., **100**, 1112, 1955.
4. J. W. M. du Mond, Rev. Mod. Phys., **5**, 1, 1933.
5. H. W. Henkels, J. Applied Phys., **22**, 916, 1951.
6. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci., **72**, 159, 1938; ibid. **74**, 21, 1940.
7. J. Bardeen, Phys. Rev., **75**, 1777, 1949.
8. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci., **60**, 303, 1925.
9. B. Lizell, J. Chem. Phys., **20**, 672, 1952.
10. E. Grison, J. Chem. Phys., **19**, 1109, 1951.
11. A. Nussbaum, Phys. Rev., **94**, 337, 1954.
12. V. E. Bottom, Science, **115**, 570, 1952.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИСТОЛКОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРА, СЕЛЕНА И ИХ СПЛАВОВ

Р. ГАШПАР

Р е з ю м е

В одной из предыдущих работ определялся зонный спектр энергии металло-электронов в случае селена и теллура на основе квантово-химических рассуждений. В данной работе, на основе этого зонного спектра энергии, зная и собственные функции, теоретически объясняются следующие: зависимость инфракрасного спектра поглощения теллура от поляризации падающего излучения, мягкие рентгеновские спектры поглощения селена и теллура, анизотропия электрической проводимости, и особый характер зависимости коэффициента Холла от температуры в случае теллура.

RELATIVISTIC EQUATION OF MOTION FOR SPINNING PARTICLES

By

K. NAGY

PHYSICAL INSTITUTE, ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

(Presented by K. F. Novobátzky. — Received 16. VIII. 1956)

The kinematic energy momentum tensor of the spinning point particle is determined. The equations of motion for translation and spin are derived from the fact that the tensor is divergencefree.

The method is applied to the investigation of the equations of motion for an electrically charged particle with magnetic momentum.

Introduction

In recent years, several authors have devoted their attention to the relativistic equation of motion for spinning particles [1]. The studies of A. PAPAPETROU concerning the equations of motion of pole-dipole particles merit special consideration. In them, the problem is discussed within the framework of the general theory of relativity, and the equations of motion are successfully derived from the field equations. The particle is assumed to be a test particle, i. e. the effects of the gravitational and electric fields set up by the particle itself, are left out of consideration.

By some authors the variational principle within the framework of the special theory of relativity is used to the same end. Although the problem is treated in these investigations in a unitary manner, the treatment is open to criticism for its lack of an exact expression for the action integral: it only produces the variation of a term leading to the equation of motion for the spin, without being able to give explicitly the term itself. Whatever other papers have been published they are not based on general principles; diverse ad hoc speculations are needed to arrive at the results.

The present paper aims at determining the equation of motion for spinning particles by a unified procedure simpler than any of those hitherto employed. The first part deals with the equation of motion for pole-dipole particles in general, in the second, the equation of motion for charged spinning particles with magnetic momentum is determined.

It is well known that equations of motions for particles, which are sources of their respective fields, cannot be derived from the field equations in the linear field theories (e. g. electromagnetic or meson fields). For example, the expression of the Lorentz force, which acts on the electron moving in the electro-

magnetic field, does not follow from the Maxwell equations alone. On the other hand, in the nonlinear field theories the equations of motion are the direct consequences of the field equations. The first and most remarkable example of this was given by EINSTEIN and co-workers in deducing the equations of motion of masses from those of gravitation, thereby eliminating the geodetic postulate from the general theory of relativity. Since then, the derivation of equations of motion from the field equations has been capturing the attention of some of the best theoretical physicists. Recently, L. INFELD has proposed a simple procedure for the determination of the equations of motion in a linear field theory [2], which is followed here for the derivation of the translational equations of motion for pole-dipole particles. The essence of the procedure is to add to the linear field equations the equations of the weak gravitational field caused by the particles and the field. In this way a nonlinear system of equations is obtained from which it is then possible to derive the equations of motion. Finally the gravitational field is disregarded and taking the limit $g_{\alpha\beta} \to \delta_{\alpha\beta}$ and $\varkappa \to 0$, the special theory of relativity and the equations of motion valid in the linear field theory are obtained. ($\varkappa$ denotes the gravitational constant.)

Let us deal with the simplest case, i. e. search for the equations of motion of a single particle. Our system of equations is :

$$\text{a)} \qquad R^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g^{\alpha\beta} R = -\varkappa T^{\alpha\beta}, \tag{1a}$$

b) Equations of the linear field. (1b)

It is a consequence of the gravitational field equations that the energy-momentum tensor of the system is divergencefree :

$$\nabla_\beta T^{\alpha\beta} = 0 .^* \tag{2}$$

The integration of this equation over the region sourrounding the particle gives the equations of motion :

$$\frac{dt}{d\tau} \int \nabla_\beta T^{\alpha\beta} \, dV = 0 . \tag{3}$$

(τ denotes the proper time of the particle.) Passing now over to the special relativity theory by the afore-mentioned limiting operation, we arrive at the equations of motion valid in the linear field theory :

$$\frac{dt}{d\tau} \int \partial_\beta T_{\alpha\beta} \, dV = 0 .^{**} \tag{3'}$$

* The Greek indices have the values 1, 2, 3, 4, the Roman 1, 2, 3. $x_4 = ict$.

** ∂_β is the abbreviation for the operator of partial derivation $\frac{\partial}{\partial x_\beta}$.

The energy-momentum tensor $T_{\alpha\beta}$ comprises the kinematic energy-momentum tensor of the particle $t_{\alpha\beta}$, further those arising from the field and from the interaction between the field and the particle $E_{\alpha\beta}$. So we have

$$T_{\alpha\beta} = t_{\alpha\beta} + E_{\alpha\beta} . \tag{4}$$

Substituting this into the equation of motion (3')

$$\frac{dt}{d\tau} \int \partial_\beta t_{\alpha\beta} \, dV = -\frac{dt}{d\tau} \int \partial_\beta E_{\alpha\beta} \, dV . \tag{5}$$

We assume that we deal with a point particle, i. e., the density of the mass, charge, and momentum are given by the Dirac δ functions. We disregard the effects of the field generated by the particle on the particle itself, in fact we deal with the equation of motion for a test particle.

The spin of particle is correlated to the appropriate elements of the antisymmetric tensor $S_{\alpha\beta}$, as follows :

$$S_{23} = \sigma_x , \quad S_{31} = \sigma_y , \quad S_{12} = \sigma_z , \tag{6}$$

σ (σ_x, σ_y, σ_z) denoting the spin vector. We assume that in a coordinate system moving with the particle, the elements $S_{\alpha 4}$ of the tensor $S_{\alpha\beta}$ disappear. This condition may be written in a covariant form :

$$S_{\alpha\beta} u_\beta = 0 , \tag{7}$$

where u_β gives the four-velocity of the particle.

The kinematic energy-momentum tensor for spinning particles

In order to give explicitly the equations of motion (5), the expression for the kinematic energy-momentum tensor $t_{\alpha\beta}$ is necessary. HÖNL [3] proposes the following form :

$$t_{\alpha\beta} = \int (m_{\alpha\beta} + m_{\alpha\beta\gamma} \partial_\gamma) \, \delta_{(4)} \, d\tau ,^* \tag{8}$$

where the tensors $m_{\alpha\beta}$ and $m_{\alpha\beta\gamma}$ are symmetrical in the indices α and β, $\delta_{(4)}$ is the four dimensional Dirac δ function :

* In his first paper on dipole particles, WEYSSENHOFF proposed another, asymmetrical expression for $t_{\alpha\beta}$. We, accepting the validity of the principle of the inertia of energy for spinning particles too, can allow only symmetrical energy-momentum tensors. In the following it will be seen that, contrary to the considerations of WEYSSENHOFF, even symmetrical energy-momentum tensors can describe the intrinsic angular momentum of the particle.

$$\delta_{(4)} = \delta(x_1 - \xi_1)\,\delta(x_2 - \xi_2)\,\delta(x_3 - \xi_3)\,\delta\left(\frac{x_4}{ic} - \frac{\xi_4}{ic}\right) = \delta_{(3)}\,\delta\left(\frac{x_4}{ic} - \frac{\xi_4}{ic}\right), \tag{9}$$

$\xi_\alpha(\tau)$ denoting the coordinates of the world line. The tensors $m_{\alpha\beta}$ and $m_{\alpha\beta\gamma}$ are not given explicitly by HÖNL. Our method is, however, based on the energy-momentum tensor, therefore we first have to determine $m_{\alpha\beta}$ and $m_{\alpha\beta\gamma}$. The alternatives now before us are: either we use the correct Lagrangian and derive $t_{\alpha\beta}$ by variation, or we determine $m_{\alpha\beta}$ and $m_{\alpha\beta\gamma}$ from physical considerations. The latter alternative seems to be more promising, as the following conditions for $t_{\alpha\beta}$ unambiguously determine both $m_{\alpha\beta}$ and $m_{\alpha\beta\gamma}$: a) the tensor must be symmetrical, else the mass-energy equivalence is not guaranteed; b) from (5) we must get the correct equations of motion known from other investigations; the most important condition is that c) the total angular momentum derived from $t_{\alpha\beta}$ is to give the sum of the orbital angular momentum and the intrinsic angular momentum, i. e. it must account for the spin; d) $t_{\alpha\beta}$ is to go over into the known kinematic tensor of the pole-particles on substituting for $S_{\alpha\beta}$ zero. These conditions, of which c) is the most important, unambigously lead to the following energy-momentum tensor:

$$t_{\alpha\beta} = \int (m_{\alpha\beta} + m_{\alpha\beta\gamma}\,\partial_\gamma)\,\delta_{(4)}\,d\tau\,, \tag{8'}$$

where

$$m_{\alpha\beta} = m_0\,u_\alpha\,u_\beta - \frac{1}{2\,c^2}\,(\dot{S}_{\alpha\nu}\,u_\nu\,u_\beta + \dot{S}_{\beta\nu}\,u_\nu\,u_\alpha) \tag{10}$$

$$m_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{1}{2}\,(S_{\gamma\alpha}\,u_\beta + S_{\gamma\beta}\,u_\alpha) \tag{11}$$

and where m_0 denotes the rest mass of the particle, and the dot the derivation with respect to the proper time.

We can transform $t_{\alpha\beta}$ into a form more suitable for subsequent application by performing the integration (8'). Introducing $t_0 = \frac{\xi_4}{ic}$ instead of τ, we have

$$t_{\alpha\beta} = \int (m_{\alpha\beta} + m_{\alpha\beta\gamma}\,\partial_\gamma)\,\delta_{(4)}\,\frac{d\tau}{dt_0}\,dt_0 = \int m_{\alpha\beta}\,\delta_{(3)}\,\frac{d\tau}{dt_0}\,\delta(t - t_0)\,dt_0 +$$

$$+ \int m_{\alpha\beta k}\,\partial_k\,\delta_{(3)}\,\frac{d\tau}{dt_0}\,\delta(t - t_0)\,dt_0 + \int m_{\alpha\beta 4}\,\delta_{(3)}\,\frac{d\tau}{dt_0}\,\partial_4\,\delta(t - t_0)\,dt_0 =$$

$$= \left[(m_{\alpha\beta}\,\delta_{(3)} + m_{\iota\beta k}\,\partial_k\,\delta_{(3)})\,\frac{d\tau}{dt_0}\right]_{t_0 = t} + \frac{1}{ic}\int m_{\alpha\beta 4}\,\delta_{(3)}\,\frac{d\tau}{dt_0}\,\frac{d\delta(t - t_0)}{dt}\,dt_0 =$$

$$= \left[(m_{\alpha\beta}\,\delta_{(3)} + m_{\alpha\beta k}\,\partial_k\,\delta_{(3)})\,\frac{d\tau}{dt_0}\right]_{t_0 = t} - \frac{1}{ic}\int m_{\alpha\beta 4}\,\delta_{(3)}\,\frac{d\tau}{dt_0}\,\frac{d\delta(t - t_0)}{dt_0}\,dt_0\,.$$

After a partial integration :

$$t_{\alpha\beta} = \left[(m_{\alpha\beta}\,\delta_{(3)} + m_{\alpha\beta k}\,\partial_k\,\delta_{(3)}) \frac{d\tau}{dt_0} \right]_{t_0=t} - \left[\frac{1}{ic}\, m_{\alpha\beta 4} \frac{d\xi_k}{dt_0}\,\partial_k\,\delta_{(3)} \frac{d\tau}{dt_0} \right]_{t_0=t} + \\ + \left[\frac{1}{ic} \frac{d}{dt_0} \left(m_{\alpha\beta 4} \frac{d\tau}{dt_0} \right) \delta_{(3)} \right]_{t_0=t} . \tag{12}$$

The kinematic energy-momentum tensor of the spinning particle is therefore given by :

$$t_{\alpha\beta} = m_{\alpha\beta}\,\delta_{(3)} \frac{d\tau}{dt} + m_{\alpha\beta\,k}\,\partial_k\,\delta_{(3)} \frac{d\tau}{dt} - \frac{1}{ic}\, m_{\alpha\beta\,4}\, u_k\,\partial_k \delta_{(3)} \left(\frac{d\tau}{dt} \right)^2 + \\ + \frac{1}{ic} \frac{d}{dt} \left(m_{\alpha\beta\,4} \frac{d\tau}{dt} \right) \delta_{(3)} . \tag{13}$$

(On the right side t figures in each quantity instead of t_0).

If we regard the $\delta_{(3)}$ Dirac function as the limiting case of a continuous $\delta\,(\varepsilon_1, \mathfrak{r})$ function with a sharp maximum — when the parameter ε tends towards 0 — we get a picture of the "structure" of the spinning particle from (13). The mass density of such an "expanded" particle is

$$\mu = -\frac{1}{c^2}\, t_{44}\,(\varepsilon) = -\frac{1}{c^2} \left[m_{44}\,\delta\,(\varepsilon, \mathfrak{r}) + m_{44k}\,\partial_k\,\delta\,(\varepsilon, \mathfrak{r}) \right] \frac{d\tau}{dt} = \\ = -\frac{1}{c^2} \left[\left(m_0 u_4 - \frac{1}{c^2}\, \dot{S}_{4\nu}\, u_\nu \right) \delta\,(\varepsilon, \mathfrak{r}) - S_{k4}\,\partial_k\,\delta\,(\varepsilon, \mathfrak{r}) \right] u_4 \frac{d\tau}{dt} . \tag{14}$$

The term containing $\delta\,(\varepsilon_1, \mathfrak{r})$ gives a mass distribution similar to that of a pole-particle. The second term yields a mass density characteristic of dipoles, because of $\partial_k\,\delta\,(\varepsilon_1, \mathfrak{r})$. The resulting distribution is therefore a superposition of pole and dipole distributions. Obviously, the expression pole-dipole particle is a very appropriate designation for the spinning particle. With $\varepsilon \to 0$, we get the mass density function of the point pole-dipole particle. In the rest frame ($u_1 = u_2 = u_3 = 0$; $u_4 = ic$) the dipole term disappears because of condition (7), that is, the mass distribution of the particle at rest is characteristic of a pole-particle. If condition (7) is not assumed, the mass distribution of the resting particle, too, is of the pole-dipole type. We will keep condition (7) because as will be shown later, this is equivalent to attributing no permanent electric dipole moment but ascribing it to the separation of charges.

The translational equation of motion

We now propose to show that expression (8′) on the basis of (5) gives the correct equations of motion, and also accounts for the spin.

First we discuss the free motion. Let us suppose that $E_{\alpha\beta} = 0$. Here

$$\partial_\beta t_{\alpha\beta} = 0 . \tag{15}$$

The equations of motion (5) in this case assume the form

$$\frac{dt}{d\tau} \int \partial_\beta t_{\alpha\beta} \, dV = 0 \tag{16}$$

and our task now is to determine the integral.

$$\frac{dt}{d\tau} \int \partial_\beta t_{\alpha\beta} \, dV = \frac{dt}{d\tau} \int \partial_k t_{\alpha k} \, dV + \frac{1}{ic} \frac{dt}{d\tau} \frac{d}{dt} \int t_{\alpha 4} \, dV . \tag{17}$$

The first integral on the right is a volume integral of a three-dimensional divergence, which can be transformed into a surface integral by means of Gauss' theorem. In the integrand of this surface integral, $\delta_{(3)}$ and its gradient appear because of (13); both are zero on the surface, and so the first integral on the right disappears. There remains only

$$\frac{dt}{d\tau} \int \partial_\beta t_{\alpha\beta} \, dV = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{1}{ic} \int t_{\alpha 4} \, dV \right) = \frac{dP_\alpha}{d\tau} , \tag{18}$$

where

$$P_\alpha = \frac{1}{ic} \int t_{\alpha 4} \, dV \tag{19}$$

denotes the four-momentum of the particle. By the use of (13)

$$\begin{aligned} P_\alpha = \frac{1}{ic} m_{\alpha 4} \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{(ic)^2} \frac{d}{dt} \left(m_{\alpha 44} \frac{d\tau}{dt} \right) + \frac{1}{ic} \int m_{\alpha 4 k} \partial_k \delta_{(3)} \frac{d\tau}{dt} \, dV - \\ = \frac{1}{(ic)^2} \int m_{\alpha 44} u_k \partial_k \delta_{(3)} \left(\frac{d\tau}{dt} \right)^2 dV . \end{aligned} \tag{20}$$

Let us now discuss the first integral separately.

$$\int m_{\alpha 4 k} \partial_k \delta_{(3)} \frac{d\tau}{dt} \, dV = \int \partial_k \left(m_{\alpha 4 k} \delta_{(3)} \frac{d\tau}{dt} \right) dV .$$

This can be transformed into a surface integral, which disappears due to $\delta_{(3)}$. For the same reason the second integral disappears as well. Accordingly, there remains

$$P_\alpha = \frac{1}{ic} m_{\alpha 4} \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{(ic)^2} \frac{d}{dt}\left(m_{\alpha 44} \frac{d\tau}{dt}\right) = \frac{1}{u_4}\left(m_{\alpha 4} + \right. \\ \left. + \frac{d}{d\tau}\left(\frac{m_{\alpha 44}}{u_4}\right)\right). \tag{21}$$

Substituting expressions (10) and (11) into (21) we obtain

$$P_\alpha = m_0 u_\alpha - \frac{1}{c^2} \dot{S}_{\alpha\nu} u_\nu + \frac{1}{2c^2}\left(\dot{S}_{\alpha\nu} u_\nu - \frac{\dot{S}_{4\nu}}{u_4} u_\nu u_\alpha + c^2 \frac{\dot{S}_{\alpha 4}}{u_4}\right). \tag{22}$$

It follows from the equation of motion of the spin, which is to be derived later, that the bracketed expression in (22) disappears. Consequently we arrive from (16) and (18) at the following translational equation of motion:

$$\frac{d}{d\tau}\left(m_0 u_\alpha - \frac{1}{c^2} \dot{S}_{\alpha\beta\nu} u_\nu\right) = 0 . \tag{23}$$

These are the equations that describe the translational motion of the spinning particle. It can be seen that the four-momentum of the pole-dipole particle,

$$P_\alpha = m_0 u_\alpha - \frac{1}{c^2} \dot{S}_{\alpha\nu} u_\nu \tag{24}$$

is not parallel to the four-velocity. On multiplying equation (23) by u_α we find that in forcefree motion the rest mass of the pole-dipole particles is constant.

The equation of motion for the spin tensor $S_{\alpha\beta}$

We now proceed to deal with the angular momentum of the particle. The total momentum is defined by the antisymmetric tensor

$$n_{\alpha\beta} = \frac{1}{ic} \int (x_\alpha t_{\beta 4} - x_\beta t_{\alpha 4})\, dV . \tag{25}$$

The integral is readily calculated by the use of equation (13)

$$n_{\alpha\beta} = \frac{1}{ic}\int\left\{x_\alpha\left[m_{\beta 4}\frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{ic}\frac{d}{dt}\left(m_{\beta 44}\frac{d\tau}{dt}\right)\right] - x_\beta\left[m_{\alpha 4}\frac{d\tau}{dt} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{ic}\frac{d}{dt}\left(m_{\alpha 44}\frac{d\tau}{dt}\right)\right]\right\}\delta_{(3)}\,dV + \frac{1}{ic}\int\left\{x_\alpha\left(m_{\beta 4k} - \right.\right. \tag{26}$$

$$\left.\left. - \frac{1}{ic}m_{\beta 44}u_k\frac{d\tau}{dt}\right) - x_\beta\left(m_{\alpha 4k} - \frac{1}{ic}m_{\alpha 44}u_k\frac{d\tau}{dt}\right)\right\}\partial_k\,\delta_{(3)}\frac{d\tau}{dt}\,dV.$$

By applying (21), the first integral can be transformed to read:

$$\xi_\alpha P_\beta - \xi_\beta P_\alpha. \tag{27}$$

This expression then gives the orbital momentum of the particle. Let $I_{\alpha\beta}$ denote the second integral, and let us deal with it in detail. We begin by calculating its spacelike elements: I_{rs}.

$$I_{rs} = \frac{1}{ic}\int\left\{x_r\left(m_{s4k} - \frac{1}{ic}m_{s44}u_k\frac{d\tau}{dt}\right) - x_s\left(m_{r4k} - \frac{1}{ic}m_{r44}u_k\frac{d\tau}{dt}\right)\right\}\partial_k\,\delta_{(3)}\frac{d\tau}{dt}\,dV.$$

For the calculation use is made of the following relation:

$$x_r\left(m_{s4k} - \frac{1}{ic}m_{s44}u_k\frac{d\tau}{dt}\right)\frac{d\tau}{dt}\,\partial_k\,\delta_{(3)} = \partial_k\left[x_r\left(m_{s4k} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{ic}m_{s44}u_k\frac{d\tau}{dt}\right)\delta_{(3)}\frac{d\tau}{dt}\right] - \left(m_{s4r} - \frac{1}{ic}m_{s44}u_r\frac{d\tau}{dt}\right)\delta_{(3)}\frac{d\tau}{dt}.$$

Here the volume integral of the three-dimensional divergence disappears owing to the presence of the $\delta_{(3)}$ Dirac function, and we therefore have

$$I_{rs} = \frac{1}{ic}\int\left\{\left(m_{r4s} - \frac{1}{ic}m_{r44}u_s\frac{d\tau}{dt}\right) - \left(m_{s4r} - \frac{1}{ic}m_{s44}u_r\frac{d\tau}{dt}\right)\right\}\frac{d\tau}{dt}\,\delta_{(3)}\,dV =$$

$$= \frac{1}{u_4}(m_{r4s} - m_{s4r}) + \frac{1}{u_4^2}(m_{s44}u_r - m_{r44}u_s).$$

Substituting equation (11), we get

$$I_{rs} = \frac{1}{u_4}\left[-\frac{1}{2}(S_{sr}u_4 + S_{s4}u_r) + \frac{1}{2}(S_{rs}u_4 + S_{r4}u_s)\right] +$$

$$+ \frac{1}{u_4^2}\left(-\frac{1}{2}S_{4s}u_4u_r + \frac{1}{2}S_{4r}u_4u_s\right) = S_{rs}.$$

Accordingly,

$$I_{rs} = S_{rs} \,. \tag{28}$$

The mixed components of $I_{\alpha\beta}$: I_{4s} are now calculated :

$$I_{4s} = \frac{1}{ic} \int \left\{ x_4 \left(m_{s4\,k} - \frac{1}{ic} m_{s\,44}\, u_k \frac{d\tau}{dt} \right) - x_s \left(m_{44\,k} - \frac{1}{ic} m_{444}\, u_k \frac{d\tau}{dt} \right) \right\} \cdot$$

$$\cdot \frac{d\tau}{dt} \partial_k \delta_{(3)}\, dV \,.$$

The term containing the factor x_4 can be transformed into a three-dimensional divergence, the volume integral of which disappears because of $\delta_{(3)}$. The only nonzero term is

$$\begin{aligned} I_{4s} = -\frac{1}{ic} \int x_s\, m_{44\,k} \frac{d\tau}{dt} \partial_k \delta_{(3)}\, dV = \frac{1}{ic} \int m_{44\,s} \frac{d\tau}{dt} \delta_{(3)}\, dV = \\ = \frac{1}{u_4} m_{44\,s} = S_{4s} \,. \end{aligned} \tag{29}$$

From (28) and (29) we finally obtain :

$$I_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta} \,. \tag{30}$$

The total momentum of the particle is therefore given by

$$n_{\alpha\beta} = \xi_\alpha P_\beta - \xi_\beta P_\alpha + S_{\alpha\beta} \,, \tag{31}$$

showing it to be the sum of the orbital momentum $\xi_\alpha P_\beta - \xi_\beta P_\alpha$ and spin $S_{\alpha\beta}$. In case of a forcefree motion $n_{\alpha\beta}$ is constant.

$$\frac{d\, n_{\alpha\beta}}{d\, t} = \frac{1}{ic} \frac{d}{dt} \int (x_\alpha\, t_{\beta_4} - x_\beta\, t_{\alpha_4})\; dV = \int \partial_\gamma\, (x_\alpha\, t_{\beta\gamma} - x_\beta\, t_{\alpha\gamma})\, dV -$$

$$- \int \partial_k\, (x_\alpha\, t_{\beta\,k} - x_\beta\, t_{\alpha k})\, dV = \int (x_\alpha\, \partial_\gamma\, t_{\beta\gamma} - x_\beta\, \partial_\gamma\, t_{\alpha\gamma} + t_{\beta\alpha} - t_{\alpha\beta})\, dV \,.$$

Here the integrand is identically zero, because the tensor $t_{\alpha\beta}$ is symmetrical and divergencefree, and we have

$$\frac{dn_{\alpha\beta}}{dt} = 0 \,. \tag{32}$$

Differentiating equation (31) according to the proper time, and considering equations (16), (18), and (32), we get

$$\dot{S}_{\alpha\beta} + u_\alpha P_\beta - u_\beta P_\alpha = 0 . \tag{33}$$

We now make use of this equation to prove the actual disappearance of the bracketed expression in equation (22). To this end, we multiply equation (33) by u_β, and using the relation $u_\beta u_\beta = -c^2$, we get the following expression

$$\dot{S}_{\alpha\beta} u_\beta + u_\alpha P_\beta u_\beta + c^2 P_\alpha = 0 .$$

Substituting the expressions (22) for P_α and P_β, we arrive finally at the equation sought for :

$$\dot{S}_{\alpha\nu} u_\nu - \frac{\dot{S}_{4\nu}}{u_4} u_\nu u_\alpha + c^2 \frac{\dot{S}_{\alpha 4}}{u_4} = 0 . \tag{34}$$

From equation (33) on the basis of (24) P_α and P_β can be eliminated and replaced by an expression containing the derivative of the spin tensor. The result of this simple substitution is

$$\dot{S}_{\alpha\beta} + \frac{1}{c^2}(\dot{S}_{\alpha\nu} u_\nu u_\beta - \dot{S}_{\beta\nu} u_\nu u_\alpha) = 0 . \tag{35}$$

This equation we term the equation of motion of spin. The motion of the spinning particles is described by equations (23) and (35) together.

Equation of motion for a spinning particle with magnetic momentum and electric charge

It is now proposed to extend the equations of motion (23) and (35) to cover the case in which the particle has electric charge as well as magnetic momentum, and is influenced by an electromagnetic field.

The components of the magnetic momentum vector, $\mathfrak{m}\,(m_x, m_y, m_z)$ are correlated to the elements of the antisymmetric tensor $M_{\alpha\beta}$ in the following sense :

$$M_{23} = m_x , \quad M_{31} = m_y , \quad M_{12} = m_z . \tag{36}$$

The space-time elements of this tensor, M_{4k}, are correlated to the components of a vector $\mathfrak{p}(p_x, p_y, p_z)$. We now assume that the particles at rest have no electric dipole momentum. In a system of reference, in which the particle is moving, it is the moving magnetic dipole that gives rise to an electric dipole momentum as well. This electric dipole momentum is just the quantity which is described

by the vector $\mathfrak{p}$. The condition that the resting particle should have a magnetic momentum only, can be formulated as

$$M_{\alpha\beta}\, u_\beta = 0\,. \tag{37}$$

Let us further assume that there is a relation

$$M_{\alpha\beta} = g\, S_{\alpha\beta} \tag{38}$$

between the spin and the magnetic momentum of the particle, where g is a constant characteristic of the particle.

The field equations (1b) after going over to the special relativity theory become :

$$\partial_\beta F_{\alpha\beta} = 4\pi\,(s_\alpha + \partial_\beta \mu_{\alpha\beta})\,, \tag{39}$$

where $F_{\alpha\beta}$ stands for the electromagnetic field tensor, s_α for the four-current density :

$$s_\alpha = \frac{e}{c}\int u_\sigma\, \delta_{(4)}\, d\tau\,, \tag{40}$$

$\mu_{\alpha\beta}$ for the magnetic momentum density tensor :

$$\mu_{\alpha\beta} = \int M_{\alpha\beta}\, \delta_{(4)}\, d\tau\,. \tag{41}$$

Using equations (5), (18), (22) and (34), we get for the translational equation of motion :

$$\frac{d}{d\tau}\left(m_0\, u_\alpha - \frac{1}{c^2}\,\dot{S}_{\alpha\nu}\, u_\nu\right) = -\,\frac{d\,t}{d\,\tau}\int \partial_\beta\, E_{\alpha\beta}\, dV\,. \tag{42}$$

The energy-momentum tensor $E_{\alpha\beta}$ can be derived from the Lagrangian which yields the field equations (39), by variation according to the metric tensor $g_{\alpha\beta}$ [5].

$$E_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi}\left(F_{\alpha\sigma}\, F_{\beta\sigma} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{4}\, F_{\sigma\lambda}\, F_{\sigma\lambda}\right) - \frac{1}{c^2}\,(u_\alpha\, \mu_{\beta\sigma} + u_\beta\, \mu_{\alpha\sigma})\, F_\sigma\,. \tag{43}$$

F_σ is the four-vector composed of the field tensor and the four-velocity of the particle :

$$F_\sigma = F_{\sigma\lambda}\, u_\lambda\,. \tag{44}$$

The divergence of the energy-momentum tensor $E_{\alpha\beta}$, after using the field equations (39), can be written :

$$\partial_\beta E_{\alpha\beta} = -F_{\alpha\sigma} s_\sigma - \frac{1}{2} \mu_{\sigma\lambda} \partial_\alpha F_{\sigma\lambda} - \partial_\lambda \left[F_{\alpha\sigma} \mu_{\sigma\lambda} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{c^2} (u_\alpha \mu_{\lambda\sigma} + u_\lambda \mu_{\alpha\sigma}) F_\sigma \right] . \tag{45}$$

This equation (45) is to be substituted in the integral on the right of (42). It is expedient to perform this calculation in that system of reference in which the particle is at rest at the moment, and to formulate the result in a covariant form, which will then be valid in any system of reference. The calculation yields [6]:

$$\frac{d}{d\tau} \left(m_0 u_\alpha - \frac{1}{c^2} \dot{S}_{\alpha\nu} u_\nu \right) = \frac{e}{c} F_{\alpha\sigma} u_\sigma + \frac{1}{2} M_{\sigma\lambda} \partial_\alpha F_{\sigma\lambda} - \frac{1}{2} F_{\alpha\sigma} \dot{M}_{\sigma\lambda} u_\lambda -$$
$$- \frac{1}{c^4} \dot{M}_{\sigma\lambda} u_\alpha u_o F_\lambda + \frac{1}{c^2} \frac{d}{d\tau} (M_{\alpha\sigma} F_\sigma) . \tag{46}$$

This is the equation describing the translational motion of an electrically charged spinning particle with magnetic momentum (e. g. electron) under the influence of an electromagnetic field.

Let us now determine the equation of motion of spin. The total angular momentum of the entire system (particle and electromagnetic field) is given by

$$N_{\alpha\beta} = \frac{1}{ic} \int (x_\alpha T_{\beta 4} - x_\beta T_{\alpha 4}) \, dV . \tag{47}$$

With (4) and (25) this expression can also be written as follows:

$$N_{\alpha\beta} = n_{\alpha\beta} + \frac{1}{ic} \int (x_\alpha E_{\beta 4} - x_\beta E_{\alpha 4}) \, dV . \tag{48}$$

Since $T_{\alpha\beta}$ is symmetrical and divergencefree, $N_{\alpha\beta}$ is constant in time, i. e., $\dot{N}_{\alpha\beta} = 0$. Differentiating equation (48) according to the proper time τ:

$$\dot{N}_{\alpha\beta} = \dot{n}_{\alpha\beta} + \frac{1}{ic} \frac{dt}{d\tau} \frac{d}{dt} \int (x_\alpha E_{\beta 4} - x_\beta E_{\alpha 4}) \, d\, V =$$

$$= \dot{n}_{\alpha\beta} + \frac{d\, t}{d\tau} \int \partial_\lambda (x_\alpha E_{\beta\lambda} - x_\beta E_{\alpha\lambda}) \, dV - \frac{dt}{d\tau} \int \partial_k (x_\alpha E_{\beta k} - x_\beta E_{\alpha k}) \, dV = 0 .$$

The integral containing the three-dimensional divergence can be transformed into a surface integral, which disappears as the limiting surface tends to infinity. There remains only

$$\dot{n}_{\alpha\beta} = -\frac{dt}{d\tau}\int \partial_\lambda\,(x_\alpha E_{\beta\lambda} - x_\beta E_{\alpha\lambda})\,dV = \\ = -\frac{dt}{d\tau}\int (E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\beta} + x_\alpha\,\partial_\lambda E_{\beta\lambda} - x_\beta\,\partial_\lambda E_{\alpha\lambda})\,dV\,. \tag{49}$$

$E_{\alpha\beta}$ being symmetrical, the first two terms in this integrand cancel each other. In place of the divergences appearing in the last two terms let us substitute equation (45)

$$\dot{n}_{\alpha\beta} = \frac{dt}{d\tau}\int \left\{x_\beta\left[-F_{\alpha\sigma}s_\sigma - \frac{1}{2}\mu_{\sigma\lambda}\,\partial_\alpha F_{\sigma\lambda} - \partial_\lambda\left(F_{\alpha\sigma}\mu_{\sigma\lambda} + \frac{1}{c^2}(u_\alpha\mu_{\lambda\sigma} + \right.\right.\right. \\ \left. + u_\lambda\mu_{\alpha\sigma})\,F_\sigma\right)\Big] - x_\alpha\Big[-F_{\beta\sigma}s_\sigma - \frac{1}{2}\mu_{\sigma\lambda}\,\partial_\beta F_{\sigma\lambda} - \partial_\lambda\Big(F_{\beta\sigma}\mu_{\sigma\lambda} + \tag{50}$$

$$\left.\left. + \frac{1}{c^2}(u_\beta\mu_{\lambda\sigma} + u_\lambda\mu_{\beta\sigma})\,F_\sigma\right)\Big]\right\}dV\,.$$

To determine this integral, the integrand is transformed by using the relation

$$x_\beta\,\partial_\lambda\left[F_{\alpha\sigma}\mu_{\sigma\lambda} + \frac{1}{c^2}(u_\alpha\mu_{\lambda\sigma} + u_\lambda\mu_{\alpha\sigma})\,F_\sigma\right] = \\ = \partial_\lambda\left[x_\beta\left(F_{\alpha\sigma}\mu_{\sigma\lambda} + \frac{1}{c^2}(u_\alpha\mu_{\lambda\sigma} + u_\lambda\mu_{\alpha\sigma})\,F_\sigma\right)\right] - \tag{51}$$

$$- F_{\alpha\sigma}\mu_{\sigma\beta} - \frac{1}{c^2}(u_\alpha\mu_{\beta\sigma} + u_\beta\mu_{\alpha\sigma})\,F_\sigma\,.$$

Whereupon we have

$$\dot{n}_{\alpha\beta} = \xi_\alpha\left(\frac{e}{c}F_{\beta\sigma}u_\sigma + \frac{1}{2}M_{\sigma\lambda}\,\partial_\beta F_{\sigma\lambda}\right) - \xi_\beta\left(\frac{e}{c}F_{\alpha\sigma}u_\sigma + \frac{1}{2}M_{\sigma\lambda}\,\partial_\alpha F_{\sigma\lambda}\right) + \\ + F_{\alpha\sigma}M_{\sigma\beta} - F_{\beta\sigma}M_{\sigma\alpha} + \frac{1}{ic}\frac{dt}{d\tau}\frac{d}{dt}\int\left\{x_\alpha\left[F_{\beta\sigma}\mu_{\sigma 4} + \frac{1}{c^2}(u_\beta\mu_{4\sigma} + \right.\right. \tag{52}$$

$$\left.\left. + u_4\mu_{\beta\sigma})\,F_\sigma\right] - x_\beta\left[F_{\alpha\sigma}\mu_{\sigma 4} + \frac{1}{c^2}(u_\alpha\mu_{4\sigma} + u_4\mu_{\alpha\sigma})\,F_\sigma\right]\right\}dV\,,$$

where the volume integral of the three-dimensional divergence is left out owing to the appearance of its $\delta_{(3)}$ factor. It is expedient to perform the integration in equation (52) in the system of reference, in which the particle is at the moment at rest, and to formulate the result covariantly.

In this special system of reference

$$\frac{1}{ic}\frac{d}{d\tau}\int\left\{x_\alpha\left[F_{\beta\sigma}\,\mu_{\sigma 4}+\frac{1}{c^2}(u_\beta\,\mu_{4\sigma}+u_4\,\mu_{\beta\sigma})\,F_\sigma\right]-x_\beta\left[F_{\alpha\sigma}\,\mu_{\sigma 4}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{1}{c^2}(u_\alpha\,\mu_{4\sigma}+u_4\,\mu_{\alpha\sigma})\,F_\sigma\right]\right\}dV=\frac{1}{c^2}(u_\alpha\,M_{\beta\sigma}-u_\beta\,M_{\alpha\sigma})\,F_\sigma+$$
$$+\frac{1}{ic}\left\{\xi_\alpha\left[F_{\beta\sigma}\,\dot{M}_{\sigma 4}+\frac{1}{c^2}\left(u_\beta\,\dot{M}_{4\sigma}\,F_\sigma+ic\,\frac{d}{d\tau}(M_{\beta\sigma}\,F_\sigma)\right)\right]-\right. \tag{53}$$
$$\left.-\xi_\beta\left[F_{\alpha\sigma}\,\dot{M}_{4\sigma}+\frac{1}{c^2}\left(u_\alpha\,\dot{M}_{4\sigma}\,F_\sigma+ic\,\frac{d}{d\tau}(M_{\alpha\sigma}\,F_\sigma)\right)\right]\right\}.$$

From equation (37) it is easy to realise that the expression in the square brackets may be written in the following covariant form:

$$\frac{1}{ic}\{\ldots\}=\xi_\alpha\left[-\frac{1}{c^2}\,F_{\beta\sigma}\,\dot{M}_{\sigma\lambda}\,u_\lambda-\frac{1}{c^4}\,u_\beta\,\dot{M}_{\lambda\sigma}\,u_\lambda\,F_\sigma+\frac{1}{c^2}\,\frac{d}{d\tau}(M_{\beta\sigma}\,F_\sigma)\right]-$$
$$-\xi_\beta\left[-\frac{1}{c^2}\,F_{\alpha o}\,\dot{M}_{\sigma\lambda}\,u_\lambda-\frac{1}{c^4}\,u_\alpha\,\dot{M}_{\lambda\sigma}\,u_\lambda\,F_\sigma+\frac{1}{c^2}\,\frac{d}{d\tau}(M_{\alpha\sigma}\,F_\sigma)\right]. \tag{54}$$

Equation (52), using equations (53) and (54), will assume the form:

$$\dot{n}_{\alpha\beta}=\xi_\alpha f_\beta-\xi_\beta f_\alpha+F_{\alpha\sigma}\,M_{\sigma\beta}-F_{\beta\sigma}\,M_{\sigma\sigma}+\frac{1}{c^2}(u_\alpha\,M_{\beta\sigma}-u_\beta\,M_{\alpha\sigma})\,F_\sigma, \tag{55}$$

where f_α denotes the expression of force figuring on the right of the translational equation of motion (46). With (24), (31), and (46), the left side will be

$$\dot{n}_{\alpha\beta}=u_\alpha P_\beta-u_\beta P_\alpha+\dot{S}_{\alpha\beta}+\xi_\alpha\dot{P}_\beta-\xi_\beta\dot{P}_\alpha=$$
$$=\dot{S}_{\alpha\beta}+\frac{1}{c^2}(\dot{S}_{\alpha\nu}\,u_\nu\,u_\beta-\dot{S}_{\beta\nu}\,u_\nu\,u_\alpha)+\xi_\alpha f_\beta-\xi_\beta f_\alpha. \tag{56}$$

The equation of motion of spin therefore will be:

$$\dot{S}_{\alpha\beta}+\frac{1}{c^2}(\dot{S}_{\alpha\nu}\,u_\nu\,u_\beta-\dot{S}_{\beta\nu}\,u_\nu\,u_\alpha)=F_{\alpha\sigma}\,M_{\sigma\beta}-F_{\beta\sigma}\,M_{\sigma\alpha}+$$
$$+\frac{1}{c^2}(u_\alpha\,M_{\beta\sigma}-u_\beta\,M_{\alpha\sigma})\,F_\sigma. \tag{57}$$

Accordingly, the motion of a spinning particle with magnetic momentum and charge (e. g. electron), influenced by an electromagnetic field, is described by equation (57) together with equation (46).

Let us discuss, finally, the equation for the change of the rest mass. To this end, let us multiply equation (46) by u_α. With the relation $u_\alpha u_\alpha = -c^2$, we get:

$$\frac{dm_0}{d\tau} = -\frac{1}{c^2}\left[\frac{d}{d\tau}\left(\frac{1}{2}M_{\sigma\lambda}F_{\sigma\lambda}\right) - \frac{1}{2}\dot{M}_{\sigma\lambda}\left(F_{\sigma\lambda} - \frac{1}{c^2}(u_\sigma F_\lambda - u_\lambda F_\sigma)\right)\right]. \quad (58)$$

The bracketed expression containing $\dot{M}_{\sigma\lambda}$ can be calculated from (38) and (57). A simple calculation shows that this expression disappears, and there remains only

$$\frac{dm_0}{d\tau} = -\frac{1}{2c^2}\frac{d}{d\tau}(M_{\sigma\lambda}F_{\sigma\lambda}), \quad (59)$$

the solution of which is

$$m_0 = m_0' - \frac{1}{2c^2}M_{\sigma\lambda}F_{\sigma\lambda}, \quad (60)$$

with m_0' a constant. This shows that the rest mass of the magnetic dipole is not constant, but depends on the field.

Thanks are due to Dr. G. MARX for valuable advice and continuous interest.

LITERATURE

1. J. FRENKEL, Z. Phys., **37**, 572, 1926; M. MATHISSON, Acta Phys. Polon., **6**, 167, 1937; J. LUBANSKI, Acta Phys. Polon., **6**, 356, 1937; H. HÖNL and A. PAPAPETROU, Z. Phys., **112**, 512; **114**, 478, 1939; J. WEYSSENHOFF and A. RAABE, Acta Phys. Polon., **9**, 1946.; A. PAPAPETROU and W. URICH, Z. Naturforsch., **10***a*, 109, 1951; J. HORVÁTH, Acta Phys. Hung., **4**, 171, 1954.
2. L. INFELD, Bull. Acad. Polon. Cl. III. Vol. III. No. 4. 213, 1955.
3. H. HÖNL, Ergebn. exact. Naturw., **26**, 291, 1952.
4. J. WEYSSENHOFF and A. RAABE, loc. cit.
5. G. MARX, Acta Phys. Hung. **2**, 67, 1952.
6. K. NAGY, Bull. Acad. Polon. Cl. III. Vol. IV. No. 6. 341, 1956.

РЕЛЯТИВИСТСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ СО СПИНАМИ

К. НАДЬ

Р е з ю м е

Определяется кинематический тензор энергии и импульса для частиц со спинами и, на основании условия отсутствия дивергенции, выводятся уравнения поступательного движения и уравнения движения спина. В качестве применения рассматриваются уравнения движения частицы с электрическим зарядом, обладающей магнитным моментом.

ÜBER DAS NACHLEUCHTEN VON MIT TlCl AKTIVIERTEN NaCl-REKRISTALLISATIONSPHOSPHOREN

Von

Z. MORLIN

INSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE PHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT FÜR DIE BAUINDUSTRIE, BUDAPEST

(Vorgelegt von Z. Gyulai. — Eingegangen 13. IX. 1956)

Es wird über mit Tl aktivierte NaCl Pastillenphosphore berichtet. Das Tl wird beim Herstellen der Pastillen durch Hochdruckrekristallisation eingebaut. Das Nachleuchten dieser Rekristallisationsphosphore wurde untersucht. Es zeigten sich Erholungs- und sekundäre Rekristallisationserscheinungen, die durch Nachleuchtenmessungen quantitativ verfolgt werden konnten. Das Nachleuchten der Pastillen zeigt einen hyperbolischen Verlauf.

GYULAI berichtete über mit TlCl aktivierte NaCl Rekristallisationsphosphore, bei denen der Einbau des Aktivators in das Grundgitter durch Hochdruckrekristallisation erfolgte [1]. Im folgenden soll über weitere Untersuchungen an solchen Rekristallisationsphosphoren berichtet werden.

Als Ausgangsmaterial wählten wir natürliches Steinsalz aus Wieliczka. Bei den Vorversuchen wurde nämlich festgestellt, dass dies das einzige verfügbare Ausgangsmaterial war, das keine eigene Lumineszenz zeigte und daher bei unseren Versuchen allein brauchbar war. Das Ausgangsmaterial wurde ebenso präpariert wie bei den mit NaCl durchgeführten Rekristallisationsversuchen, über die bereits berichtet wurde [2, 3]. Dem pulverisierten NaCl mengten wir das TlCl in Form wässeriger Lösung bei und trockneten das feuchte Pulver. Auf diese Weise wurden Konzentrationen von $1{,}02 \cdot 10^{-6}$ Mol% bis $1{,}02 \cdot 10^{-1}$ und $5{,}1 \cdot 10^{-1}$ Mol% hergestellt. Das Phosphoreszenznachleuchten dieser zu Pastillen gepressten Proben (Pressdruck 1000—10 000 kg/cm^2, Presstemperatur 20—600° C) untersuchten wir mit einem RCA Elektronenvervielfacher Typ 931A. Zu diesem Zweck wurden die Proben in ein drehbares Gehäuse gebracht, das zuerst dem Anregungslicht, nach beendeter Anregung dem Elektronenvervielfacher zugedreht werden konnte. Zur Ablesung des Anodenstromes diente ein in den Anodenkreis geschaltetes Zeigegalvanometer, Fabrikat AT, Typ 7111 I—062 mit $1{,}995 \cdot 10^{-7}$ amp/skt Empfindlichkeit. Der Dunkelstrom des Elektronenvervielfachers betrug nicht mehr als höchtens 1 Skalenteil. Zur Anregung wurde eine Siemenssche therapeutische Quarzlampe benutzt. Das Schwanken des emittierten UV-Lichtes wurde mit einer Presslerschen Vacuum Photozelle N/329 80—329/TUMC/BNaV und einem UV-Filter UG5 untersucht. Nach 20 Minuten Anheizen konnte keine bemerkenswerte Änderung in der UV-Strahlung der Lampe festgestellt werden.

Zum Vergleich züchteten wir einige NaCl · TlCl Einkristalle mit $1{,}02 \cdot 10^{-1}$ Mol% Konzentration nach der Methode von HILSCH, BÜNGER und FLECHSIG [4] aus der Schmelze und massen das Nachleuchten derselben. Das am besten leuchtende Stück wurde dann als Vergleichsstück gewählt ; das Ergebnis sämtlicher Pastillenmessungen ist auf dieses Vergleichsstück bezogen.

Bei den Messungen wurden die Proben (Pastillen und Vergleichseinkristalle) einheitlich 30 Sekunden mit UV-Licht bei stets derselben Entfernung angeregt, dann dem Elektronenvervielfacher zugedreht und die Zeitabhängigkeit des Anodenstromes gemessen. Die Messungen wurden bei Sättigung durchgeführt, die sich, wie sich dies bei Vorversuchen zeigte, schon nach 10 Sekunden Anregung einstellte. Die Zeitmessungen wurden mit einem Metronom bzw. mit einer Stoppuhr mit 1/10 Sek. Einteilung durchgeführt. Bei dieser Messmethode wurde die Lichtsumme des Vergleichsstückes als $S_0 = \int I \cdot dt = 2{,}200$ (willkürliche Einheit) berechnet ; die Messergebnisse für die Pastillen sind in Prozenten dieses Wertes angegeben.

A. Erholungs- und Rekristallisationserscheinungen

1. Der Verlauf des Abklingens der Pastillen nach erfolgter Anregung ist aus Fig. 1 ersichtlich ; zum Vergleich ist auch der Verlauf des Abklingens eines NaCl · TlCl Einkristallphosphors aufgetragen. Der Verlauf der beiden Kurven ist verschieden. Während das Abklingen des Einkristallphospors durch das von den Alkalihalogenidphosphoren bekannte exponentielleGesetz, $I = a \cdot \exp(-b \cdot t)$ (I = Lichtintensität in willkürlichen Einheiten, t = Zeit, a und b sind Konstanten) wiedergegeben werden kann [4], ist die Kurve der Pastillen eine Hyperbel : das Abklingen kann durch eine Formel vom Typus

$$I = a\,(t)^{-b}$$

beschrieben werden [5—10]. In dieser Formel bedeutet I die Stärke des emittierten Lichtes (bei den hier beschriebenen Messungen durch den Anodenstrom des Elektronenvervielfachers ausgedrückt), t ist die Zeit in Sekunden, a und b sind Konstanten. Der Kurvenverlauf bei den verschiedenen Konzentrationen der Pastillen ist derselbe, die emittierte Lichtsumme ist jedoch konzentrationsabhängig. Diese Abhängigkeit zeigt, wie dies aus Fig. 2 hervorgeht, ein gut ausgeprägtes Maximum, das mit dem bei Alkalihalogenideinkristallen gefundenen Maximum zusammenfällt. Eine entschiedene Druckabhängigkeit konnte nicht festgestellt werden, jedoch sind die Verhältnisse in dieser Beziehung ausserordentlich kompliziert, da auch Erholungserscheinungen in Betracht gezogen werden müssen. Bei den hier besprochenen Konzentrationsabhängigkeitsmessungen wurden die Proben cca 30 Minuten nach dem Pressen in die Messeinrichtung gebracht. Wenn nämlich die Proben in dieser Beziehung früher unter-

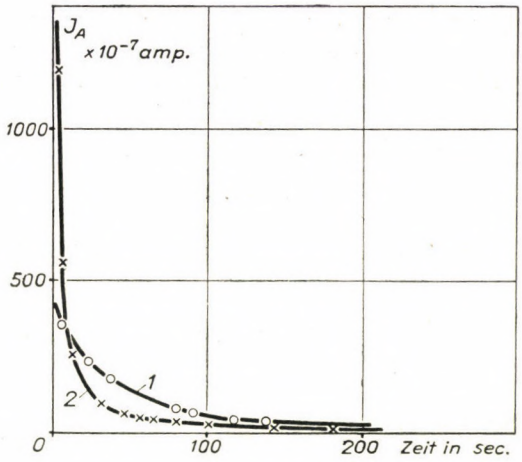


Fig. 1. Verlauf des Abklingens der NaCl·TlCl Einkristalle und Rekristallisationsphosphore. 1. Einkristall. 2. Pastille

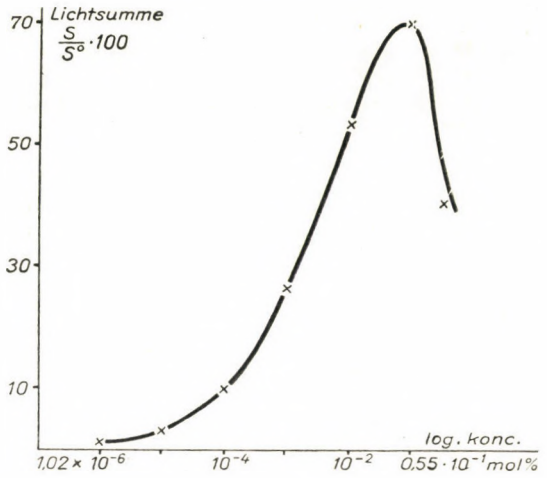


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Lichtsumme der Rekristallisationsphosphore

sucht werden, so kommen Individualitäten der weiter unten besprochenen Erholungserscheinungen zum Ausdruck, die die Reproduzierbarkeit ausserordentlich erschweren.

2. *Erholung und Wärmebehandlung.* Das Abklingen der Rekristallisationsphosphore erwies sich als strukturempfindlich. Dies ist insofern von Bedeutung, als der Verlauf des Abklingens über strukturempfindliche Eigenschaften der Proben Auskunft gibt. Auf die Möglichkeit der Untersuchung solcher Eigenschaften durch Lumineszenzerscheinungen hat schon W. G. Burgers hingewiesen [11]. Zunächst konnten Erholungserscheinungen bei den Pastillen durch

den Verlauf der Lumineszenz untersucht werden. Fig. 3 zeigt typische Beispiele der Erholung nach dem Pressen. Werden nämlich die Pastillen bei 20° C gepresst und gleich nach dem Pressen untersucht, so kann zunächst eine steigende Lichtsumme festgestellt werden, die je nach Pastille, im allgemeinen aber 30 Minuten

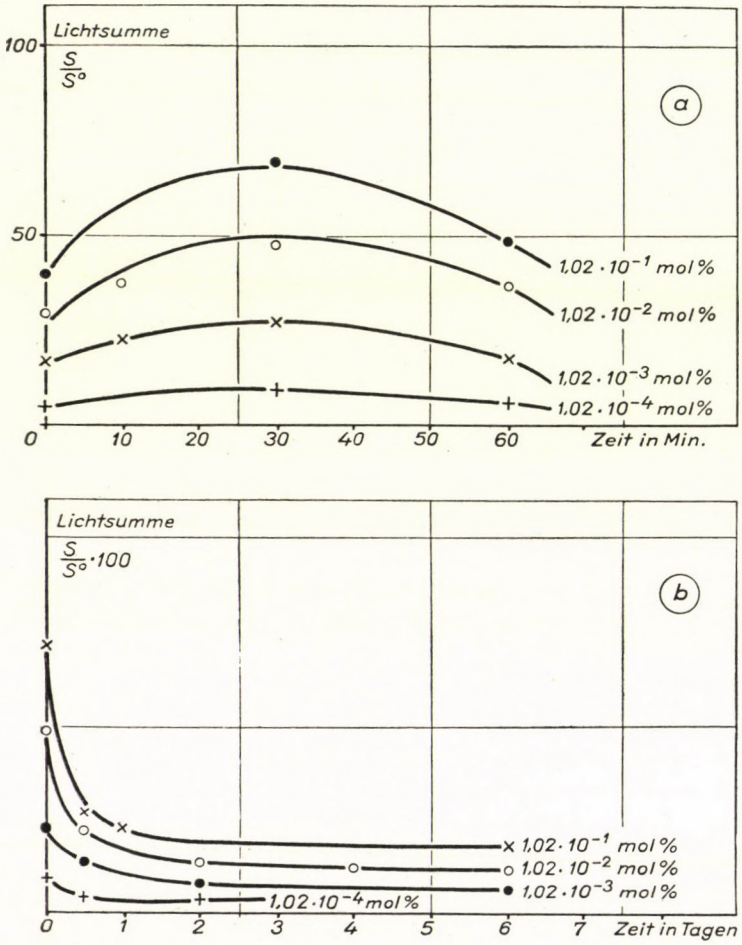


Fig. 3. Verlauf der Erholung nach dem Pressen.
a) Verlauf in den ersten 60 Minuten, *b)* weiterer Verlauf

nach dem Pressen, einen Maximalwert erreicht und dann langsam in 6—10 Tagen auf einen Minimalwert absinkt. Ist dieser Wert erreicht, so bleibt die Lichtsumme ziemlich konstant mit einer Tendenz allmählich und sehr langsam weiter zu sinken. Die Lichtsummenwerte der einzelnen Pastillen bei derselben Konzentration zeigen ziemlich grosse individuelle Schwankungen, nach der Erholung gleichen sich diese Verschiedenheiten aus, der Unterschied zwischen den einzelnen Pastillen beträgt weniger als 10%.

Bei der Erholung handelt es sich um atomare Platzwechselvorgänge, bei denen sich die durch Verformung gespannten Gitterplätze wieder entspannen. Dieser Vorgang ist zeit- und temperaturabhängig. Nach einer von VAN LIEMPT abgeleiteten Formel [11]

$$B = 4{,}6 \cdot T \log 4\, n \cdot t$$

Tabelle I

Aus den Erholungsdaten berechnete Energien zum atomaren Platzwechsel während der Erholung
Pressdruck: 10 000 kg/cm², Presstemperatur: 293° K

Messdaten	Erholungszeit in Stunden	Energie	
		gcal/Mol	eV
Transparenz	7	24,700	1,08
Leitfähigkeit	3	24,300	1,058
Phosphoreszenz	134	26,200	1,144

kann auch die Schwellenenergie des bei der Erholung stattfindenden atomaren Platzwechsels berechnet werden (B = Schwellenenergie, $n = 2 \cdot 10^{13}$ atomare Frequenz, t = Zeit der Erholung in Sekunden*). Ergebnisse der Erholungsmessungen mit den dazugehörigen B-Werten in gcal/mol und eV pro Atom sind zum Vergleich in Tab. I wiedergegeben. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass bei den früheren, eigenen Erholungsmessungen an NaCl Pastillen (zeitliche Abnahme der Transparenz, bzw. der elektrischen Leifähigkeit [2]) eine kürzere Erholungszeit angegeben wurde. Dies ist jedoch verständlich, da ja bekanntlich der Verlauf der Erholung für verschiedene Eigenschaften verschieden ist. Ebenso konnte experimentell festgestellt werden, dass Beimengung fremder Stoffe die Erholungszeit verlängert [10]. Die Phosphoreszenz der Pastillen kann also als Indikator der in den Pastillen nach dem Pressen stattfindenden Erholung betrachtet werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Wärmebehandlung wurden frisch gepresste Pastillen teilweise gleich nach dem Pressen (Fig. 4) und teilweise nach beendeter Erholung (Fig. 5) je zweistündig bei 100, 200, 300, 400, 500 und 600° C, einige auch bei 700° C getempert. Es zeigte sich, dass die Lichtsumme zunächst mit wachsender Temperatur bedeutend abnimmt, bei 200—300° C ein Minimum erreicht und zuerst langsam und dann schneller steigt bis bei 600° C bzw. 700° C ein Höchstwert bzw. der Anfangswert der frischen Pastille erreicht oder auch übertroffen wird. Die Zeit des Temperns spielt eine wichtige Rolle. Eine Probe wurde z. B. bei 300° C 2 Stunden lang getempert, die bekannte bedeutende Abnahme der vor dem Tempern gemessenen Lichtsumme konnte

* Unter Erholungszeit wird jene Zeit verstanden, die nach dem Pressen beginnt und dauert bis keine Änderung des Lichtsummenwertes feststellbar ist.

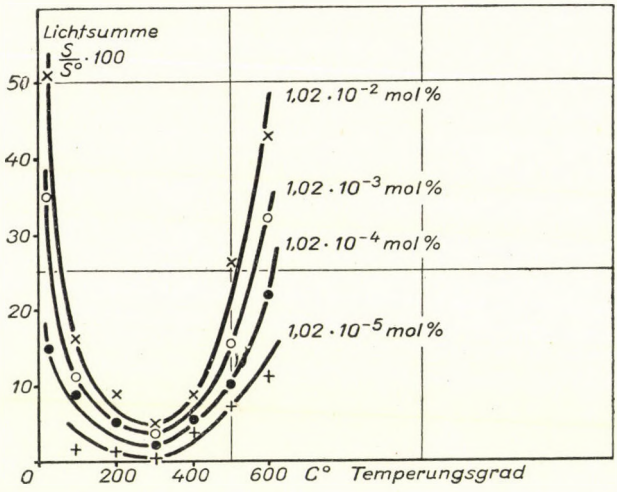


Fig. 4. Temperungsabhängigkeit der Lichtsumme für verschiedene Tl Konzentrationen

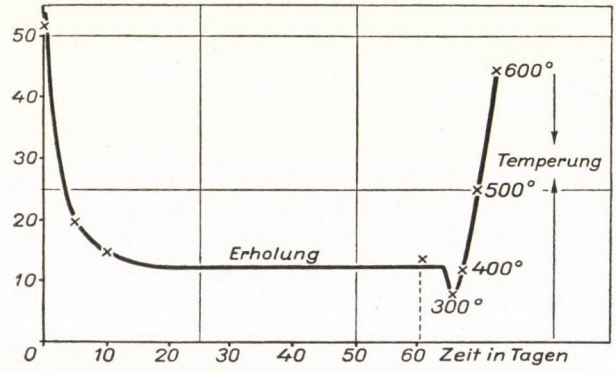


Fig. 5. Erholung mit darauffolgender Wärmebehandlung

festgestellt werden. Beim Fortsetzen des Temperns steigt die Lichtsumme, bis ein Sättigungswert erreicht wird (Fig. 6). Zum gleichen Ergebnis führten Messungen mit Pastillen, die bei 500 und 600° C gemessen wurden, der Minimalwert wird aber bei 600° C schon nach 50 sec erreicht, danach steigt die Lichtsumme. Bei 500° C erreichte die Lichtsumme den Minimalwert nach 220 Sekunden.

Nach zweistündigem Tempern der Pastillen nach dem Pressen bei 600° C ist die erreichte Lichtsumme noch nicht konstant, ein allmähliches Sinken derselben kann festgestellt werden. Die Lichtsummenwerte bleiben aber nach längerem Tempern (z. B. 6 Stunden anstatt 2) ziemlich gleich, ein merkliches Abnehmen der Lichtsumme konnte nicht einmal nach Wochen festgestellt werden.

Versuche wurden unternommen zur Feststellung des Einflusses langsamer und schneller Abkühlung nach dem Tempern. Beim schnellen Abkühlen wurden die Pastillen aus dem Ofen genommen und auf eine kalte Metallplatte gelegt. Zwischen den abgeschreckten und den langsam abgekühlten Pastillen konnte kein nennenswerter Unterschied festgestellt werden.

2. Besprechung der Messergebnisse. Zur Erklärung der hier beschriebenen Vorgänge können wir davon ausgehen, dass es sich bei den NaCl·TlCl Rekristallisationsphosphoren um Mischkristalle handelt, bei denen das Tl in fester Lösung von dem Muttergitter aufgenommen wird. Vor dem Pressen, nach

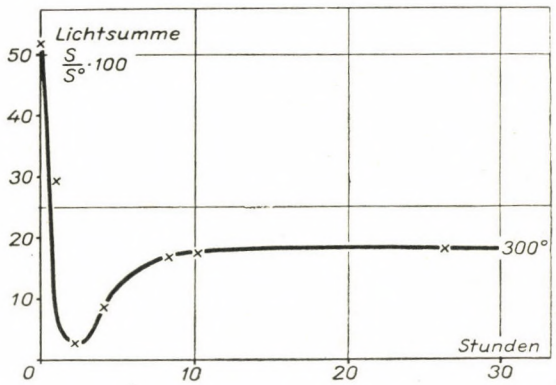


Fig. 6. Zeitabhängigkeit der Lichtsumme im Verlauf der Wärmebehandlung

Beimengung des TlCl zum NaCl, haftet das TlCl an den Oberflächen der NaCl Kristallite des Ausgangspulvers, ohne jedoch zu dessen Kristallstruktur zu gehören. Durch das Pressen werden die Kristallite mit den auf ihnen haftenden TlCl ineinander gedrückt, ein Teil rekristallisiert sofort beim Pressen, andere Gebiete werden nur stark verformt. In beiden Fällen kommen Tl-Ionen ins Innere der Kristallite, die in den rekristallisierten Gebieten »endgültig«, in den nur verformten Gebieten »vorübergehend« eingebaut sind. Als Ergebnis leuchtet die Pastille gut, die Lichtsummenwerte sind hoch. Mit fortschreitender Erholung sinkt die Zahl der Leuchtzentren, da ein grosser Teil der nur instabil eingebauten Tl-Ionen mit fortschreitender Loslösung in den verhakten Gebieten sich an den Korngrenzen der NaCl Kristallite abscheidet. Ein zweistündiges Tempern bis zu 300° C begünstigt die Ausscheidung, bei der sich Tl-Keime an den NaCl Korngrenzen bilden, die jedoch keineswegs stabil sind. Bei höherer Temperatur lösen sich die Keime, und die Tl-Ionen diffundieren in das Muttergitter zurück. Somit wäre also das Sinken des Leuchtens zu dem Wachstum der Tl-Keime an den NaCl Korngrenzen proportional. Bei Metallegierungen spielen sich ähnliche Vorgänge ab wobei gewisse Eigenschaften (Leitfähigkeit, Härte u. s. w.) der untersuchten Proben bei bestimmten

Temperaturen einen Maximal-, oder Minimalwert zeigen [12]. BECKENRIDGE berichtet über ähnliche Effekte an mit Pb oder Cu aktivierten NaCl Kristallen, bei denen man eine entschiedene Abnahme des Leuchtens nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur feststellen konnte [13]. Nach neueren Untersuchungen können auch Versetzungen, die in den Pastillen in grosser Anzahl vorhanden sein müssen, als Abscheidungszonen wirken [14]. Das Ausscheiden der Tl-Ione kann man sich nach FISCHBACH und NOWICK [15] und SEITZ [16] etwa folgendermassen vorstellen. Bei der Verformung durch Pressen bilden sich Versetzungen, die im Erholungsprozess beweglich werden. Die beweglichen Versetzungen bilden Leerstellen (vacancy) an Stellen, wo zwei oder mehrere Versetzungslinien sich schneiden (jogs). SEITZ zeigte, dass solche jogs im Falle von NaCl $\pm {}^1/_2$ Ladung besitzen, deren Vorzeichen vom Vorzeichen des letzten Ions vor dem jog abhängt. Nach einer inhomogenen Verformung (und beim Pressen des Kristallitpulvers ist die Verformung notgedrungen inhomogen) bewegen sich positiv geladene Leerstellen in das Innere der Kristalle, wobei negativ geladene Leerstellen zurückbleiben. Diese Leerstellen können nun die ausscheidenden positiven Tl-Ione aufnehmen.

Über 300° C werden die instabilen Tl-Keime aufgelöst, und die Tl-Ionen diffundieren ins Gitter, wo sie in feste Lösung aufgenommen werden: die Zahl der Leuchtzentren und damit die Lichtsummenwerte wachsen. Dass es sich hierbei tatsächlich um Diffusionsvorgänge handelt, konnte experimentell festgestellt werden. Es wurden Pastillen so hergestellt, dass dem NaCl Ausgangsmaterial das TlCl in trockener Pulverform beigemengt wurde. Auf diese Weise konnte das Tl beim Pressen nur schwach in das Muttergitter aufgenommen werden, und daher zeigten die Pastillen nur ein ganz schwaches Leuchten (Lichtsumme: $S \cdot 100/S_0 = 2\%$). Nach einstündigem Tempern bei 500° C konnte ein starkes Leuchten ($S \cdot 100/S_0 = 60\%$) erreicht werden. Derselbe Versuch wurde auch mit Einkristallen wiederholt. Von einem grösseren Einkristall wurden drei Kristalle abgespaltet. Auf den einen wurde etwas TlCl Pulver gestreut und mit dem anderen zugedeckt. Die beiden Kristalle wurden dann leicht aneinander gedrückt und in den Ofen gebracht. Der dritte Kristall, der zur Kontrolle diente, kam in denselben Ofen. Nach 30 Minuten Tempern bei 500° C wurden die Kristalle untersucht. Während das Kontrollstück überhaupt kein Leuchten zeigte, leuchteten die anderen verhältnissmässig stark ($S \cdot 100/S = 12\%$): das Tl diffundierte also in die Kristalle.

4. Rekristallisation durch erhöhte Presstemperatur. Die Wirkung der Temperatur auf die Leuchtfähigkeit kann auch bei der Presstemperatur untersucht werden. Bei einheitlich 4000 kg/cm² Druck und $1{,}02 \cdot 10^{-2}$ Mol% Konzentration wurden Pastillen bei 20, 100, 200, 300, 400, 500 und 600° C Presstemperatur hergestellt. Die bei 20° C gepressten Pastillen wurden gleich nach dem Pressen, die anderen Proben nach Abkühlen in der Pressform gemessen. Die Messergebnisse sind in Fig. 7 wiedergegeben. Es zeigt

sich eine mit der Presstemperatur zunächst fallende Lichtsumme, die bei 400° C ihr Minimum hat. Nach 400° C steigt die Lichtsumme. Es ist zu erwähnen, dass die bei höherer Presstemperatur gepressten Proben keine ausgeprägten Erholungserscheinungen zeigen bzw. dass der Erholungsprozess sich bei solchen Proben nur sehr langsam geltend macht. Bei Pastille No. 135/b, die bei 600° C gepresst wurde, konnte nach 8 Tagen eine 14%-ige Abnahme der Lichtsumme festgestellt werden ; bei sechs Proben der Versuchsreihe No. 135 konnte auch nach zwei Wochen keine merkliche Änderung der Lichtsumme gemessen werden.

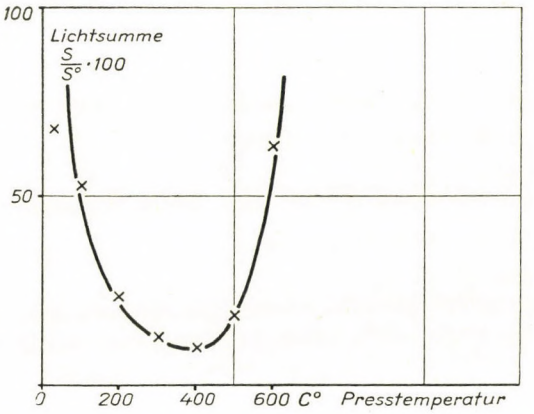


Fig. 7. Presstemperaturabhängigkeit der Lichtsumme

Wenn die bei höherer Presstemperatur hergestellten Pastillen nach beendetem Pressen abgeschreckt werden, so ist dies mit einer geringeren Lichtsumme im Vergleich zu den langsam abgekühlten Proben verbunden. Einige diesbezügliche Messergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefasst.

Bei diesen Versuchen ist das Sinken der Lichtsumme mit steigender Presstemperatur bis 400° C bemerkenswert. Wir können bei der Besprechung der diesbezüglichen experimentellen Tatsachen davon ausgehen, dass die Lichtsumme mit der Zahl der Leuchtzentren proportional ist. Eine Abnahme der Lichtsumme bedeutet also eine geringere Anzahl von Leuchtzentren. Aus früheren Untersuchungen [2, 3] wissen wir, dass eine höhere Presstemperatur, bei konstant gehaltenem Pressdruck, mit einer stärkeren Rekristallisation verbunden ist. Es ist also zunächst unverständlich, dass eine zunehmende Rekristallisation bis 400° C mit einer Abnahme des Leuchtens, also Verminderung der Leuchtzentren verbunden ist. Folgende Befunde können hier behilflich sein :

a) Bei Rekristallisationsversuchen an Steinsalz fand MÜLLER [17], dass die Kernwachstumsgeschwindigkeit abnimmt, wenn dem Ausgangsmaterial eine geringe Menge $SrCl_2$ beigemengt war. Diese Tatsache wird einer fortwährenden Anreicherung der Fremdatome an der Oberfläche des wachsenden Kernes zuge-

schrieben. Ein zeitliches Durchbrechen dieser Fremdatomschichte bringt dann ein sprunghaftes Wachstum mit sich.

b) Bei erhöhter Verformungstemperatur ($t > 20°$ C) werden zwei entgegengesetzte Prozesse wirksam : Verformung durch Pressen einerseits, zugleich durch die Temperatur einsetzende Ausheilung anderseits. CAFFYN und GOODFELLOW [18] wiederholten und erweiterten die Versuche von GYULAI—HARTLY [19] und GYULAI—BOROS [20] über die elektrische Leitfähigkeit verformter Steinsalzkristalle, wobei die Verformung durch Leitfähigkeitssprünge erkennbar wurde. Die Versuche wurden in einem breiten Temperaturintervall durchgeführt, und die Verfasser konnten feststellen, dass der Druckeffekt (Leitfähigkeitssprünge) mit wachsender Temperatur abnimmt : bei 400° C war so gut wie überhaupt kein Effekt mehr erkennbar. Dies scheint damit in Verbindung zu stehen, dass bei einer niederen Temperatur die Verformung mit Gleitungen nach Kristallebenen stattfindet. Bei erhöhter Temperatur wird das Kristallmaterial dermassen weich, dass es zu fliessen beginnt. Die Rekristallisation kommt also durch Zusammenfliessen der Kristallite des Ausgangsmaterials zustande.

c) Andere Untersuchungen weisen in dieselbe Richtung ; so haben SUETER, GARROD und WOOD [21] im Falle von polykristallinem Al festgestellt, dass die gegenseitig wirkenden Vorgänge sich bei 350° C ausgleichen, d. h. dass bei dieser Temperatur die Rekristallisation durch Zusammenfliessen der einzelnen Körner bei minimaler Verformung bzw. Gleitung stattfindet. Bei höherer Temperatur ($t > 400°$ C) wird die Rekristallisation der untersuchten Al Proben wieder unregelmässig und roh.

Bei einer Rekristallisation bis und bei 400° C scheint also eine Möglichkeit zu bestehen, dass der wachsende Kristallit die Tl Verunreinigung in die Korngrenzen hinausschiebt, wodurch sich die Zentrenzahl vermindert. Bei höherer Presstemperatur wird die Rekristallisation anscheinend so stürmisch, dass diese Möglichkeit nicht mehr besteht, die Tl-Ionen werden also in das Muttergitter eingebaut, wodurch die Zentrenzahl und damit das Leuchten der Proben zunimmt.

B. Verlauf des Abklingens

Die Abklingungskurven sind durch eine Hyperbel vom Typus $I = a \cdot (t)^{-b}$ wiedergegeben. Wenn also beide Variabeln (I und t) logarithmisch ausgedrückt werden, erhält man Geraden (Fig. 8) [6, 7]. Die Neigung dieser Geraden ($-\operatorname{tg} c$) hängt von der Konstanten b ab. Der Wert $\operatorname{tg} \alpha$ erwies sich als konzentrationsunabhängig, dafür kann aber ein Zusammenhang mit der Erholung und der Temperatur festgestellt werden. Hier gilt im allgemeinen, dass ein höherer Lichtsummenwert mit einem höheren Wert von $\operatorname{tg} \alpha$ verbunden ist. Fig. 9 und Tab. II zeigen die Werte von $\operatorname{tg} \alpha$ in Abhängigkeit von der Erholung. Fig. 10 zeigt die Werte von $\operatorname{tg} \alpha$ in Abhängigkeit von

Tabelle II

Abhängigkeit der Lichtsumme und des Wertes von tg α von der Erholung

Pastillen Nr.	Konzentration Mol%	Messzeit	Lichtsumme $S \cdot 100/S_0$	tg α
110/a	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	nach dem Pressen	65	0,9
		24 Stunden später	22	0,8
110/b	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	nach dem Pressen	8,18	0,8
		24 Stunden später	7,26	0,65
110/c	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	nach dem Pressen	13,6	0,8
		24 Stunden später	7,70	0,6
112	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	30 Minuten nach dem Pressen	38,6	0,8
		50 Tage später	14,1	0,7
113	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	nach dem Pressen	55,4	1,0
		50 Tage später	23,6	0,8
128	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	nach dem Pressen	37,4	0,8
		30 Minuten später	65,8	0,9
		60 Minuten später	50,0	0,9
		120 Minuten später	42,3	0,85
		30 Tage später	18,16	0,8

der Wärmebehandlung. In Tab. III sind weitere diesbezügliche Ergebnisse zusammengefasst. Tab. IV gibt den Einfluss der Presstemperatur wieder. In Tab. IV ist eine gewisse Tendenz merkbar und zwar in der Richtung, dass die abgeschreckten Proben, neben geringerem Lichtsummenwert, einen im Verhältniss zum Lichtsummenwert höheren Wert von tg α haben. Diese Tendenz macht sich auch bei der Pastillenreihe No. 136 geltend, denn mit auffallend niedrigen Lichtsummenwerten ist ein höherer Wert von tg α (0,8) verbunden.

Die Tatsache des hyperbolischen Abklingens ist bei den Pastillen bemerkenswert, da ja das Abklingen der Alkalihalogenideinkristallen durch ein exponentielles Gesetz beschreibbar ist [4]. Um sich in dieser Frage einigermassen orientieren zu können, haben wir einige $NaCl \cdot TlCl$ Einkristalle mit $1{,}02 \cdot 10^{-2}$ Mol% Konzentration aus der Schmelze gezüchtet. Der Verlauf des Abklingens zeigte eine exponentielle Form. Nachher wurden dieselben Kristalle in einer Handpresse bis 8% gestaucht. Das Abklingen der so gestauchten Einkristalle änderte sich und wurde hyperbolisch. Diese Änderung ist in Fig. 11 wiedergegeben : der Verlauf des Abklingens ist in log-log Darstellung aufgezeichnet. In dieser Darstellungsweise ist der exponentielle Verlauf eine Kurve, die nach dem Stauchen in eine Gerade übergeht. Da der Einkristall auch nach dem Stauchen ein Einkristall blieb, allerdings mit starken Deformationen und damit

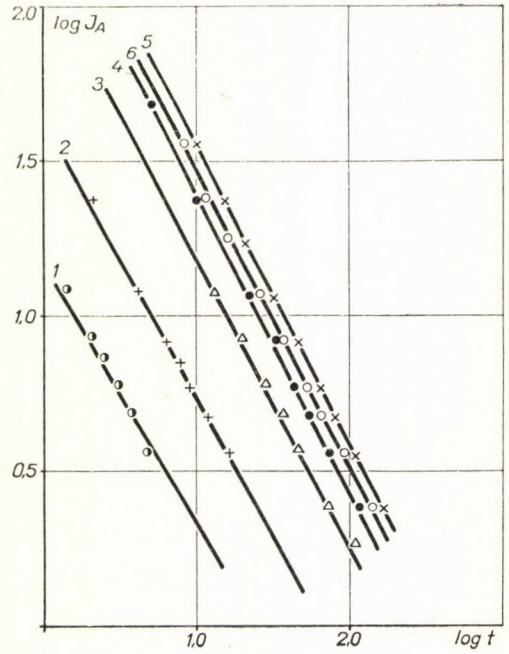


Fig. 8. log-log Darstellung des Abklingens
1. : $1{,}02.10^{-5}$ 2. : $1{,}02.10^{-4}$ 3. : $1{,}02.10^{-3}$ 4. : $1{,}02.10^{-2}$
5. : $1{,}02.10^{-1}$ 6. : $5{,}1.10^{-1}$ Mol % Konz

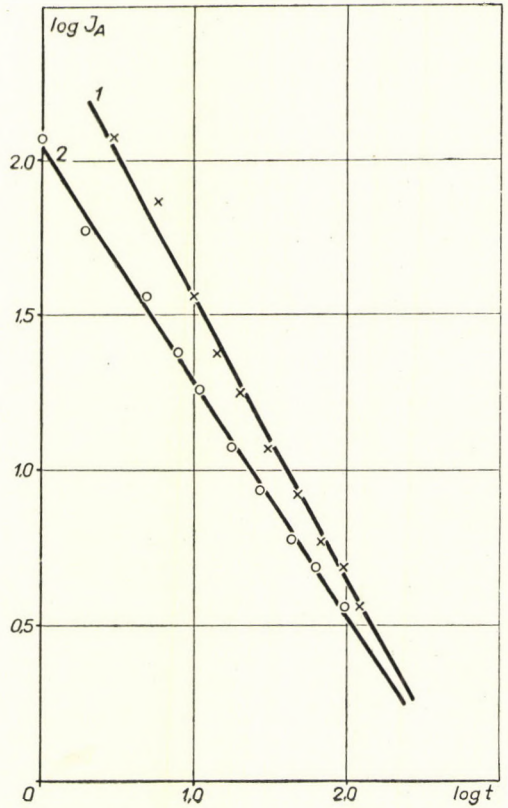


Fig. 9. Einfluss der Erholung auf die log-log Darstellung des Abklingens. 1. : frisch gepresste Pastille. 2. ; dieselbe Probe 3 Tage später

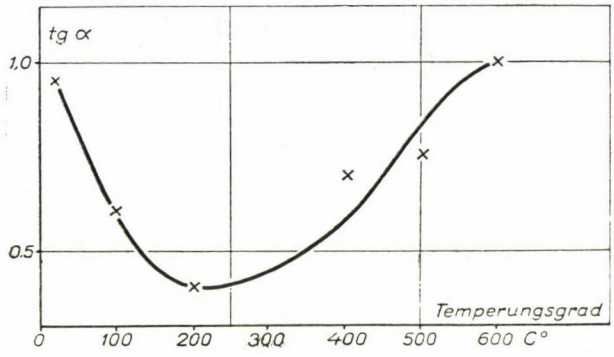


Fig. 10. Abhängigkeit der Werte von tgα von der Wärmebehandlung

Tabelle III

Abhängigkeit der Lichtsumme und des Wertes von tg α von dem Tempern
Konzentration: $1{,}02 \cdot 10^{-2}$ Mol%

Pastillen Nr.	Temperung C°	Zeit des Temperns Stunden	Lichtsumme $S \cdot 100/S_0$	tg α
109	nach dem Pressen gemessen		55,0	0,95
	200	2	12,0	0,55
	500	1	24,0	0,65
113	nach dem Pressen gemessen		55,0	0,95
	6 Stunden später		38,0	0,75
	100	2	15,0	0,6
	200	2	10,0	0,4
	300	2	9,0	0,5
	400	2	12,0	0,7
	500	2	25,0	0,75
	600	2	60,0	1,0
117	nach dem Pressen gemessen		58,0	0,9
	200	2	9,0	0,4
	600	2	59,0	0,9
123	nach dem Pressen gemessen		52,0	0,85
	300	1	30,0	0,5
	300	1	4,0	0,4
	300	2	10,0	0,6
	300	4	15,0	0,7
	300	10	15,0	0,8
	300	20	15,0	0,8

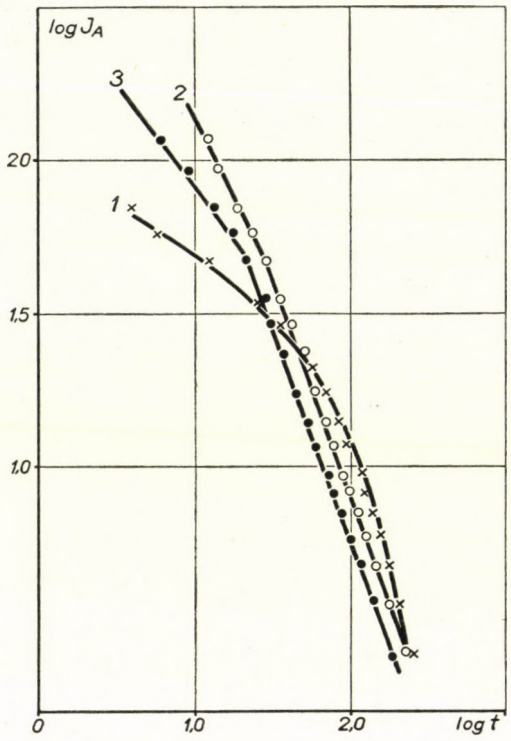


Fig. 11. log-log Darstellung des Abklingens eines NaCl·TlCl Einkristallphosphors. 1.: Vor dem Stauchen. 2.: Nach 3%em Stauchen. 3.: Nach 7%em Stauchen

verbundenen Versetzungen, kann der beschriebene Versuch dahin gedeutet werden, dass das Vorhandensein von vielen Deformationen zu einem hyperbolischen Verlauf des Leuchtprozesses führt. Dies weist darauf, dass bei dem Leuchtprozess die bei der Verformung sich bildenden Versetzungen eine wichtige Rolle spielen, ähnlich dem Einfluss der Versetzungen auf die Halbleitereigenschaften bzw. Elektronenstruktur gewisser Halbleiterkristalle [22].

Zusammenfassung

1. Es wurden mit TlCl aktivierte NaCl Pastillen hergestellt. Es zeigte sich, dass das Tl auch durch Rekristallisation in das NaCl Kristallgitter eingebaut werden kann.

2. Das Abklingen der so hergestellten Rekristallisationsphosphore kann durch ein hyperbolisches Gesetz wiedergegeben werden.

3. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Lichtsumme konnte festgestellt werden.

Tabelle IV

Abhängigkeit der Lichtsumme und des Wertes von tg α von der Presstemperatur
Druck: 4000 kg/cm², Konz.: $1{,}02 \cdot 10^{-2}$ Mol%

Pastillen Nr.	Presstemperatur C°	Art der Abkühlung nach dem Pressen	Lichtsumme $S \cdot 100/S_0$	tg α
118/1	20	langsam	55	0,9
118/2	100	langsam	43	0,85
118/3	200	langsam	17	0,9
118/4	300	langsam	12	0,85
118/5	400	langsam	9	0,75
118/6	500	langsam	62	0,85
118/7	600	langsam	85	1,0
135/1	600	langsam	73	1,0
135/2	600	abgeschreckt	26,8	1,35
136/1	600	langsam	70	0,8
136/2	600	nach 10 min. abgeschreckt	68	1,25 1,45
136/3	600	abgeschreckt	12,7	0,8
136/4	600	abgeschreckt	30,9	0,8
136/5	600	abgeschreckt	10,9	0,8
136/6	600	abgeschreckt	25,9	0,9

4. Die Lichtsummenwerte sind von der Erholung, ferner vom Tempern und von der Presstemperatur abhängig.

5. Die logarithmische Darstellung der gemessenen Werte gibt eine Gerade, deren Neigung den b-Wert der hyperbolischen Funktion darstellt. Der tg-Wert des Neigungswinkels ist temperatur- und zeitabhängig.

Die Arbeit wurde im Institut für Experimentelle Physik der Technischen Universität für die Bauindustrie in Budapest mit Mitteln durchgeführt, die die Ungarische Akademie der Wissenschaften zur Verfügung stellte. Aufrichtiger Dank sei dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Z. GYULAI für die Angregung der Arbeit und stetige Leitung derselben ausgesprochen. Ebenso danke ich den Herren Institutsmechanikern K. ASZTALOS und A. KERTÉSZ für die Herstellung der Messeinrichtung. Den Herren Adjunkten L. ZELENKA, P. TOMKA und dem wissenschaftlichen Mitarbeiter Herrn B. JESZENSZKY danke ich für wertvolle Diskussionen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Z. GYULAI, Acta Phys. Hung., **5**, 425, 1956.
2. Z. GYULAI und Z. MORLIN, Fiz. Szemle, **2**, 121, 1952.
3. Z. MORLIN, Acta Phys. Hung., **4**, 197, 1954.
4. W. BÜNGER und W. FLECHSIG, Z. Physik, **67**, 42, 1931.
5. M. CURIE, Fluorescence et Phosphorescence, Hermann, Paris, 1946.
6. N. F. MOTT and R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon, Oxford, 1940.
7. H. W. LEVERENZ, Luminescence of Solids, Wiley, New York, London 1950.
8. K. PRZIBRAM, Verfärbung und Lumineszenz, Springer, Wien, 1953.
9. P. PRINGSHEIM, Luminescence of Liquids and Solids and its Practical Applications, Interscience Publishers, New York, 1950.
10. Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, Symposium, Wiley, New York, London, 1948.
11. W. BURGERS, Rekristallisation, Verformter Zustand und Erholung, Akad. Verlagsg. Leipzig, 1941. (G. MASING, Hdbuch der Metallphysik, Bd. III., 2. Teil.)
12. A. H. GEISLER, Praecipitation from Solid Solutions of Metals. Phase Transformations in Solids. Symposium, Wiley, New York, London, 1952. pp. 384—544.
13. R. G. BECKENRIDGE, Relaxation Effects in Ionic Crystals. Imperfections in Nearly Perfect Crystals. Symposium, New York, London, 1952. pp. 219—245.
14. S. AMELINCK, W. VAN DER WORST, R. GEVERS and W. DEBEYSER, Phil. Mag., **46**, 375, 1955.
15. D. B. FISCHBACH and A. S. NOWICK, Phys. Rev., **99**, 4, 1955.
16. F. SEITZ, Revs. Modern Phys., **23**, 328, 1951; Phys. Rev., **79**, 1002, 1950; **80**, 239, 1950.
17. H. G. MÜLLER, Z. Physik, **96**, 297, 1935.
18. J. E. CAFFYN and F. GOODFELLOW, Nature, **176**, 4488, 1955.
19. Z. GYULAI and D. HARTLY, Z. Physik, **51**, 378, 1928.
20. Z. GYULAI and J. BOROS, Z. Physik, **96**, 355, 1935.
21. R. J. GARROD, J. W. SUETER and W. A. WOOD, Phil. Mag., **43**, 341, 1952.
22. W. T. READ, Phil. Mag., **45**, 367, 1954.

ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ NaCl-ФОСФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ TlCl

З. МОРЛИН

Резюме

В работе говорится о фосфорах в виде таблеток NaCl, активированного TlCl встраивается в решетку NaCl при рекристаллизации под большим давлением при изготовлении таблеток. Исследовалось послесвечение рекристаллизационных фосфоров, изготовленных вышеизложенным способом. Наблюдались явления отдыха и вторичной рекристаллизации, протекание которых изучалось измерением зависимости послесвечения от времени. Послесвечение таблеток подчиняется гиперболическому закону.

ON A NEW EXCHANGE POTENTIAL

By

P. SZÉPFALUSY

PHYSICAL INSTITUTE, UNIVERSITY FOR TECHNICAL SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 25. II. 1957)

In the investigation of systems consisting of particles of spin ½ by the Hartree-Fock method there occurs the operator of exchange interaction. The semi-classical analogue of this operator is known for various interaction potentials. The purpose of this paper is to present a method which makes possible a more accurate determination of the semi-classical analogue of the exchange operator. The detailed calculations have been carried out for the Coulomb potential.

1. An outstanding approximation method for solving the many-body problem of wave-mechanics is that of the "self-consistent field", originally developed by D. R. HARTREE [1]. For systems consisting of identical particles the method was improved upon by FOCK by requiring that the wave function of the system should satisfy the Pauli principle, i. e. that the wave function should be antisymmetrical [2]. This can be achieved by arranging the three-dimensional wave functions of the one-particle states of the "self-consistent field" method in determinant form

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \cdot & \cdot & \cdot \varphi_1(q_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_N(q_1) & \cdot & \cdot & \cdot \varphi_N(q_N) \end{vmatrix} . \tag{1}$$

Here Φ is the wave function of the system; $\varphi_i(q)$ is the wave function of the i-th one-particle state; q are the three space coordinates and the spin variable; N is the number of particles.

It should be noted that we restrict ourselves to the ground state and such systems, where the number of one-particle states which can be filled in the ground state is equal to that of the particles. (This results, among others, in that the one-particle states can be divided into pairs which differ but in their spin quantum numbers.) Otherwise the wave function of the system would not be a single determinant of type (1) but a linear combination of such determinants.

Following FOCK the wave functions $\varphi_i(q)$ can be determined from the set of equations

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\varphi_i(q)+V(\mathfrak{r})\varphi_i(q)+$$

$$+\int U(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\varrho(q')\,dq'\,\varphi_i(q)-\mathbf{A}\varphi_i(q)=E_i\varphi_i(q)\,. \tag{2}$$

Here $\hbar$ is the Planck constant divided by 2π; m is the mass of the particles; V is the external potential; U is the interaction potential of the particles; $\varrho(q)$ is the density of the particles in the three-dimensional space generalized to contain the spin variable; $\mathbf{A}$ is the operator of the exchange interaction; E_i is the energy of the i-th one-particle state.

The exchange operator $\mathbf{A}$ written in detailed form is

$$\mathbf{A}\varphi_i(q)=\int U(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\varrho^*(q,q')\varphi_i(q')\,dq'\,, \tag{3}$$

where the density matrix is

$$\varrho(q,q')=\sum_{l=1}^{N}\varphi_l^*(q)\varphi_l(q') \tag{4}$$

and

$$\varrho(q,q)=\varrho(q)\,. \tag{4'}$$

Neglecting the spin-orbit interaction the wave functions $\varphi_i(q)$ can be separated in the following manner:

$$\varphi_i(q)=\psi_i(\mathfrak{r})\,\eta_{m_{si}}(\sigma)\,. \tag{5}$$

Here $\psi_i(\mathfrak{r})$ is the part of the wave function which only depends on the space coordinates and $\eta_{m_{si}}(\sigma)$ the spin function belonging to the spin quantum number m_{si}, which depends on the spin variable σ (by definition $\eta_{m_{si}}(\sigma)=\delta_{\sigma m_{si}}$).

By substituting the wave functions (5) into (3) and taking into account that the one-particle states can be divided into pairs which differ but in their spin quantum numbers, we obtain

$$\mathbf{A}\varphi_i(\mathfrak{r})=\frac{1}{2}\int U(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\varrho^*(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\psi_i(\mathfrak{r}')\,d\mathfrak{r}'\,, \tag{6}$$

where

$$\varrho(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')=\sum_{l=1}^{N}\psi_l^*(\mathfrak{r})\psi_l(\mathfrak{r}')\,. \tag{7}$$

The three-dimensional density of the particles obviously is

$$\varrho(\mathfrak{r})=\varrho(\mathfrak{r},\mathfrak{r})=\sum_{l=1}^{N}|\psi_l(\mathfrak{r})|^2\,. \tag{8}$$

In the following we shall assume Coulomb interaction betwe en the particles i. e.

$$U(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \frac{e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}, \tag{9}$$

where e is the elementary charge.

With this equation (6) takes the form

$$\mathbf{A}\,\psi_i(\mathfrak{r}) = \frac{e^2}{2}\int \frac{\varrho^*(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\,\psi_i(\mathfrak{r}')\,d\mathfrak{r}'. \tag{10}$$

2. It was DIRAC who first searched for the semi-classical analogue of the exchange operator (10) [3]. He obtained

$$A^D(\mathfrak{r}, p) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar}\int \frac{1}{|\mathfrak{p} - \mathfrak{p}'|^2}\,d\mathfrak{p}', \tag{11}$$

where $\mathfrak{p}$ is the classical momentum belonging to the i-th quantum state ; the integral is to be extended over the region $p' \leqq p_\mu(\mathfrak{r})$ (p denotes the absolute value of $\mathfrak{p}$), as it is this distribution in the momentum space which corresponds to the state of lowest energy. The integration can be carried out in an elementary way and leads to the following result:

$$A^D(\mathfrak{r}, p) = \frac{e^2}{2\pi\hbar}\left[\frac{p_\mu^2 - p^2}{p}\log\left|\frac{p_\mu + p}{p_\mu - p}\right| + 2p_\mu\right]. \tag{12}$$

According to the Fermi-Dirac statistics p_μ is related to the density in the following manner [4] :

$$p_\mu = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} h\,\varrho^{1/3}(\mathfrak{r}). \tag{13}$$

The same result is obtained if in expression (10) of the operator A the wave functions of the one-particle states are replaced by plane waves.

In such an approximation the calculations were not carried out for the exchange operator but for the total exchange energy [5]. As regards the exchange operator the calculations require but a minimum amount of modification, which is briefly the following.

From equations (10) and (7) we obtain

$$\mathbf{A}\,\psi_i(\mathfrak{r}) = \frac{e^2}{2}\sum_{l=1}^{N}{}'\,\psi_l(\mathfrak{r})\int_J \frac{\psi_l^*(\mathfrak{r}')\,\psi_i(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\,d\mathfrak{r}'.$$

Let

$$\psi_i = \Omega^{-1/2}\, e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p},\,\mathfrak{r})}\,, \quad \psi_l = \Omega^{-1/2}\, e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}_l,\,\mathfrak{r})}\,.$$

then

$$U(\mathfrak{r}) = \int \frac{\psi_l^*(\mathfrak{r}')\,\psi_i(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,d\mathfrak{r}' = \Omega^{-1}\int \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}_l,\,\mathfrak{r}')}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,d\mathfrak{r}'$$

is the potential of the charge distribution $\Omega^{-1}\, e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}_l,\,\mathfrak{r}')}$. Thus the Poisson equation is valid

$$\Delta U(\mathfrak{r}) = -4\pi\Omega^{-1}\, e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}_l,\,\mathfrak{r})}\,,$$

whence

$$U(\mathfrak{r}) = \frac{4\pi\hbar^2}{|\mathfrak{p}-\mathfrak{p}_l|^2\,\Omega}\, e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}_l,\,\mathfrak{r})}\,.$$

Thus

$$A = \frac{\mathbf{A}\,\psi_i(\mathfrak{r})}{\psi_i(\mathfrak{r})} = 2\pi e^2\hbar^2 \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{\Omega\,|\mathfrak{p}-\mathfrak{p}_l|^2}\,.$$

If the number of particles is sufficiently great the summation may be replaced by integration over the number of particles. Using relation (18) (writing of course Ω instead of $d\mathfrak{r}$) we obtain equation (12).

In searching for the classical analogue of the exchange operator A Fock proceeded in the following way [6]. According to the Poisson equation of potential theory $\dfrac{1}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}$ is the core of operator $-4\pi/\Delta$. Thus from (10) we obtain with the aid of (7)

$$\mathbf{A} = -2\pi e^2 \sum_{l=1}^{N} \psi_l(\mathfrak{r})\,\frac{1}{\Delta}\,\psi_l^*(\mathfrak{r})\,, \tag{14}$$

or, as $-\hbar^2\Delta$ is the operator of the square of momentum

$$\mathbf{A} = 2\pi e^2\hbar^2 \sum_{l=1}^{N} \psi_l(\mathfrak{r})\,\frac{1}{\mathbf{p}^2}\,\psi_l^*(\mathfrak{r})\,. \tag{15}$$

The classical analogue is obtained by replacing operator $\mathbf{p}^2$ by the square of classical momentum p which is already commutable with the coordinates. Thus, with regard to the expression (8) of the density we obtain from (15)

$$A^F(\mathfrak{r},p) = 2\pi e^2\hbar^2\,\frac{\varrho(\mathfrak{r})}{p^2}\,. \tag{16}$$

The expressions (12) and (16) of A^D and A^F resp. are apparently not equivalent. They exhibit the greatest similarity for $p = p_\mu$, as in this case they only differ in a proportionality factor:

$$A^D(\mathfrak{r}, p_\mu) = \frac{4}{3}\varkappa_a \varrho^{1/3}(\mathfrak{r}) , \tag{12a}$$

$$A^F(\mathfrak{r}, p_\mu) = \frac{8}{9}\varkappa_a \varrho^{1/3}(\mathfrak{r}) , \tag{16a}$$

with

$$\varkappa_a = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 , \tag{17}$$

where the relation (13) has been used.

A^D and A^F yield different results for the total exchange energy too. Obviously the exchange energy of the system is obtained by integrating over the number of particles provided the number of particles is sufficiently great. According to the Fermi-Dirac statistics [7] :

$$d n = \frac{2}{h^3} f d \mathfrak{p} d \mathfrak{r} , \tag{18}$$

where the distribution function f at absolute zero of temperature is

and

$$\begin{aligned} f &= 1 , \qquad \text{if} \qquad p \leqq p_\mu \\ f &= 0 , \qquad \text{if} \qquad p > p_\mu . \end{aligned} \tag{19}$$

Using this relation we get

$$E_a^D = \frac{1}{2}\int_0^N A^D d n = \varkappa_a \int \varrho^{4/3}(\mathfrak{r}) d \mathfrak{r} , \tag{12b}$$

$$E_a^F = \frac{1}{2}\int_0^N A^F d n = \frac{4}{3}\varkappa_a \int \varrho^{4/3}(\mathfrak{r}) d \mathfrak{r} . \tag{16b}$$

The factor 1/2 is used in order not to take the interaction between the pairs of particles twice into account.

3. The question arises as to the reason for this discrepancy. To decide this let us consider the following. In the classical transition the operator $-\hbar \Delta$ in (14) has been replaced by the square of momentum p of the i-th particle. To decide whether this is justified let us apply the operator in (14) to the wave function $\psi_i(\mathfrak{r})$:

$$\mathbf{A}\psi_i(\mathfrak{r}) = -2\pi e^2 \sum_{l=1}^{N} \psi_l(\mathfrak{r}) \frac{1}{\Delta} \psi_l^*(\mathfrak{r}) \psi_i(\mathfrak{r}) . \tag{20}$$

Elementary calculation shows that

$$-\hbar^2 \Delta \psi_l^*(\mathfrak{r}) \psi_i(\mathfrak{r}) = \left[|\mathfrak{p}_l - \mathfrak{p}|^2 \psi_l^*(\mathfrak{r}_l) \psi_i(\mathfrak{r}) \right]_{\mathfrak{r}_l = \mathfrak{r}} , \tag{21}$$

where $\mathfrak{p}_l$ and $\mathfrak{p}$ are the respective momentum operators acting on the l-th and the i-th one-particle state wave function:

$$\mathfrak{p}_l = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x_l}, \frac{\partial}{\partial y_l}, \frac{\partial}{\partial z_l}\right), \tag{22}$$

and

$$\mathfrak{p} = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right). \tag{23}$$

From this follows that in the case of a classical transition the operator $-\hbar^2 \Delta$ in equation (14) should be replaced by $|\mathfrak{p}_l - \mathfrak{p}|^2$ rather than by p^2 and thus

$$A(\mathfrak{r}, p) = 2\pi e^2 \hbar^2 \sum_{l=1}^{N} \frac{|\psi_l(\mathfrak{r})|^2}{|\mathfrak{p}_l - \mathfrak{p}|^2}. \tag{24}$$

Provided the number of particles is sufficiently great the summation may be replaced by integration over the number of particles. In order to be able to interpret the integral the notation of the quantum state in the one-particle wave functions must be re-written to correspond to the semi-classical treatment. In the semi-classical treatment the quantum state can be characterized by the corresponding momentum, thus

$$|\psi_l(\mathfrak{r})|^2 = |\psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}_l)|^2. \tag{25}$$

Taking (18) and (19) into account we may write

$$A(\mathfrak{r}. p) = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \int d\mathfrak{r}' \int\limits_{p_l \leqq p_\mu(\mathfrak{r}')} \frac{|\psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}_l)|^2}{|\mathfrak{p}_l - \mathfrak{p}|^2} d\,\mathfrak{p}_l. \tag{26}$$

If the one-particle wave functions within a given region are replaced by plane waves (26) goes over into (11) or rather (12). Namely then $|\psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}_l)|^2 = \frac{1}{\Omega}$ (where Ω is the volume of the region considered), moreover within the volume Ω ϱ and with it p_μ are constant.

The exchange potential can be determined to higher accuracy by substituting the one-particle state densities in the integrand by an average value taken over all the particles, which is

$$|\overline{\psi}|^2 = \frac{1}{N} \int_0^N |\psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}_l)|^2 d\,n = \frac{1}{N} \int d\mathfrak{r}' \int\limits_{p_l \leqq p_\mu(\mathfrak{r}')} |\psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}_l)|^2 d\,\mathfrak{p}_l. \tag{27}$$

Further, by replacing the summation in (8) by integration over the number of particles we obtain

$$\varrho(\mathfrak{r}) = \sum_{0}^{N} |\psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}_l)|^2 \, d\boldsymbol{n} = \int d\mathfrak{r}' \int\limits_{p_l \leqq p_\mu(\mathfrak{r}')} |\psi(\mathfrak{r}, \mathfrak{p}_l)|^2 \, d\mathfrak{p}_l \tag{8a}$$

and thus

$$|\overline{\psi}|^2 = \frac{1}{N} \varrho(\mathfrak{r}) . \tag{27a}$$

Substituting this average value into equation (26) the integration in the momentum space can be readily carried out, giving

$$A(\mathfrak{r}, p) = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \frac{\varrho(\mathfrak{r})}{N} \int \left[\frac{p_\mu^2(\mathfrak{r}') - p^2}{p} \log \left| \frac{p_\mu(\mathfrak{r}') + p}{p_\mu(\mathfrak{r}') - p} \right| + 2 p_\mu(\mathfrak{r}') \right] d\mathfrak{r}' . \tag{28}$$

In the special case when $p = p_\mu(\mathfrak{r})$ with the aid of (13) this potential can also be expressed in terms of the density similar to (12a)

$$A(\mathfrak{r}, p_\mu) = \frac{2}{3} \varkappa_a \frac{\varrho(\mathfrak{r})}{N} \int \left| \frac{\varrho^{2/3}(\mathfrak{r}') - \varrho^{2/3}(\mathfrak{r})}{\varrho^{1/3}(\mathfrak{r})} \log \left| \frac{\varrho^{1/3}(\mathfrak{r}') + \varrho^{1/3}(\mathfrak{r})}{\varrho^{1/3}(\mathfrak{r}') - \varrho^{1/3}(\mathfrak{r})} \right| + \right.$$

$$\left. + 2 \varrho^{1/3}(\mathfrak{r}') \right| d\mathfrak{r}' , \tag{28a}$$

where $\varkappa_a$ is the constant in (17).

In the statistical theory of the electron cloud of the atom it is a very important fact that the exchange potential in (12a) vanishes at infinity as $\varrho^{1/3}$ (since in the equation determining the density the exchange potential corresponding to $p = p_\mu$ occurs). It is thus expedient to investigate expression (28) for the case $\mathfrak{r} \to \infty$, $\varrho(\mathfrak{r}) \to 0$. Elementary calculation yields that

$$\lim_{\substack{\mathfrak{r} \to \infty \\ (\varrho(\mathfrak{r}) \to 0)}} A(\mathfrak{r}, p_\mu) \to \left[\frac{8}{3} \varkappa_a \int \varrho^{1/3}(\mathfrak{r}') \, d\mathfrak{r}' \right] \varrho(\mathfrak{r}) . \tag{29}$$

Thus potential $A(\mathfrak{r}, p_\mu)$ vanishes at infinity as ϱ.

The exchange energy is obtained by integrating (28) over the number of particles and by dividing by 2, as we have seen in the case of equations (12b) and (16b). Using equations (18) and (13) we obtain

$$E_a = \frac{1}{4} \varkappa_a \frac{1}{N} \int\int \varrho(\mathfrak{r}) \left\{ [\varrho^{2/3}(\mathfrak{r}) - \varrho^{2/3}(\mathfrak{r}')]^2 \log \left| \frac{\varrho^{1/3}(\mathfrak{r}) - \varrho^{1/3}(\mathfrak{r}')}{\varrho^{1/3}(\mathfrak{r}) + \varrho^{1/3}(\mathfrak{r}')} \right| + \right.$$

$$\left. + 2 [\varrho(\mathfrak{r}') \varrho^{1/3}(\mathfrak{r}) + \varrho^{1/3}(\mathfrak{r}') \varrho(\mathfrak{r})] \right\} d\mathfrak{r} \, d\mathfrak{r}' . \tag{30}$$

In conclusion it should be noted that although Coulomb interaction has been assumed between the particles the method described here can be equally well applied to interactions of different type.

My thanks are due to Prof. P. GOMBÁS for his continuous interest and valuable advice.

REFERENCES

1. D. R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc., **24**, 89, 1928.
2. V. FOCK, Zs. f. Phys., **61**, 126, 1930.
3. P. A. M. DIRAC, Proc. Camb. Phil. Soc., **26**, 376, 1930. DIRAC did not take into account the fact that the exchange interaction only occurs between particles of parallel spin and thus he obtained twice the correct result.
4. See P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, p. 5, Springer, Wien, 1949.
5. See P. GOMBÁS, l. c. pp. 23—24.
6. V. FOCK, Zs. f. Phys., **81**, 195, 1953. In this paper FOCK studied the exchange operator acting on a valency electron outside an atomic core of closed shells. However, this exchange operator completely agrees in form with the operator (10), provided the density of the atomic core is substituted by the total density of particles. Thus FOCK's method can readily be applied to the operator (10).
7. See P. GOMBÁS, l. c. p. 6.

О НОВОМ ОБМЕННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

П. СЕПФАЛУШИ

Р е з ю м е

При рассмотрении систем, состоящих из частиц с половинными спинами, методом Гартри—Фока появляется оператор обменного взаимодействия. Полуклассический аналог этого оператора известен в случае различных потенциалов взаимодействия. Целью работы является показать метод, дающий возможность более точно определить полуклассический аналог обменного оператора. Детальный расчет проведен в случае кулоновского потенциала.

ÜBER DIE DRUCKABHÄNGIGKEIT DER BAHNDREHIMPULSVERTEILUNG DER ELEKTRONEN IM ATOM

Von

P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 1. III. 1957)

Mit Hilfe des statistischen Modells von Thomas und Fermi wird die Druckabhängigkeit der Bahndrehimpulsverteilung der Elektronen im Atom berechnet. Es ergibt sich, dass von hohen Drucken ($P > 10^{14}$ dyn/cm^2) an im allgemeinen die Zustände mit kleiner Nebenquantenzahl weniger besetzt sind als im freien Atom und dass weiterhin bei diesen hohen Drucken auch Zustände mit höherer Nebenquantenzahl besetzt werden, die in freien Atomen und auch bei kleineren Drucken unbesetzt sind.

Auf Grund des statistischen Atommodells kann man bekanntlich die Verteilung der Elektronen auf die Zustände mit verschiedener Nebenquantenzahl im Atom berechnen.[1] Die bisher durchgeführten Berechnungen beziehen sich alle auf das freie Atom, also auf den Fall, dass der Druck am Atomrand verschwindet. Wir wollen nun hier den Fall untersuchen wie sich die Verteilung der Elektronen auf die Zustände mit verschiedener Nebenquantenzahl im Atom gestaltet, wenn man das Atom unter Wahrung der Kugelsymmetrie komprimiert. Dies entspricht einem Atom in einem Kristallgitter, oder in einer unter Kompression befindlichen Materie, wo man bekanntlich die ein Atom enthaltende Elementarzelle durch eine Kugel — die Elementarkugel — vom gleichen Volumen im allgemeinen gut approximieren kann.

Uns interessiert im folgenden die Anzahl N_l der Elektronen im Atom, die sich in einem Zustand mit der Nebenquantenzahl l befinden. Wenn wir das Thomas-Fermische Atommodell zugrunde legen, so ergibt sich

$$N_l = \left(\frac{6Z}{\pi^2}\right)^{1/3} (2l+1) \int [x\varphi(x) - \alpha]^{1/2} \frac{dx}{x} \tag{1}$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{4}\left(\frac{4}{3\pi Z}\right)^{2/3} (2l+1)^2 ; \tag{2}$$

hier bezeichnet Z die Ordnungszahl des Atoms, φ die Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung $\varphi'' = \varphi^{3/2}/x^{1/2}$ und x eine Variable, die mit der Entfernung r vom Kern folgendermassen zusammenhängt

[1] E. FERMI, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; Nature, London, **121**, 502, 1928; Rend. Acc. Lincei (6) **7**, 342, 1928, weiterhin vgl. man z. B. auch P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 167 ff., Springer, Wien, 1949.

$$x = \frac{r}{\mu}\,, \tag{3}$$

wo

$$\mu = \frac{1}{4}\left(\frac{9\,\pi^2}{2}\right)^{1/3} \frac{a_0}{Z^{1/3}} \tag{4}$$

ist und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bedeutet. Die Integration ist in (1) auf alle positiven Werte von x zu erstrecken, für die der Ausdruck unter der Wurzel im Integranden positiv ist.

In den bisherigen Arbeiten wurde N_l für freie statistische Atome berechnet. Wir wollen nun bei Zugrundelegung der Thomas-Fermischen Näherung N_l für Atome berechnen, die durch einen äusseren Druck (Zwang) unter Wahrung der Kugelsymmetrie zusammengedrängt sind. In diesem Fall besitzt das Thomas-Fermische Atom einen endlichen Grenzradius r_0, der mit dem Radius der Elementarkugel identisch ist ; für freie Thomas-Fermische Atome ist $r_0 = \infty$.

Da die in (1) eingehende Lösung φ der Thomas-Fermischen Gleichung für verschiedene Grenzradien des Atoms r_0 bzw.

$$x_0 = \frac{r_0}{\mu} \tag{5}$$

tabelliert vorliegt, lässt sich N_l als Funktion des Grenzradius' aus (1) einfach berechnen.

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit von N_l hat man auch den Druck P als Funktion von x_0 zu berechnen, das mit Hilfe des Ausdruckes

$$P = \frac{2}{3}\,\varkappa_k\,\varrho\,(x_0)^{5/3} = \frac{2}{3}\,\varkappa_k \left(\frac{Z}{4\,\pi}\right)^{5/3} \frac{1}{\mu^5}\left[\frac{\varphi\,(x_0)}{x_0}\right]^{5/2} \tag{6}$$

geschieht, wo $\varrho\,(x_0)$ die Elektronendichte am Atomrand und $\varkappa_k$ die Konstante

$$\varkappa_k = \frac{3}{10}\,(3\,\pi^2)^{2/3}\,e^2\,a_0 \tag{7}$$

bezeichnet ; e ist die positive Elementarladung.

Durch Berechnung der Funktionen $N_l(x_0)$ und $P(x_0)$ lässt sich durch Vermittelung von x_0 N_l als Funktion von P darstellen. Die Berechnungen haben wir für die Edelgasatome Ar, X und Rd mit den von SLATER und KRUTTER festgestellten Lösungen[2] der Thomas-Fermischen Gleichung durchgeführt ; die

[2] J. C. SLATER u. H. M. KRUTTER, Phys. Rev. **47**, 559, 1935. Die tabellarisch dargestellten Lösungen wurden in der Monographie von P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949 veröffentlicht.

Resultate sind in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben.[3] In den Tabellen ist auch der Anstieg der Anfangstangente der zu den verschiedenen x_0-Werten gehörenden φ-Funktionen angeführt, der neben x_0 vielfach ebenfalls zur Unterscheidung der

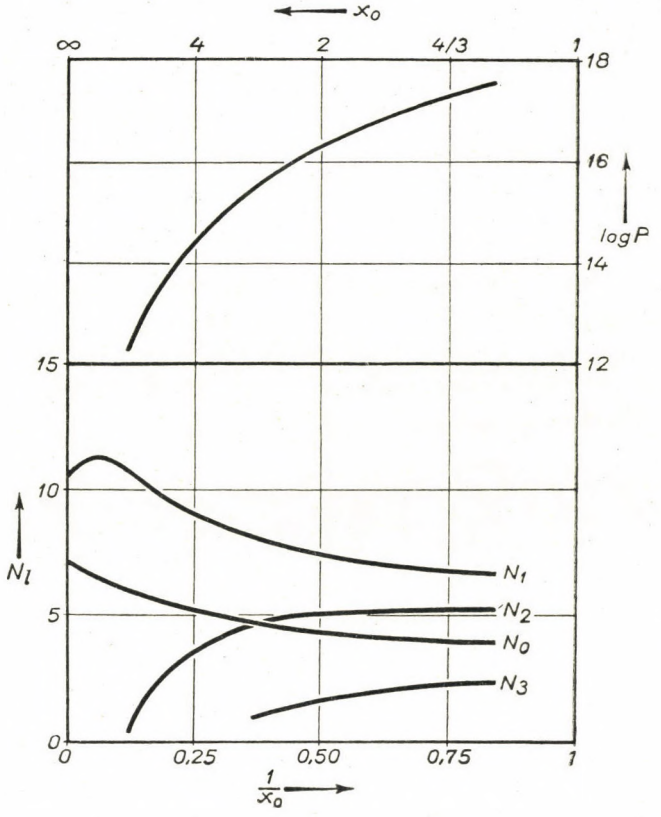


Fig. 1. N_l und log P als Funktionen von x_0 bzw. $1/x_0$ für das Ar-Atom. P in dyn/cm²-Einheiten

verschiedenen Lösungen gebraucht wird. Die Resultate sind auch in den Figuren 1, 2 und 3 dargestellt.

Wie aus den Tabellen und Figuren zu sehen ist, zeigt N_l eine starke Abhängigkeit vom Druck. Gemeinsam für alle drei hier in Betracht gezo-

[3] Man sollte erwarten, dass die Summe der N_l-Werte für jeden x_0-Wert mit der Gesamtzahl der Elektronen gleich sei. Wie man sich an Hand der in den Tabellen angegebenen Werte überzeugt, ergeben sich hiervon kleinere, bis zu 5% reichende Abweichungen. Diese rühren davon her, dass bei der Herleitung des Ausdruckes (1) für N_l statt dem Integral von l bis $l+1$ der Integrand an der Stelle $l+\frac{1}{2}$ gesetzt wurde; man vgl. hierzu die in Fussnote [1] zitierten Arbeiten.

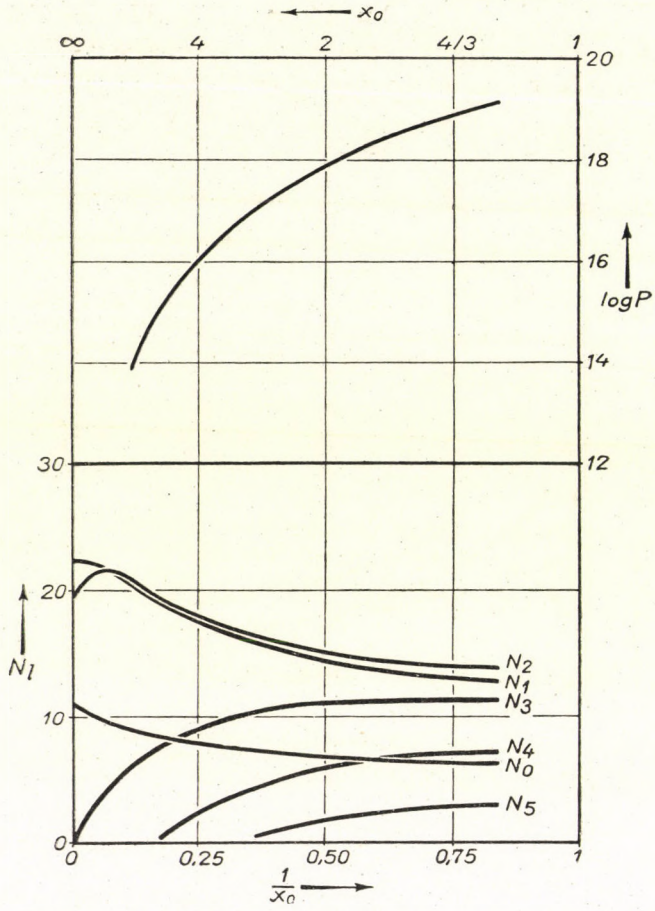


Fig. 2. N_l und log P als Funktionen von x_0 bzw. $1/x_0$ für das X-Atom. P in dyn/cm²-Einheiten

genen Atomen ist, dass N_l für kleine l-Werte mit wachsendem Druck kleiner wird; zum Teil erfolgt dies erst von hohen Drucken an nach Durchlaufen eines flachen Maximums. Ein weiterer gemeinsamer Zug ist, das bei hohen Drucken auch die Zustände mit höherer Nebenquantenzahl besetzt werden, die bei freien Atomen und auch im Fall kleinerer Drucke unbesetzt sind. Es lässt sich also feststellen, dass bei höheren und besonders bei sehr hohen Drucken die Verteilung der Elektronen der Atome auf die Zustände mit verschiedener Nebenquantenzahl eine gänzlich andere ist als in freien Atomen und zwar werden die Zustände mit niedriger Nebenquantenzahl weniger und die mit höherer Nebenquantenzahl stärker besetzt.

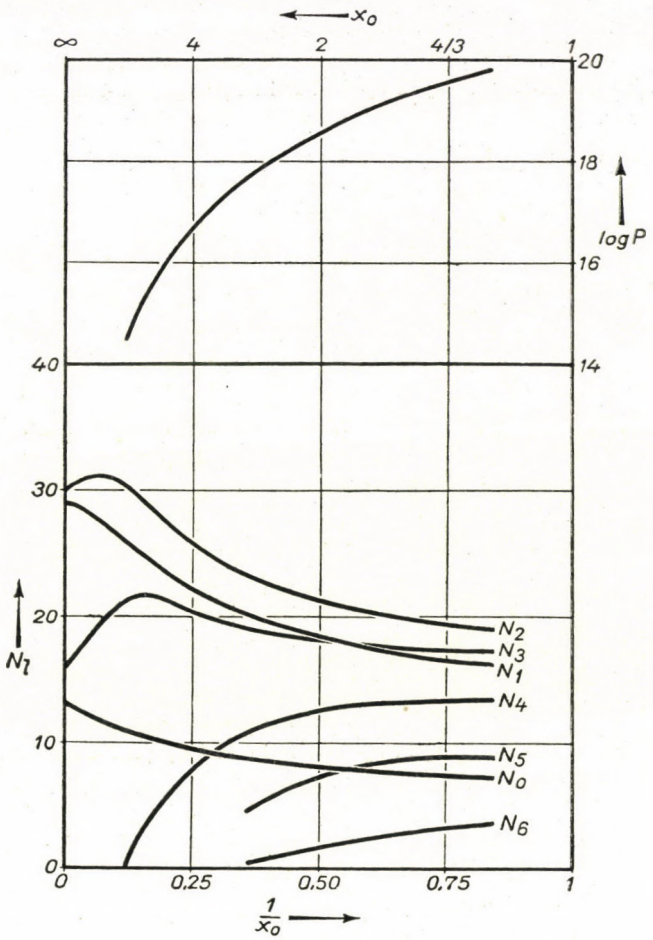


Fig. 3. N_l und log P als Funktionen von x_0 bzw. $1/x_0$ für das Rd-Atom. P in dyn/cm²-Einheiten

Tabelle 1

Die Besetzungszahlen N_l und der Druck P für verschiedene Werte des Grenzradius' x_0 bzw. r_0 für das Ar-Atom. r_0 in a_0- und P in 10^{14} dyn/cm²-Einheiten

$-\varphi'(0)$	1,5880710	1,588	1,586	1,55	1,38	1,00
x_0	∞	8,59	5,85	2,80	1,69	1,19
r_0	∞	2,90	1,98	0,946	0,571	0,402
P	0	0,0158	0,245	27,8	538	3780
N_0	7,09	6,01	5,62	4,77	4,22	3,87
N_1	10,54	10,68	9,99	8,22	7,20	6,65
N_2	0	0,32	2,39	4,57	5,11	5,19
N_3	0	0	0	0,88	1,90	2,36

Tabelle 2

Die Besetzungszahlen N_l und der Druck P für verschiedene Werte des Grenzradius' x_0 bzw. r_0 für das X-Atom.[4] r_0 in a_0- und P in 10^{14} dyn/cm²-Einheiten

$-\varphi'(0)$	1,5880710	1,588	1,586	1,55	1,38	1,00
x_0	∞	8,59	5,85	2,80	1,69	1,19
r_0	∞	2,01	1,37	0,656	0,396	0,279
P	0	0,617	9,55	1080	210.10^2	147.10^3
N_0	10,95	9,10	8,55	7,29	6,48	5,99
N_1	22,07	20,57	19,15	15,88	13,89	12,69
N_2	19,14	20,86	19,78	16,38	14,58	13,68
N_3	0,16	(5,8)	7,52	10,32	11,07	11,21
N_4	0	0	0,21	4,11	6,44	7,13
N_5	0	0	0	0,44	2,09	2,96
N_6	0	0	0	0	0	0,06

Tabelle 3

Die Besetzungszahlen N_l und der Druck P für verschiedene Werte des Grenzradius' x_0 bzw. r_0 für das Rd-Atom. r_0 in a_0- und P in 10^{14} dyn/cm²-Einheiten

$-\varphi'(0)$	1,5880710	1,588	1,586	1,55	1,38	1,00
x_0	∞	8,59	5,85	2,80	1,69	1,19
r_0	∞	1,72	1,17	0,562	0,339	0,239
P	0	2,91	45,0	5100	989.10^2	694.10^3
N_0	13,10	10,87	10,22	8,73	7,78	7,20
N_1	28,92	25,85	24,12	20,11	17,60	16,10
N_2	30,04	30,35	28,40	23,36	20,44	18,88
N_3	15,94	20,93	21,47	18,97	17,94	17,35
N_4	0	0,13	3,99	10,67	12,88	13,44
N_5	0	0	0	4,32	8,20	8,66
N_6	0	0	0	0,43	2,29	3,67
N_7	0	0	0	0	0	0,22

[4] Der eingeklammerte Wert für N_3 bei $x_0 = 8{,}59$ wurde durch Interpolation festgestellt. Aus (1) konnte nämlich dieser Wert nicht mit genügender Genauigkeit berechnet werden, da in diesem Fall im Integranden in der Differenz $x\,\varphi(x) - \alpha$ das erste Glied im ganzen Integrationsgebiet nur um wenige Prozente grösser ist als das zweite, wodurch die Differenz und somit der Wert von N_3, zufolge der kleinen Unsicherheit mit der die numerisch berechneten Werte von φ behaftet sind, eine sehr grosse Unsicherheit aufweist.

О ЗАВИСИМОСТИ ОРБИТАЛЬНОГО МОМЕНТА ЭЛЕКТРОНОВ АТОМА ОТ ДАВЛЕНИЯ

П. ГОМБАШ

Р е з ю м е

Проведен расчет зависимости орбитального момента количества движения электронов атома от давления при помощи статистической модели Томас—Ферми. Полученный результат показывает, что при высоких давлениях ($P > 10^{14}$ дин/см^2) вообще состояния с меньшими побочными квантовыми числами заполнены в меньшей степени, чем у свободного атома. Далее при таких высоких давлениях заполняются и такие состояния с большими побочными квантовыми числами, которые при более низких давлениях и в свободных атомах остаются незаполненными.

NOMOGRAPHS FOR FAST NEUTRON SPECTROSCOPY

By

E. BUJDOSÓ, L. MEDVECZKY

INSTITUTE OF NUCLEAR RESEARCH OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, DEBRECEN

and

S. TÖRÖK*

SECONDARY TECHNICAL SCHOOL OF THE ENGINEERING INDUSTRY, DEBRECEN

(Received 30. VII. 1956)

To measure the energy distribution of fast neutrons with photoemulsions is tedious, particularly in the case of broad energy spectra. Frequently several thousand paths have to be measured and the evaluation of the data, although simple in principle, is consuming much time. There are a number of slide rules

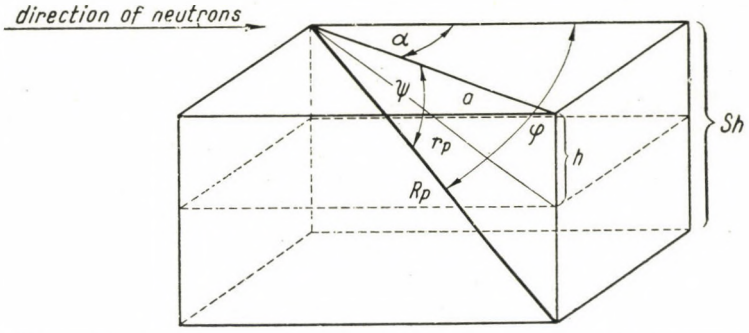


Fig. 1. The proton path in the emulsion before (R_p) and after (r_p) development

and graphical methods which serve to overcome these difficulties [3, 4, 5]. Some of them had not been known to us until recently, while others did not fully answer our purposes, wherefore a set of nomographs have been constructed by us based on the following considerations.

In our neutron energy measurements [1] the emulsion is used as both radiator and detector; we use the hydrogen content of the emulsion as the source of protons, and measure the tracks of the recoil protons. The neutron energy (E_n) is given by

$$E_n = E_p \sec^2 \varphi$$

where E_p is the energy of the recoil proton and φ the angle between the directions of proton and neutron; both these data are to be taken from the microscopic measurements.

* Casual collaborator of the Institute of Applied Mathematics.

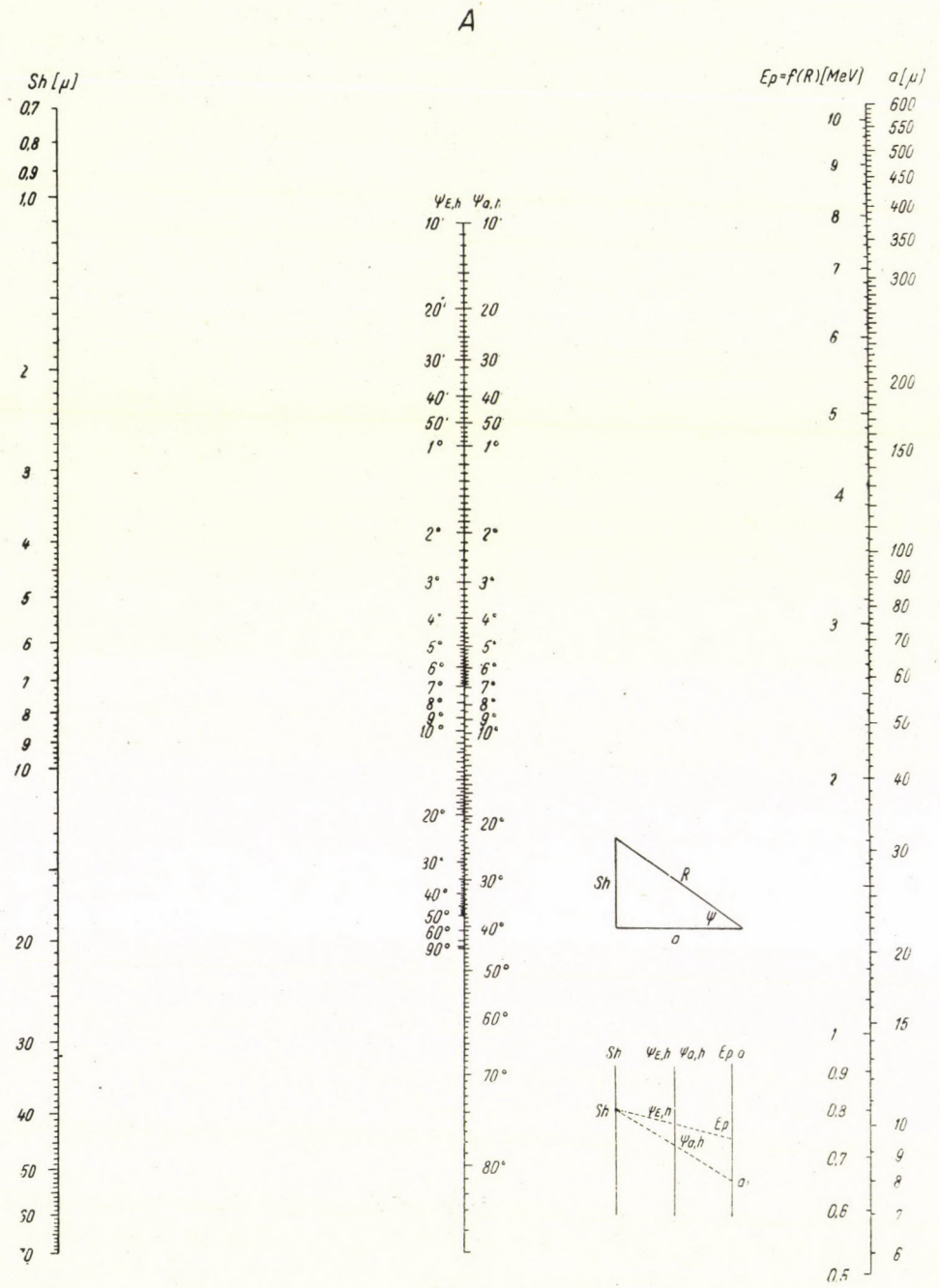


Fig. 2

Fig. 1 shows the proton path (r_p) in the developed emulsion. The two projections of the path (a, h) are measured with a calibrated ocular scale and a fine-focus screw, respectively. During fixation the excess silver bromide precipitates and the emulsion substantially reduces in thickness. This calls for a correction of the paths by a shrinkage factor (S), which is the quotient of the layer thicknesses before and after development. In this manner we obtain the path before development, i. e. the real proton path (R_p).

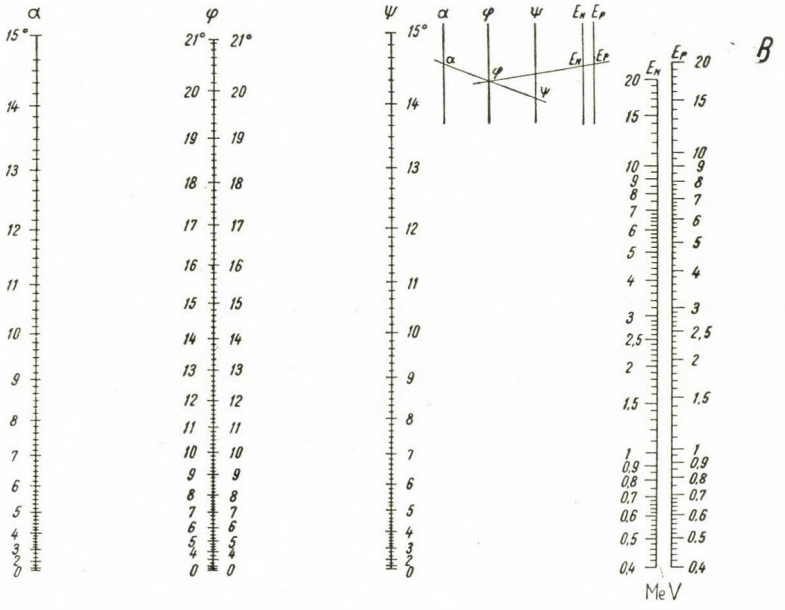


Fig. 3

In calculating the neutron energy two nomographs are used, the first giving the dip angle (ψ) and the energy of the recoil proton from the projections measured, the second the neutron energy from the thus known E_p and ψ and from the measured α.

Fig. 2 shows nomograph A, giving ψ and E_p from the measured values of a and Sh, based on the following relations :

$$\psi = \text{arc tg } \frac{Sh}{a}$$

$$R_p = a \sec \psi$$

and

$$E_p = f(R_p)$$

The unit length of the nomographs are so chosen as to keep the determination within the error of measurement.

The measured value of *Sh* is plotted on the left-hand vertical, that of *a* on the outer scale of the straight line on the right. The dip angle is read off the ψ_{ah} scale; on transferring the latter to scale ψ_{Eh} we obtain E_p on the inner scale of the right-hand straight line. The range-energy relation is based on the data of C. M. G. LATTES, P. H. FOWLER and P. CUER [2].

The last step in the determination is done by nomograph *B* seen in Fig. 3. It consists of two coupled alignment chart multiplication nomographs, based on the identities

$$\cos\varphi = \cos\alpha \cdot \cos\psi$$

and

$$E_n = \frac{E_p}{\cos^2\varphi}$$

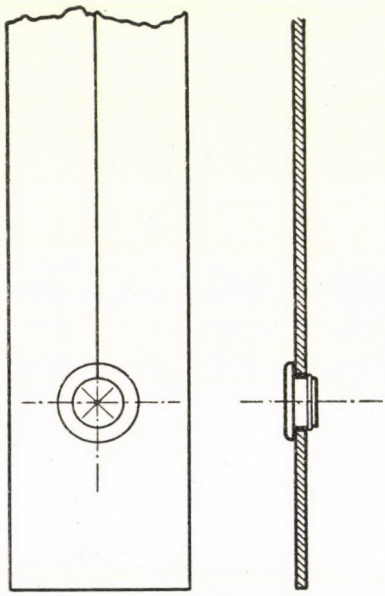


Fig. 4. Ruler used in reading nomographs

The measured value of α goes to the first column, the value of ψ to the thirdf and we read the angle φ. With the help of the angle φ and the previously determined E_p we are able to get the neutron energy. Values for φ vary between 0° and 15°, this is the maximum range of angle which can be used in neutron energy measurement. Inspection of the Figures makes the use of the nomographs quite clear.

The values of *Sh* and *a* can be given of course instead of in microns in arbitrary units of the fine-focus screw or the ocular scale, provided the shrinkage factor and microscope magnification are constant. Since emulsions and micros-

copes of various type were used by the workers of our group, multiplications by the shrinkage and the calibration factors had to be performed before the use of the nomograph. The error of our nomograph is within 1%, as was established by the comparison of paths evaluated by the help of a calculating machine and by nomographs.

To facilitate the use of the nomographs a special ruler was made (Fig. 4). A plexiglass disk was inserted into the hole of a transparent celluloid ruler ; this had a hair cross on one side, concentric with the rotation axis ; on the same side a straight line was cut starting from the centre of the hair-cross and running parallel with the ruler edge. In employing the device, the centre of the hair-cross is placed on the appropriate value, the ruler is turned and the straight line adjusted to the other value. By changing the original ruler in this simple manner, the line is prevented from moving away from the value to which it has been adjusted ; this certainly increases exactness and speed of calculation.

Compared with those known from the literature our nomograph has the definite advantage that it can be applied throughout the entire range of neutron energy measurement in photoemulsion, i. e. from 0,5 to 14 MeV. The slide rule of J. P. SCANLON [3] can only be used between 1 and 10 MeV, the nomograph described by J. CATALÁ et al. [4] above 2,4 MeV, while the special ocular graticule of J. M. GIBSON [5] is not applicable outside the 6 to 20 MeV range and is, in addition, difficult to prepare. As to exactness, our nomograph agrees with those of CATALÁ et al., but is much easier to handle.

The authors wish to express their thanks to Professor J. ACZÉL for his valuable advices and to Professor A. SZALAY for the interest taken in their work.

REFERENCES

1. L. MEDVECZKY, Acta Phys. Hung., **6**, 261, 1956.
2. C. M. G. LATTES, P. H. FOWLER and P. CUER, Proc. Phys. Soc., **59**, 883, 1947.
3. J. P. SCANLON, Journ. Sci. Instr., **8**, 308, 1955.
4. J. CATALÁ, J. AGUILAR and F. SENENT, Ann. Real. Soc. Espagn. Phys. Quim., **A 50**, 33, 1954.
5. W. M. GIBSON, Phil. Mag., **44**, 297, 1953.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1957. IV. 5. — Terjedelem: 9 (A/5) ív, 28 ábra

Akadémiai Nyomda, V., Gerlóczy utca 2. — 42081/57 — Felelős vezető: Bernát György

The *Acta Physica* publish papers on physics, in English, German, French and Russian.

The *Acta Physica* appear in parts of varying size, making up one volume.

Manuscripts should be 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 a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Physica* paraissent en français, allemand, anglais et russe 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 à l'adresse suivante:

Acta Physica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura» (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. — Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

«*Acta Physica*» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи 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 предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultura*» (*Budapest VI. Népköztársaság útja 21.* Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

26,— Ft

INDEX

R. I. Horváth and *B. Vasvári:* Generalized Linear Electrodynamics I. — *Й. И. Горват* и *Б. Вашвари:* Обобщенная линейная электродинамика I. 277

R. Gáspár: Electronic Structure of Semi-Conducting Selenium and Tellurium — *Р. Гашпар:* Электронная структура полупроводников теллура и селена ... 289

R. Gáspár: Theoretical Interpretation of the Optical and Electrical Properties of Tellurium, Selenium and their Alloys — *Р. Гашпар:* Теоретическое истолкование оптических и электрических свойств теллура, селена и их сплавов 313

K. Nagy: Relativistic Equation of Motion for Spinning Particles — *К. Надь:* Релятивистское уравнение движения частиц со спинами 325

Z. Morlin: Über das Nachleuchten von mit TlCl aktivierten NaCl-Rekristallisations-phosphoren — *З. Морлин:* Послесвечение рекристаллизационных NaCl-фосфоров, активированных TlCl 34

P. Szépfalusy: On a New Exchange Potential — *П. Сепфалуши:* О новом обменном потенциале 357

P. Gombás: Über die Druckabhängigkeit der Bahndrehimpulsverteilung der Elektronen im Atom — *П. Гомбаш:* О зависимости орбитального момента электронов атома от давления 365

Краткие сообщения — Brief Reports — Kurze Mitteilungen

E, Bujdosó, L. Medveczky and *S. Török:* Nomographs for Fast Neutron Spectroscopy 373

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

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

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS VII FASCICULUS 4

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1957

ACTA PHYSICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST V. ALKOTMÁNY U. 21

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

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

A közlésre szánt kéziratok 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 utca 21. Bankszámla 04-878-111-46), a külföld számára pedig a „*Kultúra*" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.), vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die *Acta Physica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der Physik in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Physica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu richten :

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. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »*Kultura*« (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankkonto Nr. : 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

THE REFLECTION ON TRANSPARENT PHOTOCATHODES*

By

Zs. NÁRAY and M. TÓTH

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 13. III. 1957)

For the investigation of the reflection on transparent photocathodes we worked out a comparative method. By this method the absolute value of the common reflection coefficient of photocathode and glass envelope could be determined. Investigating a generally used type of photomultiplier (type RCA 5819) we found it to show a comparatively high reflection — 30 per cent — in the maximum of sensitivity.

If a light beam of intensity I_0 falls on a photocathode only light of intensity $(1 - r)\ I_0$ will take part in producing a photoeffect as the fraction rI_0 of the incident intensity is reflected and is thus lost.

Thus the sensitivity of a photocathode evaporated on a glass envelope, i. e. photocurrent per unit light intensity depends on the quantum efficiency (number of photoelectrons per number of absorbed light quanta) of the photocathode itself in relation to the intensity $(1 - r)\ I_0$ as well as on the reflection coefficient r of the cathode and of the glass envelope. The problem of increasing the quantum efficiency has been widely discussed in the literature (e. g. [1]). We deal in this paper, from an experimental point of view, with the other factor determining the sensitivity of the photocathode, i. e. with the reflection on the photocathode only.

First of all we investigate the intensity distribution of the light reflected by and transmitted through a transparent photocathode evaporated on a glass envelope (Fig. 1).

A fraction $r_1 I_0$ of the total intensity I_0 of the beam is reflected by the outer surface (denoted by 1 in the Figure) of the glass envelope B and only a part $I_1 = d_1 I_0 = (1 - r_1)\ I_0$ of the total intensity travels towards the photocathode C. The fraction $r_2 I_1$ of this remaining intensity is reflected by the common surface (denoted by 2 in the Figure) of glass envelope and photocathode (disregarding the absorption loss on the glass envelope) and only a part $I_2 = d_2 I_1 = (1 - r_2)\ I_1$ reaches the photocathode. Here a fraction αI_2 of it will be absorbed. Thus on the other surface (denoted by 3) of the cathode $I_3 = (1 - \alpha)\ r_3 I_2$ is reflected. Owing to the reflections occurring on the surfaces 1, 2 and 3 the intensity reflected into the space before the surface 1 will be :

$$I_r = r\, I_0 = [r_1 + r_2\, d_1^2 + r_3\, d_1^2 d_2^2 (1 - \alpha)^2]\, I_0\,. \tag{1}$$

* Published simultaneously in Acta Sinica (in Chinese).

If this reflected intensity I_r is reflected towards the photocathode by a mirror having a reflection coefficient r_0, the intensity incident on the photocathode will now increase by $r_0 d_1 d_2 I_r$. By measuring this increase the aim of

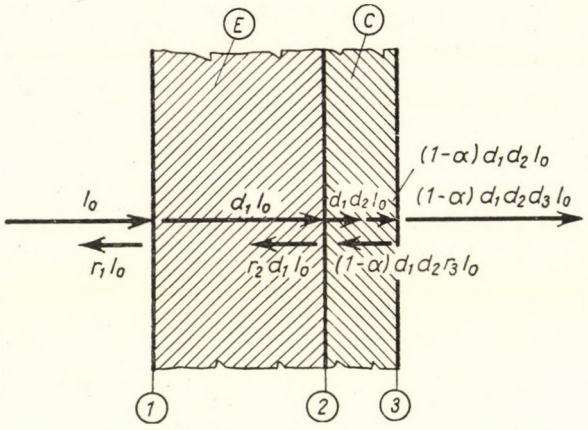


Fig. 1. The intensity distribution of the reflected and transmitted light on the transparent photocathode C evaporated on a glass envelope B

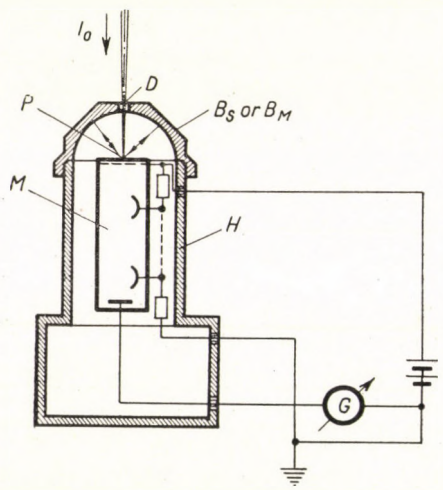


Fig. 2. Measuring arrangement. The incident light of intensity I_0 reaches the point P of the photocathode of multiplier M, through the slit D of semisphere B_S or B_M. Using B_S the reflected intensity will be absorbed by its inner surface painted black and a current of intensity i_S can be measured by galvanometer G. Using B_M, which has a reflecting inner surface, the light rays reflected by the point P will be reflected into themselves and the current i_M — which is in general greater than i_S — can be measured

our investigations can be fulfilled i. e. the value of the resulting reflection coefficient r can be determined.

The measuring arrangement is shown in Fig. 2. The multiplier having a plane photocathode is illuminated by a light beam of wave length λ, which falls on the photocathode through the slit D of the light-tight house H. The inner surface of the house is, in front of the cathode, of semispherical form with its centre in the plane of the photocathode. This part of the house is interchangeable : Two semispheres of exactly similar shape and size were prepared : the inner surface of one of them (B_S) was coated with non-shining black paint, whereas that of the other (B_M) was made to reflect. Thus employing B_S the reflected intensity J_r will be absorbed and using B_M it will be re-reflected towards the photocathode.

In the course of the measurement B_S and B_M are placed alternately on the light-tight house H surrounding the multiplier and the anode current is measured by a galvanometer. Using B_S practically all the reflected light will

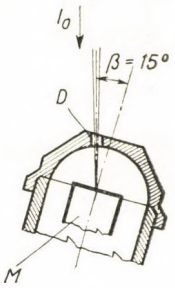


Fig. 2a. A modified form of the arrangement of Fig. 2. By means of this arrangement the los through the slit D of the reflected intensity can be eliminated

be absorbed and in the anode circuit of the multiplier a current i_S proportional to the intensity $I_2 = d_1 d_2 I_0$ is obtained. Substituting B_M for B_S the light reflected from the point P of the cathode will be reflected into itself and thus the current i_M proportional to the light intensity $d_1 d_2 (I_0 + r_0 I_i)$ can be measured. This current is in general bigger than i_S.

The reflection of a light beam slightly oblique with respect to the symmetry axis of the multiplier has also been investigated in order to be able to take into account the loss through slit D of intensity reflected from the cathode. For such measurements the axis of the multiplier is inclined by an angle $\beta = 15°$ (Fig. 2a) relative to the direction of the incident light.

The measurements have been carried out with a multiplier of the type RCA—5819, the plane-surface photocathode of which ensures a clear-cut geometry for the experiment. The multiplying stages are used only for practical reasons as they make the measurement more convenient by amplifying the photocurrent. A further reason for the use of this type of multiplier was its wide-spread application, i. e. a more accurate knowledge of its properties seemed to be advisable.

As a result of measurements carried out with several multipliers with a light of wavelength $\lambda = 5461\text{Å}$ we obtained

$$\text{at} \quad \beta = 0° \qquad \frac{i_M - i_s}{i_s} = 0{,}35\,,$$

$$\text{at} \quad \beta = 15° \qquad \frac{i_M - i_s}{i_s} = 0{,}52\,.$$

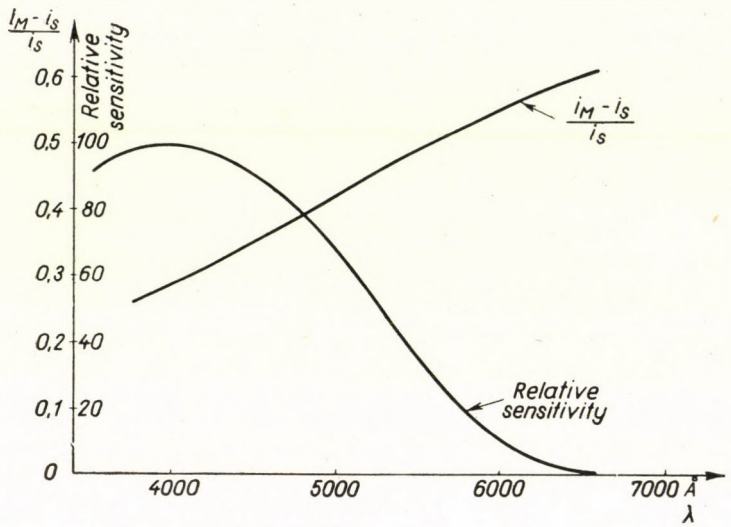


Fig. 3. Curves $\frac{i_M - i_S}{i_S}$ and the wavelength dependence of the relative sensitivity of the investigated transparent photocathode

As with help of (1) $\frac{i_M - i_S}{i_S} \sim \frac{r_0 I_r}{I_0}$ can be determined from the current measurements not only the resulting reflection coefficient but in case when r_0, r_1, r_3 and α are known the reflection coefficient of the photocathode itself, r_2, can be calculated. The problem, however, can be simplified as in practice $r_0 \sim 1$ and $r_1 \ll 1$, further $(1-\alpha)^2\,(1-r_2)^2\,r_3$ can be neglected as compared to r_2. Thus, in our case, the reflection coefficient of the photocathode is :

$$r_2 \sim \frac{i_M - i_S}{i_S} = 0{,}5.$$

Investigating the reflection of the photocathode as a function of the wavelength of the illuminating beam the result shown in Fig. 3 is obtained. The spectral distribution of the relative sensitivity of the photocathode [2]

is shown also in the Figure. It can be seen that there is no close relation between the slopes of reflection curves and the curve of relative sensitivity.

We express our thanks to Professor L. JÁNOSSY for the valuable advice given us in the course of our work.

REFERENCES

1. V. K. ZWORYKIN and E. G. RAMBERG, Photoelectricity and its Application, John Wiley & Sons, New York, 1949.
2. R. C. A. Tube Handbook HB—3 Phototube Section.

О КОЭФФИЦИЕНТЕ ОТРАЖЕНИЯ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ ФОТОКАТОДОВ

Ж. НАРАИ и М. ТООТ

Резюме

Нами был разработан метод сравнения для исследования коэффициента отражения полупрозразрачных фотокатодов ФЭУ. Этим методом может быть определен общий коэффициент отражения фотокатода и стеклянной пластинки, расположенной перед ним. Нами был исследован широко распространенный фотокатод фотоэлектронного умножителя типа RCA-5819. Результаты показали, что коэффициент отражения в области максимума чувствительности порядка 30%.

ON THE DETERMINATION OF THE ENERGY OF A PARTICLE FROM ITS TRACK IN AN EMULSION

By

L. JÁNOSSY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Received 16. III. 1957)

Statistical methods are discussed for the determination of the energy of a particle from its track in an emulsion. The maximum possible information can be obtained by applying the maximum likelihood method. The maximum likelihood method is described and it is shown that the somewhat complicated procedure for the determination of the particle energy obtained in this way can be replaced by a very much simpler method which gives only 1% less information than the former one.

The question of elimination of background noise is not treated here, it will be the subject of another article.

§ 1. The amount of scattering a fast charged particle suffers when traversing an absorber is a known function of the energy of the particle ; thus the energy of a particle giving rise to a track can be determined from the amount of scattering the particle suffers.

The usual methods for the determination of the energy of a particle have the following shortcomings.

1. The angles through which a particle is scattered on subsequent sections of its path are statistically independent and therefore evaluation of the scattering constant from such angles could be done in a straightforward manner. However, the tangents of a track cannot be measured directly, they have to be replaced in practice by the sagittas, i. e. by second differences of the coordinates of the track.

2. The subsequent sagittas found from the coordinates of a track are not statistically independent. Their average value gives a measure of the scattering constant, however, the statistical error of this average value cannot be assessed without taking into account the dependence of the sagittas. The problem of the correlation of subsequent sagittas has been dealt with by MOLIÈRE [1].

3. Since the sagittas are not independent of each other, the average absolute value of the sagittas or the mean square value of the sagittas does not contain all the information which can be obtained from the measured values of the coordinates. Consider e. g. five points P_1, P_2, P_3, P_4, P_5. The sagittas formed of $P_1P_2P_3$ and $P_3P_4P_5$ give some information about the amount of scattering — the sagitta formed of $P_1P_3P_5$ gives information which is largely independent of the former.

The whole of the information which can be obtained from the measurement is obtained by the *maximum likelihood method* [2], the latter method was applied to the problem of the scattering of a track by YEKUTIELI [3]; we apply here the same ideas.

4. When evaluating the energy of a particle from its track, it is necessary to evaluate — apart from the scattering caused by the fact that the particle does not move along a straight line — also the scatter of the individual coordinate values caused by the inaccuracy of measurement. For the evaluation of the energy the latter "noise" must be determined and separated from the whole scatter. We shall not deal with this problem here, but hope to come back to it in a subsequent paper.

§ 2. Suppose we measure N parameters

$$\mathbf{k} = k_1, k_2, \ldots, k_N$$

of a track (e. g. these parameters may be coordinates of points of the track). If we form some function

$$f(\mathbf{k}) = f(k_1, k_2, \ldots, k_N)$$

of these parameters, the expectation value of the function

$$\langle f(\mathbf{k}) \rangle = \Sigma f(\mathbf{k}) P(a\,;\,\mathbf{k})$$

is a function of the unknown scattering parameter a. $P(a\,;\,\mathbf{k})$ is the probability of finding the values $\mathbf{k}$ when measuring a track with a scattering parameter a. Suppose thus

$$\langle f(\mathbf{k}) \rangle = G(a)\,,$$

applying the inverse function G^{-1} of G to each side, we put

$$G^{-1}(\langle f(\mathbf{k}) \rangle) = a\,.$$

Replacing the expectation value of $f(\mathbf{k})$ by its measured value we can also write

$$G^{-1}(f(\mathbf{k})) = \bar{a} \sim a\,. \tag{1}$$

The function $G(a)$ can be determined for any given function $f(\mathbf{k})$ provided the form of the distribution $P(a\,;\,\mathbf{k})$ is known. Thus equation (1) provides a measured quantity $\bar{a}$ which fluctuates around the scattering constant a. In general $\bar{a}$ deviates the less from a the smaller the scatter

$$\langle (\bar{a} - a)^2 \rangle = \delta \bar{a}^2\,.$$

It was shown that

$$\delta \bar{a}^2 = \min ,$$

provided we determine $\bar{a}$ from the condition

$$P(a\,;\ \mathbf{k}) = \text{maximum} \qquad \text{for } \mathbf{k} \text{ fixed, } a = \bar{a} . \tag{2}$$

The scatter of $\bar{a}$ when determined from (2) is obtained as

$$\delta \bar{a}^2 = 1/\langle - \frac{\partial^2 \ln P(\bar{a}, \mathbf{k})}{\partial \bar{a}^2} \rangle . \tag{3}$$

§ 3. We apply now the maximum likelihood method to the evaluation of the scattering constant. Consider the projection of a track on a plane; denote the projected angle of scatter along a path s by A. The probability density for this is

$$\varphi(a, A) = \sqrt{a\, s/\pi}\, \exp\{ - a\, s\, A^2 \} , \tag{4}$$

provided the angle A is not too large. Considering successive sections of the track each of length s, the probabilities for scattering through angles A_1, A_2, ..., A_N can be obtained from (4). As the scattering angles are independent of each other, the probability of suffering scatter through the angles

$$\mathbf{A} = A_1, A_2, \ldots, A_N$$

s equal to the product of the probabilities, and we may write

$$P(a\,;\ \mathbf{A}) = (a\, s/\pi)^{\frac{1}{2}\, N} \exp\{ - a\, s\, \Sigma\, A_\nu^2 \} .$$

Thus condition (2) reduces in this particular case to

$$\frac{N}{2\, \bar{a}} - s\, \Sigma\, A_\nu^2 = 0$$

or

$$\bar{a} = N/2\, s\, \Sigma\, A_\nu^2 . \tag{5}$$

Further

$$\frac{\partial^2 \ln P(\bar{a}\,;\ \mathbf{A})}{\partial \bar{a}^2} = - \frac{N}{2\, \bar{a}^2} ,$$

thus with help of (3) we find

$$\frac{\delta \bar{a}}{\bar{a}} = \sqrt{2/N} . \tag{6}$$

The energy E of a particle, or more precisely the product pv of momentum and velocity is in the relativistic region

$$pv \sim a^{-\frac{1}{2}},$$

therefore the relative error of the pv-value obtained from $\bar{a}$ is

$$\frac{\delta pv}{pv} = \frac{1}{2}\frac{\delta \bar{a}}{\bar{a}} \approx \frac{1}{\sqrt{2N}}. \tag{7}$$

The value (5) for the scattering constant with the relative error (6) is the best that can be obtained from the values of N scattering angles; in practice, however, angles of scatter cannot be measured directly, all we can measure are the coordinates of successive points of a track. So as to get formulae which can be applied directly, we have to determine the probability for a track to pass through a number of points with given coordinates, without specifying the direction of the track in these points.

§ 4. Consider thus the projection of a track on the X—Z-plane; the coordinates of $N+2$ points $P_0, P_1, \ldots, P_{N+1}$ be denoted by

$$X_0, Z_0; X_1, Z_1, \ldots; X_{N+1}, Z_{N+1}.$$

The track is supposed to lie nearly parallel to the X-axis. We can choose the x-coordinates arbitrarily, we assume the points to be such that their projections on the X-axis are equidistant, e. g. we suppose

$$X_{k+1} - X_k = x, \qquad k = 0, 1, 2, \ldots, N.$$

For sake of simplicity we shall take x to be the unit of length, thus we suppose

$$x = 1. \tag{8}$$

It is also convenient to introduce differences of Z-coordinates, thus we put

$$Z_k - Z_{k-1} = z_k, \quad k = 1, 2, \ldots, N+1,$$

and we denote

$$z_1, z_2, \ldots, z_{N+1} = \mathbf{z}.$$

So as to apply the maximum likelihood method we have to determine the probability function

$$P_N(b; \mathbf{z})$$

giving the probability density that a particle with scattering constant b passes through points P_k, $k = 0, 1, \ldots, N+1$, corresponding to the set of z-values denoted by $\mathbf{z}$.

We determine the above probability presently. We start from the probability

$$p(b\,;\ A_k, A_{k+1}\,;\ z_{k+1}) = \\ = \frac{\sqrt{3}}{2\pi}\, b \exp\left\{- b\left[(A_{k+1} - A_k)^2 + 3\,(z_{k+1} - A_k)\,(z_{k+1} - A_{k+1})\right]\right\}, \tag{9}$$

where we have taken into consideration the normalization (8). The above expression gives the probability that a particle with scattering constant b starting from the point P_k in a direction A_k, arrives in the point P_{k+1} in a direction A_{k+1}.*

The probability for a particle to pass successively through points P_0, $P_1, \ldots, P_{N+1}$ in directions $\mathbf{A} = A_0, A_1, \ldots, A_{N+1}$ can thus be written

$$P_N(b\,;\mathbf{A}, \mathbf{z}) = \prod_{k=0}^{N-1} p(b, A_k, A_{k+1}, z_{k+1}) = \\ = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi} b\right)^{N+1} \exp\left\{- b \sum_{k=1}^{N+1} \Theta_k\right\}, \tag{10}$$

where

$$\Theta_k = (A_{k+1} - A_k)^2 + 3\,(z_{k+1} - A_k)\,(z_{k+1} - A_{k+1})\,. \tag{11}$$

For the determination of the scattering constant b it is necessary to average over the angles A and thus to obtain the probability distribution containing only the coordinate differences $\mathbf{z}$. It is

$$P_N(b, A_0\,;\ \mathbf{z}) = \int \ldots \int P_N(b\,;\ \mathbf{A}, \mathbf{z})\, d\,A_1\, d\,A_2 \ldots d\,A_N,$$

where the left hand expression gives the probability that a track starting in a direction A_0 from the point P_0 passes through the successive points P_1, P_2, $\ldots$, P_{N+1}. It is inconvenient that A_0, giving an initial condition rather than being a stochastic variable, appears explicitly in the probability expression. The inconvenience caused by the explicit appearance of A_0 can be avoided. Without going into detail we note that

$$\int P_N(b, A_0\,;\ \mathbf{z})\, d\,A_0 = \bar{P}_N(b\,;\ \mathbf{z})$$

can be regarded as the probability density that a track which is found to pass

* The scattering constant b here is defined differently from the scattering constant a used in § 3. As can be seen easily, $b = 4a$.

through a fixed starting point P_0 and a fixed end point P_{N+1} passes inbetween through the points $P_1, P_2, \ldots, P_N$. I. e. $P_N(b\,;\,\mathbf{z})$ is normalized in such a way that

$$\int \ldots \int \overline{P}_N(b\,;\,\mathbf{z})\, dz_1\, dz_2 \ldots dz_{N-1} = 1\,,$$

where the integration has to be carried out over such z_k values for which

$$z_1 + z_2 + \ldots + z_N = Z_{N+1} - Z_0 = \text{const.}$$

So as to avoid the restriction on the differences z_k, we can introduce instead of the differences z_k, the second differences D_k, $k = 1, 2, \ldots, N$ with

$$D_k = z_{k+1} - z_k\,.$$

Thus we may put

$$\overline{P}_N(b\,;\,\mathbf{z}) = P(b\,;\,\mathbf{D})\,,$$

where the right hand expression is a properly normalized probability density containing N independent variables D_k.

§ 5. We derive a recursion formula for $\overline{P}_N(b\,;\,\mathbf{z})$. Denote

$$P_k(b\,;\,\mathbf{z}\,;\,A_k)$$

the probability that the particle passes through the points $P_0, P_1, \ldots, P_{k-1}$ in arbitrary directions but passes through the last point P_k in the direction A_k. The probability that the particle passes from the point k to the point $k+1$ and reaches the latter in a direction A_{k+1} is obtained with help of (9) as

$$P_{k+1}(b\,;\,\mathbf{z}\,;\,A_k, A_{k+1}) = P_k(b\,;\,\mathbf{z}\,;\,A_k)\, p(b, z_{k+1}, A_k, A_{k+1})\,.$$

Thus averaging over A_k we find

$$P_{k+1}(b\,;\,\mathbf{z}\,;\,A_{k+1}) = \int P_k(b\,;\,\mathbf{z}\,;\,A_k)\, p(b, z_{k+1}, A_k, A_{k+1})\, d\,A_k\,. \tag{12}$$

The above equation can be regarded as a recursion formula.

Supposing

$$P_k(b\,;\,\mathbf{z}\,;\,A_k) = C_k \exp\left\{-b\,\Theta_k(\mathbf{z}\,;\,A_k)\right\}, \tag{13}$$

the exponent must be assumed to be a homogeneous quadratic expression in the variables ; we may put therefore

$$\Theta_k(\mathbf{z}\,;\,A_k) = R_k + S_k A_k + T_k A_k^2\,. \tag{14}$$

Inserting (13) and (14) into (12), considering also (9), we find the following recursion formula for the coefficients of (14)

$$\left.\begin{aligned} R_{k+1} &= R_k + 3\,z_{k+1}^2 - \frac{(S_k - 3\,z_{k+1})^2}{4\,(1+T_k)}\,, && \text{(a)}\\ S_{k+1} &= \frac{3\,z_{k+1} - S_k}{2\,(1+T_k)} - 3\,z_{k+1}\,, && \text{(b)}\\ T_{k+1} &= 1 - \frac{1}{4\,(1+T_k)}\,, && \text{(c)}\\ C_{k+1} &= \frac{1}{2}\sqrt{3\,(1+T_k)/\pi\,b}\cdot C_k. && \text{(d)} \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

The initial condition is obtained from

$$P_1(b, z_1, A_1) = \int P(b, z_1, A_0, A_1)\,d\,A_0 = \\ = \frac{2}{\sqrt{3\,\pi\,b}} \exp\left\{-\frac{3}{4}\,b\,(A_1 - z_1)^2\right\},$$

thus

$$R_1 = \frac{3}{4}\,z_1^2\,,\quad S_1 = -\frac{3}{2}\,z_1\,,\quad T_1 = \frac{3}{4}\,,\quad C_1 = 2/\sqrt{3\,\pi\,b}\,. \qquad (16)$$

Solving the recursion (15) with the initial condition (16) we find

$$P_N(b;\ \mathbf{z};\ A_{N+1}) = C_{N+1} \exp\left\{-b\,(R_{N+1} + S_{N+1}\,A_{N+1} + T_{N+1}\,A_{N+1}^2)\right\}.$$

Integrating into A_{N+1} we find

$$\left.\begin{aligned} \overline{P}_N(b\,;\ \mathbf{z}) &= \overline{C}_N \exp\left\{-b\,K_N\right\},\\ K_N &= R_{N+1} - \frac{S_{N+1}^2}{4\,T_{N+1}}\,,\\ C_N &= \frac{C_{N+1}}{\sqrt{\pi\,T_{N+1}}}\,b^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

§ 6. From (15c) and (16) we find

$$T_1 = \frac{3}{4}\,,\quad T_2 = \frac{6}{7}\,,\quad T_3 = \frac{45}{52}\,,\quad T_4 = \frac{84}{97}\,,\ \ldots\,;$$

in general the recursion (15c) can be solved explicitly, we find

$$T_k = \frac{\gamma_1^{k+1} + \gamma_2^{k+1}}{\gamma_1^k + \gamma_2^k} - 1 \quad \text{with} \quad \gamma_1 = 1 + \frac{1}{2}\sqrt{3}\,,\quad \gamma_2 = 1 - \frac{1}{2}\sqrt{3}\,. \qquad (18)$$

For large values of k the powers of γ_2 become very small and they can be neglected, thus we have

$$T_k \to T = \frac{1}{2}\sqrt{3} \quad \text{for} \quad k \to \infty . \tag{18a}$$

The C_k values can also be written down explicitly; we find

$$C_k = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{4\pi b}\right)^{\frac{1}{2}k}\left[(1+T_1)(1+T_2)\ldots(1+T_k)\right]^{\frac{1}{2}} .$$

With help of (18) we have further

$$C_k = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{4\pi b}\right)^{\frac{1}{2}k}(\gamma_1^{k+1}+\gamma_2^{k+1})^{\frac{1}{2}},$$

thus

$$\overline{C}_N = B_N b^{-\frac{1}{2}N}, \quad B_N = \frac{3}{4\sqrt{\pi T_{N-1}}}(\gamma_1^{N+1}+\gamma_2^{N+1})^{\frac{1}{2}} .$$

The recursion formulae (15) can be somewhat simplified, if we introduce expressions depending on the second differences D_k only. As the result of a simple calculation we find that

$$U_{k-1} = S_k + 2\,T_k z_k, \quad k = 1, 2, \ldots \tag{19}$$

is a linear combination of the second differences only; furthermore (15b) expressed in terms of U_k reads

$$U_k = -\frac{U_{k-1} + 2\,T_k D_k}{2\,(1+T_k)}, \quad k = 1, 2, \ldots, N . \tag{20}$$

Introducing the U-values into (15a) we get with help of (19) and (20)

$$K_N = \sum_{k=1}^{N} \beta_k U_k^2 , \tag{21}$$

$$\beta_k = \frac{3\,(1+T_k)^2}{T_k\,(4\,T_k+3)} . \tag{22}$$

We get thus

$$K_1 = \frac{3}{8} D_1^2 ,$$

$$K_2 = \frac{2}{5}\left(D_1^2 + D_2^2 - \frac{1}{2} D_1 D_2\right),$$

$$K_3 = \frac{3}{112}\left(15\,(D_1^2+D_3^2) + 16\,D_2^2 - 8\,(D_1 D_2 + D_2 D_3) + 2\,D_1 D_3\right),$$

where

$$P_N(b, D_1, D_2, \ldots, D_N) = b^{\frac{1}{2}N} B_N \exp\{-b K_N\}.$$

§ 7. So as to get convenient expressions for large values of N, we put

$$K_N = \sum_{k,n} a_{k,n}^{(N)} D_k D_{k+n}, \tag{23}$$

where

$$a_{k,0}^{(N)} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 K_N}{\partial D_k^2}, \qquad a_{k,n}^{(N)} = \frac{\partial^2 K_N}{\partial D_k \partial D_{k+n}}, \quad n > 0 \tag{24}$$

are constant coefficients. Differentiating (21) twice we get, remembering that the U_k are linear in the D_k,

$$\frac{\partial^2 K_N}{\partial D_k D_{k+n}} = 2 \sum_l \beta_l \frac{\partial U_l}{\partial D_k} \frac{\partial U_l}{\partial D_{k+n}}.$$

From the definition of the U_k we find

$$\frac{\partial U_k}{\partial D_{k+l}} = 0 \quad \text{for} \quad l > 0.$$

Differentiating (20) into D_k, we find

$$\frac{\partial U_k}{\partial D_k} = -\frac{T_k}{1 + T_k}.$$

Further we get

$$\frac{\partial U_{k+\nu}}{\partial D_k} = \left(-\frac{1}{2}\right)^{\nu+1} T_k \cdot \frac{\gamma_1^k + \gamma_2^k}{\gamma_1^{k+\nu+1} + \gamma_2^{k+\nu+1}}. \tag{25}$$

We have thus

$$\frac{\partial^2 K_N}{\partial D_k \partial D_{k+n}} = 2 \sum \beta_{k+n+\nu} \frac{\partial U_{k+n+\nu}}{\partial D_{k+n}} \frac{\partial U_{k+n+\nu}}{\partial D_k}. \tag{26}$$

With help of (24), (25) and (26) the coefficients $a_{k,n}^{(N)}$ can be determined numerically. For large values of k the T_k can be replaced by the asymptotic value T given by (18) and thus we have in good approximation

$$\beta_k \approx \frac{3(1+T)^2}{T(4T+3)} = 1 + \frac{1}{2}\sqrt{3},$$

$$\frac{\partial U_{k+\nu}}{\partial D_k} \approx \sqrt{3} \cdot (\sqrt{3} - 2)^{\nu+1},$$

and thus

$$\frac{\partial^2 K_N}{\partial D_k \partial D_{k+n}} \approx -3(\sqrt{3}-2)^{n+1}\Sigma(\sqrt{3}-2)^{2\nu}.$$

Provided $k+n \ll N$, the summation can be extended to infinity without causing much error, then we put

$$\sum(\sqrt{3}-2)^{2\nu} \approx \frac{1}{4\sqrt{3}-6}$$

and thus

$$\frac{\partial^2 K_N}{\partial D_k \partial D_{k+n}} \approx \frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt{3}-2)^n \quad \text{for} \quad \begin{cases} k \gg 1, \\ k+n \ll N, \end{cases}$$

therefore

$$\left.\begin{aligned} a_{k,0}^{(N)} &\approx \frac{\sqrt{3}}{4} = a_0, \\ a_{k,n}^{(N)} &\approx \frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt{3}-2)^n = a_n, \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

thus

$$a_0 = 0{,}433\,, \quad a_1 = -0{,}232\,,$$

$$a_3 = 0{,}062\,, \quad a_4 = -0{,}017\,, \quad a_5 = 0{,}004\,, \ldots\ .$$

The exact calculation shows that K_N is symmetric in the D_k in the sense that by replacing each

$$D_k \qquad \text{by} \qquad D_{N+1-k}$$

the expression does not change. The latter property shows that the second difference gives no information as to the direction in which the particle was moving along the track.

For large values of N the coefficients depend only very little on the actual value of N. In the middle region the coefficients have stationary values given by (27); at the beginning and at the end of the track there are slight deviations from the stationary values such that

$$a_{k,n}^{(N)} = a_{N+1-k-n,n}^{(N)} \approx a_{k,n}.$$

The values of $a_{k,n}$ valid for $N \gg 1$ can be calculated from (24), (25) and (26). We have tabulated these values to three figure accuracy below.

Table of 1000 $a_{k,n}$

	$k=2$	3	4	5
$n=0$	402	431	433	.
1	—215	—231	—232	.
2	58	62	.	.
3	— 15	— 17	.	.
4	4	.	.	.
5	— 1	.	.	.

In the places marked with dots the coefficients do not deviate from the corresponding stationary values up to the third decimal.

§ 8. We have thus shown that the probability for a track to go through $N+2$ points $P_0, P_1, \ldots, P_{N+1}$ can be written as

$$P_N(b\,;\,\mathbf{D}) = B_N\, b^{\frac{1}{2}N} \exp\left\{-b\,K_N\right\}. \tag{28}$$

K_N can be computed from the second differences D_k, $k=1, 2, \ldots, N$ according to (23) with the coefficients given in Table I.

Applying the method of maximum likelihood we can put as the best value $\bar{b}$ of the scattering parameter the one for which (28) has its maximum; thus we may put

$$\bar{b} = N/2\,K_N. \tag{29}$$

The scatter of $\bar{b}$ is obtained according to (3); we have

$$\frac{\partial^2 \ln P(b,\bar{z})}{\partial\, b^2} = -\,N/2\,b^2,$$

thus

$$\frac{\delta\,\bar{b}}{\bar{b}} = \sqrt{2/N}\,; \tag{30}$$

with help of (7) we find further

$$\frac{\delta\,p\,v}{p\,v} = \frac{1}{2}\,\frac{\delta\,\bar{b}}{\bar{b}} = \frac{1}{\sqrt{2\,N}}\,.$$

Comparing with (6) or (7) we see that using the coordinates of $N+2$ points of a track, thus using N second differences D_k, we can determine the energy with the same accuracy as if we had measured N independent angles of deflection.

§ 9. The question remains to be discussed, how far one can rely on the value $\bar{b}$ obtained for b from (29). We note that the distribution

$$B_N b^{\frac{1}{2}N} \exp\{-b K_N\}$$

has, if $N \gg 1$, an extremely sharp maximum when taken as a function of b; the shape of the maximum is similar to that of a Gaussian distribution. Although b itself is not a stochastic variable, this narrow maximum has a good significance. Suppose we have in an emulsion tracks of particles of various energies and thus with various scattering parameters. The probability density of tracks with scattering parameter b should be $\Psi(b)$. Thus the probability density of finding a track with a scattering parameter b and a given K-value is

$$\Psi(b)\, B_N b^{\frac{1}{2}N} \exp\{-b K_N\}. \tag{31}$$

Taking the tracks with fixed K-value, the above expression gives the density distribution of the scattering constants of the tracks which belong to the same K-value. If $\Psi(b)$ is a function which does not change rapidly with b, then the shape of the distribution is governed mainly by the last two factors and the distribution has a very sharp maximum around $b = \bar{b}$. We see therefore that the tracks giving the same K-value form a narrow band of energies with most of the scattering constants inside the threefold scatter, i. e. inside $\bar{b} \pm 3\delta\bar{b}$.

Approximating the distribution by a Gaussian distribution we can say that the probability for the scattering constant b of a track to be contained in the interval

$$|b - \bar{b}| < 3\,\delta\,\bar{b}$$

is 99,7 %.

If we give an explicit expression for $\Psi(b)$ we can make small corrections in the formulae obtained.

Assuming e. g. that the particles traversing the emulsion have a power spectrum, we can put

$$\Psi(b) = a\, b^{\frac{1}{2}\gamma - 1}. \tag{32}$$

Inserting (32) in (31) we get for the expected value of b for a track with given K-value which has been picked out at random from the tracks of the emulsion

$$\langle b \rangle_K = \frac{\int b^{\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}\gamma - \frac{1}{2}} \exp\{-b K\}\, d\, b}{\int b^{\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}\gamma - 2} \exp\{-b K\}\, d\, b} = \frac{N + \gamma - 1}{2\, K}.$$

The scatter of the b-values can be found similarly

$$\langle (\delta\, b)^2 \rangle_K = \langle b^2 \rangle_K - \langle b \rangle_K^2 = \frac{N + \gamma - 1}{2\, K^2},$$

thus

$$\frac{\delta b_K}{b_K} = \sqrt{2/(N+\gamma-1)} \ .$$

Provided $N \geqslant \gamma$, the above expressions coincide inside the uncertainties of measurement with the expressions (30) and (31).

§ 10. We determine the Laplace transform of the probability density (28). We introduce thus

$$L(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_N) = \int \ldots \int \exp\left\{\Sigma \lambda_k D_k\right\} P(b\,;\ \mathbf{D})\, d D_1 \ldots dD_N \,.$$

The integration can be carried out easily if we introduce the U_k, $k = 1, 2, \ldots, N$ defined in § 6, equ. (20) as new variables of integration. We thus get

$$L(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_N) = \exp\left\{\frac{2}{3\,b}\left(\sum \lambda_k^2 + \frac{1}{2}\sum \lambda_k \lambda_{k+1}\right)\right\} . \tag{33}$$

With help of the Laplace transform we can determine various moments ; we find thus

$$\langle D_k^2 \rangle = \left(\frac{\partial^2 L}{\partial \lambda_k^2}\right)_{(0)} = \frac{4}{3\,b} \ , \ \ldots \ , \tag{34}$$

similarly

$$\langle D_k D_{k+1} \rangle = \left(\frac{\partial^2 L}{\partial \lambda_k \partial \lambda_{k-1}}\right)_{(0)} = \frac{1}{3\,b} = \frac{1}{4}\langle D_k^2 \rangle \,, \tag{35}$$

further

$$\langle D_k D_{k+\nu} \rangle = 0 \,, \ \nu > 1 \,. \tag{36}$$

We see thus that there is a 25% positive correlation between overlapping second differences D_k and D_{k+1}, but there is no correlation between more distant second differences.

Furthermore putting in particular $\lambda_k = 0$ in (33), we find

$$L(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{k-1}, 0, \lambda_{k+1}, \ldots, \lambda_N) = \\ = L(\lambda_1, \ldots, \lambda_{k-1})\, L(\lambda_{k+1}, \ldots, \lambda_N) \,.$$

Taking the inverse transform of the above equation, we find

$$\int P(b\,; D_1, D_2, \ldots, D_N)\, d D_k = P(b\,; D_1, \ldots, D_{k-1})\ P(b\,; D_{k+1} \ldots, D_N) \,.$$

Thus non-overlapping sets of sagittas are statistically independent. In particular D_k and D_{k+2} are statistically independent.

With help of the Laplace transform we can also derive some moments of the fourth order. In particular we find

$$\langle D_k^4 \rangle = \frac{16}{3\,b^2}\,, \quad \langle D_k^3 D_{k+1} \rangle = \frac{4}{3\,b^2}\,, \quad \langle D_k^2 D_{k+1}^2 \rangle = \frac{10}{9\,b^2}\,. \tag{37}$$

In the following we shall also make use of averages of the absolute sagittas. As the result of a straightforward calculation we find

$$\langle |D_k| \rangle = (8/3\,\pi\,b)^{\frac{1}{2}},$$
$$\langle |D_k D_{k+1}| \rangle = \frac{2}{3\,\pi\,b}\left(\sqrt{15} + \arcsin\frac{1}{4}\right). \tag{38}$$

We have also in good approximation

$$\langle |D_k D_{k+1}| \rangle - \langle |D_k| \rangle^2 \approx \frac{1}{12\,\pi\,b}\,. \tag{39}$$

§ 11. We can now estimate the standard errors of the results obtained by various methods which can be used to determine the scattering parameter b.

1. From (38) it follows that

$$b = 8\,N/3\,\pi\,\langle K_N^{(1)} \rangle^2\,,$$

where

$$K_N^{(1)} = \sum_{\nu=1}^{N} |D_\nu|\,.$$

Let us denote

$$\bar{b}_1 = \frac{8\,N^2}{3\,\pi\,(\Sigma\,|D_\nu|)^2}\,, \tag{40}$$

thus $\bar{b}_1$ is a measured value of b and the relative error of this value is given by

$$\frac{\delta\,\bar{b}_1}{\bar{b}_1} = 2\,\frac{\delta\,\Sigma\,|D_\nu|}{\Sigma\,|D_\nu|}\,.$$

In estimating $\delta\,\Sigma|D_\nu|$ we have to take into account the correlation between the successive sagittas. We thus get (neglecting $1/N$ against unity)

$$(\delta\,\Sigma\,|D_\nu|)^2 = \langle (\Sigma\,|D_\nu|)^2 \rangle - \langle \Sigma\,|D_\nu| \rangle^2 =$$
$$= N\,(\langle D_k^2 \rangle + 2\,\langle |D_k|\,|D_{k+1}| \rangle - 3\,\langle |D_k| \rangle^2)\,.$$

With the values of the moments given in (38) and (39) we find that

$$\frac{\delta \bar{b}}{\bar{b}_1} = \sqrt{\frac{2{,}53}{N}} \,. \tag{41}$$

2. Instead of using absolute sagittas we can use the mean square sagitta. From (34) we have

$$b = 4/3 \langle K_N^{(2)} \rangle ,$$

where

$$K_N^{(2)} = \sum_{\nu=1}^{N} D_\nu^2 \,.$$

We denote thus

$$\bar{b}_2 = \frac{4\,N}{3\,\Sigma\, D_\nu^2} \,, \tag{42}$$

where $\bar{b}_2$ is the scattering parameter determined from the mass square sagitta. The scatter of $\bar{b}_2$ is given by

$$\frac{\delta \bar{b}_2}{\bar{b}_2} = \frac{\delta \Sigma D_\nu^2}{\Sigma D_\nu^2} \,.$$

We have

$$(\delta \Sigma D_\nu^2)^2 = \langle (\Sigma D_\nu^2)^2 \rangle - \langle \Sigma D_\nu^2 \rangle^2 = N (\langle D_k^4 \rangle + 2 \langle D_k^2 D_{k+1}^2 \rangle - 3 \langle D_k^2 \rangle^2) \,.$$

Inserting the values of the moments from (34) and (37) we find

$$\frac{\delta \bar{b}_2}{\bar{b}_2} = \sqrt{\frac{2{,}25}{N}} \,. \tag{43}$$

Thus $\bar{b}_2$ has somewhat smaller scatter than $\bar{b}_1$, its scatter is still noticeably larger than the scatter of the quantity obtained by the maximum likelihood method.

3. The accuracy of the maximum likelihood method can, however, approximately be reached by using the two most important terms in the expansion of K_N only. We put thus

$$K_N^{(3)} = \Sigma D_\nu^2 - \alpha \Sigma D_\nu D_{\nu+1} \,.$$

Assuming α to be a suitable constant and using (34) and (35) we find

$$\langle K_N^{(3)} \rangle = \frac{(4 - \alpha)\, N}{3\, b} \,,$$

Thus we may put

$$\bar{b}_3 = \frac{(4-\alpha)N}{\Sigma D_\nu^2 - \alpha \Sigma D_\nu D_{\nu+1}}, \tag{44}$$

where $\bar{b}_3$ is again a *measured* value.

With help of the moments given in (34), (35) and (37) we find as the result of a short calculation

$$\frac{\delta \bar{b}_3}{\bar{b}_3} = \left(\frac{36 - 32\alpha + 19\alpha^2}{N(4-\alpha)^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{45}$$

The above expression reaches its minimum for

$$\alpha = \frac{7}{15}.$$

We find

$$\frac{\delta \bar{b}_3}{\bar{b}_3} = \sqrt{\frac{2{,}019}{N}} \quad \text{for} \quad \alpha = \frac{7}{15}. \tag{46}$$

The minimum of (45) is not very sharp, thus, if one uses instead of the optimum value of $\alpha = \frac{7}{15}$ the somewhat more convenient value $\alpha = \frac{1}{2}$, one finds

$$\frac{\delta \bar{b}_3}{\bar{b}_3} = \sqrt{\frac{2{,}020}{N}} \quad \text{for} \quad \alpha = \frac{1}{2}; \tag{47}$$

the latter value is practically as good as that obtained by the maximum likelihood method. Thus one can recommend as a convenient formula, nearly as good as that obtained by the maximum likelihood method:

$$\bar{b} = \frac{7}{2\Sigma D_\nu^2 - \Sigma D_\nu D_{\nu+1}}. \tag{48}$$

4. Finally if the noise of the measurement is important, one can use $\alpha = \frac{3}{2}$, thus put

$$\bar{b}_4 = \frac{11}{2\Sigma D_\nu^2 + 3 D_\nu D_{\nu+1}}.$$

This method can be recommended as the nominator is only little dependent on the noise. However, even without taking the scatter caused by the noise into consideration, the error of $\bar{b}_4$ is already large, namely

$$\delta \bar{b}_4 = \sqrt{\frac{3}{N}}.$$

We shall investigate the problem of the elimination of noise in some more detail in a subsequent paper.

We must emphasize that the above method may be used in practice if the noise level can be neglected against the real scattering of the particle. That means, this method can be used without noise elimination in the case of a relatively slow particle stopping in the emulsion.

So as to have a constant scattering parameter we must choose subsequent cells in the same manner as in the constant sagitta method. Thus the above method can be used for the determination of the scattering constant in the case of constant sagitta measurements.

§ 12. Summarizing we note that determining the scattering constant from the average value of the absolute sagittas (equ. (40)) we loose according to (41) about 27 % of the information which is contained in the sagittas i. e. 27 % more sagittas are needed so as to get from (40) a value as accurate as would be obtained by the best method. Using the mean square sagitta, i. e. determining the scattering constant according to (42), the loss of information is according to (43) about 12 % when compared with the best method of evaluation. Using finally the expression (47) which requires only very little more work than the evaluation of the mean square sagitta, the loss of information is according to (48) reduced to 1 % only. The latter loss could be avoided by using a further term of the form $\Sigma D_k D_{k+2}$, however, the work involved in computing this term could be hardly justified by the gain of information thus obtained.

REFERENCES

1. G. Molière, Z. Naturforschg. **10a**, 177, 1955.
2. See e. g. H. Cramer, Mathematical Methods of Statistics, Princeton University Press, 1954.
3. G. Yekutieli, CERN Report, B. S. 7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ЧАСТИЦ В ЭМУЛСИИ ПО ТРАЕКТОРИЯМ

Л. ЯНОШИ

Резюме

В статье разбираются статистические методы определения энергии частиц в эмульсии по траекториям. Методом наибольших вероятностей может быть получено наибольше информаций. Этот метод описывается в статье и будет показано, что полученная таким образом сложная методика для определения энергии частиц, может быть заменена значительно более простым методом, который дает информацию меньше всего лишь на 1%, по сравнению с первым методом.

Вопросом исключения шума фона здесь не будем заниматься, ибо этот вопрос будет предметом другой статьи.

THE INTERFERENCE PHENOMENA OF LIGHT AT VERY LOW INTENSITIES*

By

L. JÁNOSSY and ZS. NÁRAY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Received 29. III. 1957)

An interference pattern is obtained with a Michelson interferometer; the intensity distribution in the pattern is determined by counting the rate of photons by means of a photomultiplier. It is shown that the pattern obtained for very low intensities of light does not differ outside the margin of experimental error from the pattern obtained for normal intensities. At low intensities about 10^6 photons enter the interferometer per sec; thus for these low intensities in average at any time much less than one photon is contained inside the interferometer.

I. Introduction

§ 1. From the classical theory of light it follows that the distribution of light intensities inside any interference pattern produced by an optical system consisting of lenses, slits etc., should be independent of the intensity of the light producing the pattern. However, when at the beginning of this century it was discovered that light consists of photons, doubts arose whether at very low intensities, i. e. where the density of photons in the light beam is already small, the interference pattern is of the same nature as the pattern at higher intensities, where the photons are tightly packed into the beam. J. J. THOMSON actually expressed his suspicion to G. I. TAYLOR [20] that at very low intensities interference patterns might essentially differ from those at higher intensities; this remark of Thomson led Taylor to carry out interference experiments with very low intensities of light. Later DEMPSTER and BATHO carried out more elaborate experiments to the same effect [4]. The experiments of Taylor and of Dempster and Batho seemed, however, to show that interference patterns taken at low intensities show no deviation regarding intensity distribution from the patterns taken at high intensities. Moreover, quantum mechanics established during the 'Twenties gave a mathematically consistent picture of both the corpuscular and wave properties of light, thus for a time the problem was taken as having been settled finally and even today most physicists regard the problem as satisfactorily settled both by theory and experiment.

§ 2. Although quantum theory accounts in a mathematically satisfactory way for the wave-particle properties of light this formalism cannot be brought

* Published simultansously in Acta Sinica (in Chinese).

into line with any attempt at visualizing the real nature of photons or light. Such attempts lead to rather paradoxical conclusions (see e. g. BORN [2], JORDAN [10], DIRAC [5]). Many theoretical physicists claim that it is an essential feature of modern physics that micro-phenomena cannot be visualized, others, e. g. E. SCHRÖDINGER, find this an unsatisfactory feature of theory, it being the "sign of a crisis" [19]. However this may be, a large interferometer cannot be regarded as a micro-system and still the wave-particle paradox appears also in such a large system. It may be worth while to describe this paradox briefly.

§ 3. By means of photomultipliers it is possible to count the individual photons contained in a weak beam of light. If we split a beam B_0 into two

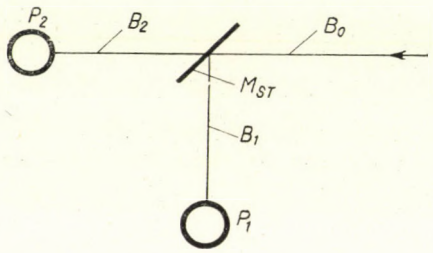


Fig. 1a. Coincidence arrangement

The light beam B_0, arriving at the semi-transparent mirror M_{ST}, is split into two coherent components B_1 and B_2, passing on to the photomultiplier P_1 and P_2, respectively. The coincidences between the multipliers P_1 and P_2 were investigated

coherent components (B_1 and B_2) then it is also possible to count the photons in these components (by means of multipliers P_1 and P_2, respectively) (see Fig. 1a). Experiments of ÁDÁM, JÁNOSSY and VARGA [1], also of BRANNEN and FERGUSON [3] have shown that there are no systematic coincidences between the photons found in such coherent beams. This result is in accordance with what one should expect from the mathematical formalism of quantum theory.[1] If we were to try to give a picture as to what is happening to the light inside the apparatus there are two possible suggestions accounting for this result: 1. The photons are "broken up" into two parts and each of these falls on the multiplier put in its path. The one part is absorbed by multiplier P_1, while the other part is taken up, by some unknown mechanism, by the photocathode of multiplier P_2. As there is no further experimental support for this assumption we may prefer the other possibility: 2. the experiments seem to show that the photons of the primary beam are contained in either the one or in the other of the coherent components into which the primary beam is split, i. e. the experi-

[1] See however [9]; under suitable conditions a certain correlation between the photons of the beams has to be expected; the above arrangements were not suitable to show this correlation.

ments show that photons are not broken up into two parts but each photon is either reflected or transmitted by the mirror. If namely photons would be broken up in such a way that each part can be registered by the multipliers, then such "broken-up photons" would necessarily give rise to systematical coincidences. If e. g. we were to assume that a photon is a train of electromagnetic waves possessing a total energy $h\nu$, then according to Maxwell's theory such a wave train falling on, say, a semi-transparent mirror, would indeed be split into two parts, each moving along one of the two optical paths.[1]

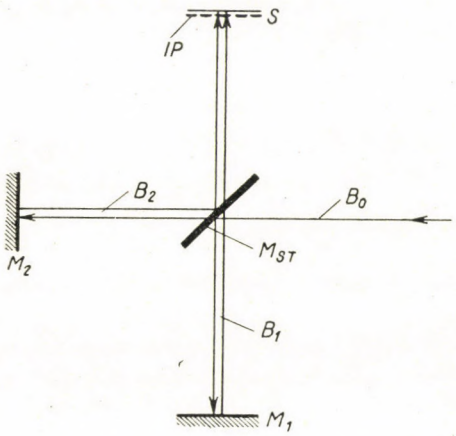


Fig. 1b. Scheme of a Michelson interferometer

The incident light beam B_0 is split at the semi-transparent mirror M_{ST} into two coherent beams B_1 and B_2 which, reflected from the mirrors M_1 and M_2, respectively give the interference pattern IP

The coincidence experiment can be understood readily in terms of the particle picture of light. The paradoxical state of affairs becomes apparent when we modify the arrangement of Fig. 1a to that of Fig. 1b, i. e. if the coherent components are reflected by means of mirrors (M_1 and M_2) and the interference pattern IP arising in the re-united beam is observed. Let us consider a dark spot in the interference pattern. In case of low intensities, where the photons arrive one after the other in comparatively long time intervals, a dark spot can only arise in a place, where none of the photons is able to go. Thus each photon individually is prevented from reaching the points of the interference

[1] These hypothetical splinters of wave packets, although possessing only energies less than $h\nu$ must be assumed to be capable of producing photoelectrons from some suitable photocathode. If we were to assume that say, a packet with energy $^1/_2 h\nu$ was incapable of producing a photoelectron, then we would have to assume that a beam consisting of packets with energies $h\nu$ would not be able to produce photoelectrons when split in such a way that the packets themselves are split. The obvious fact that the sum of the intensities of the components of the beam is about equal the primary intensity shows, however, that if photons are "split" then a fraction $p \cdot h\nu$, $0 < p < 1$, of a photon has still a probability p to act like a whole photon.

minimum. The position of the interference minimum is, however, sensitively determined by the positions of both mirrors placed at the ends of the two coherent beams. If *one* of the mirrors is shifted by a fraction of a wavelength then each minimum changes to a maximum. Thus each photon is clearly under the influence of both mirrors and the existence of the interference pattern at low intensities seems to show that after all each photon splits into two halves, these halves are re-united later and give a beam with interference maxima and minima This conclusion seems to contradict that drawn from the coincidence experiment according to which the photons do not split. Considerations similar to the above led J. J. Thomson to his remark quoted further above and has been giving rise to many discussions up to the present day.

§ 4. The conceptional difficulties described in § 3 leave a certain uneasiness in the mind of many physicists (e. g. JÁNOSSY [6]). Furthermore, at a closer scrutiny we find that the experiments of Taylor and even those of Dempster and Batho are from the experimental point of view far less satisfactory than it is usually assumed [8]. We have therefore decided to take up the question anew and have carried out interference experiments at low intensities. Our experiments are the more to the point as we have observed the patterns by counting directly the rate of photons incident on various points of the interference pattern.

II. The experimental arrangement

§ 5. The experimental arrangement consisted of a Michelson interferometer ; for the measurements described below we chose an interferometer with arms 10 cm long. With this comparatively small instrument the stability required by the experiment could be ensured more easily and thus comparatively high accuracy could be achieved. Later on we carried out measurements with a considerably larger interferometer, we shall describe these latter experiments in another paper.

As according to the quantum theory the interference pattern should be independent of intensity, the theory gives no natural limit between what may be regarded as low or high intensity. From the discussions of § 2 we can define such a limit ; conceptional difficulties arise when the light intensity is so small that the corpuscular nature of the light becomes predominant. This is the case when the intensity is so small that fluctuation becomes important. There are two possible criteria for small intensities. If we assume that an atom in an elementary act of emission gives rise to a band of length Λ, then an intensity N may be called small provided the bands do not overlap to any considerable degree, thus if

$$N \ll N_0 = c/\Lambda \,. \tag{1}$$

The intensity N is counted in photons per sec, i. e.

$$N = I/h\nu, \tag{2}$$

where I is the flow of energy per sec and $h\nu$ the energy of the quantum. From the theory of radiation damping and also from the experimentally observed coherence length one may suppose

$$\Lambda \sim 1\,\mathrm{m}, \qquad N_0 = c/\Lambda \approx 3 \cdot 10^8 \text{ photons/sec.} \tag{3a}$$

Another concept for the upper limit of low intensity can be obtained when we require that in case of a low intensity in average less than one photon should be contained in the apparatus. If l' is the length of path inside the apparatus and if we suppose absorption to be instantaneous, then we get as the limiting intensity according to the latter definition

$$N_0' = c/l'. \tag{3}$$

In case of the 10 cm Michelson interferometer the intensity values given by definitions (1) and (3) do not differ by more than a factor of 10.

We have accordingly carried out measurements with low intensities, i. e. with $N = 10^6$ photons/sec and compared the results with measurements at large intensities, i. e. at $N = 10^{10}$ photons/sec.

§ 6. The details of the experimental arrangement are given in Fig. 2a. The source of light L consisted of a mercury discharge tube. The light passes through a light attenuator LA which by means of lenses and diaphragms reduces the light intensity. The technical details of this device have been given elsewhere [7]. The reduced light passes through a monochromator and the green mercury line $\lambda = 5461$ Å is thus selected. The beam is focused by means of the lens L_0 onto the entrance diaphragm S_0 of the interferometer.[1] In between LA and S_0 part of the beam is branched off by means of a semi-transparent mirror M_{ST} and is led onto the cathode of an electron multiplier P^*. This multiplier is used to keep a permanent check on the intensity of the beam entering the interferometer.

Behind the opening S_0 a grey filter F_1 is placed ; the filter reduces the intensity by a factor 10^4. The light intensity is adjusted to such a value that in the sense of § 5 the filtered intensity can be regarded as a small intensity while the intensity without filter can be regarded as a large intensity. The purpose of the experiment is thus to compare the interference pattern obtained when the filter F_1 covers the slit S_0 with the pattern obtained with the uncovered

[1] The distance between the monochromator and the diaphragm S_0 was chosen 13,8 m so as to be suitable for future experiments too.

slit. The total intensity coming through the slit can be measured directly with help of the multiplier P** which can be placed into the way of the beam closely behind the filter F_1.

The beam leaving S_0 is made nearly parallel by means of the lens L_1 and is then split into two coherent components by means of the prism P_{ST}. The

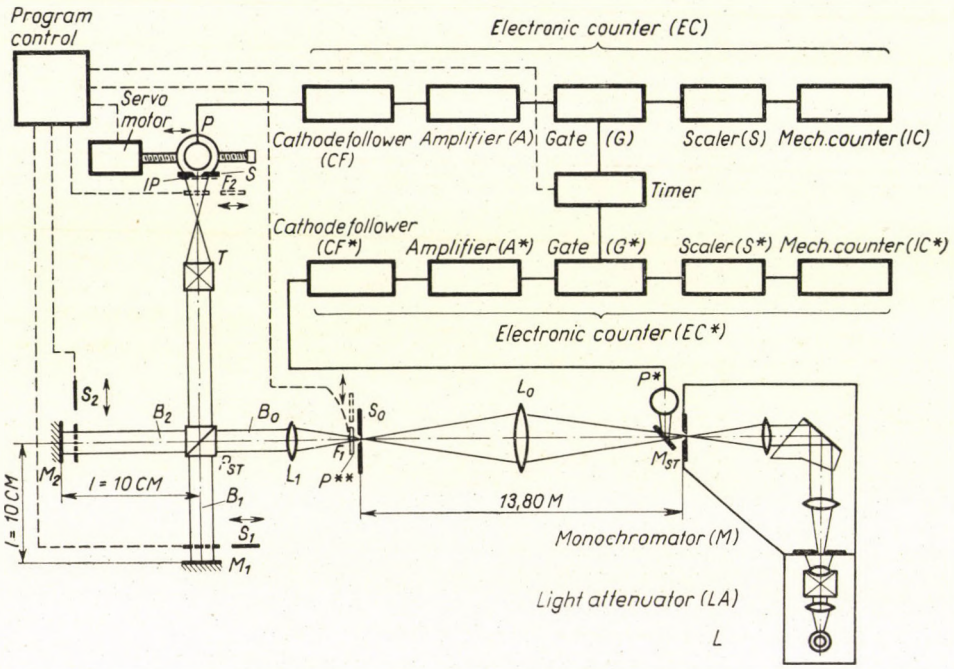


Fig. 2a. A fraction of the light beam (B_0) of the source L reaches the interferometer through the diaphragm S_0, after passing through a light attenuator LA and a monochromator M. Prism P_{ST} splits B_0 into two beams B_1 and B_2 which, after being reflected by mirrors M_1 and M_2 pass through telescope T and produce in the plane of the diaphragm S the interference pattern IP. Multiplier P measures by means of the electronic counting system EC the intensity distribution of the pattern. Inserting shutters S_2 and S_3 the background counts can be measured. Filters F_1 and F_2 serve for decreasing the light intensity inside the interferometer. [(For details see §. 6)

beams are reflected by means of the mirrors M_1 and M_2. The re-united beam is projected through a telescope T on a screen with a narrow vertical slit S on it. The screen on which the interference pattern is obtained is placed before the multiplier in front of the cathode. The interferometer is adjusted so as to give fringes parallel to the slit S. Multiplier and slit are immovably joined to each other. The whole system can be moved by means of a servomotor in a direction perpendicular to the slit so that with help of this arrangement the intensity distribution inside the interference pattern can be measured step by step.

Fig. 2b is the photograph of part of the optical arrangement.

Fig. 3 shows the scheme of the scanning system. The diameter of the image is $D = 6$ mm ; we have used, however, only a square of the image with side lengths $\sim D/\sqrt{2}$. The slit S can be moved from the left to the right from a position marked $-A$ to that marked $+A$. The distance of the centre of the slit from the

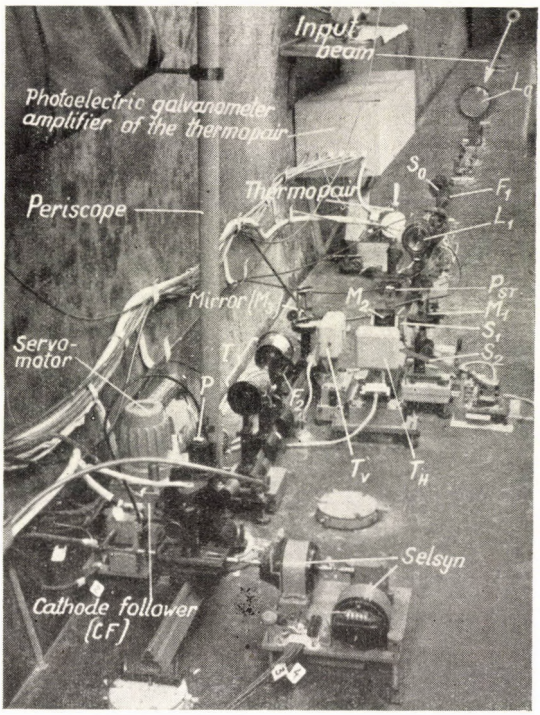


Fig. 2b. Photograph of the interferometer

In the Figure details not represented in the block diagram (Fig. 2*a*) can be seen, such as the Selsyn system for indicating the position x of the multiplier P, the horizontal (T_h) and vertical (T_v) telecontrol of mirrors M_1 and M_2, the periscope etc. Mirror M_3 throws back the re-united beams toward the telescope T, which stands parallel to the incident beam. The notations agree with those of Fig. 2*a*

centre of the image shall be denoted by x ; thus we measured the number of photons $n(x)$ recorded by the multiplier as a function of the displacement x.

The width of the slit could be adjusted, for most of the measurements we chose $\delta = 0{,}2$ mm.

§ 7. So as to compare the interference patterns at high and low intensities the patterns were determined by counting the number of incident photons for various values of the displacement x ; low intensities are obtained when the filter F_1 is placed behind S_0, high intensities are obtained when the filter is removed.

From a purely technical point of view it is found that a multiplier does not work reliably if it is exposed alternately to high and low light intensities; therefore, so as not to overburden the cathode of the multiplier when recording high intensities, we placed a filter F_2 directly before the slit of the multiplier during the periods of observation of high intensity. The filter F_2 reduces the intensity by nearly the same amount as F_1, thus about the same intensity of light falls on the cathode when measuring with either intensity, as the light is either reduced by F_1 *before* the interference has taken place or by F_2 *after*

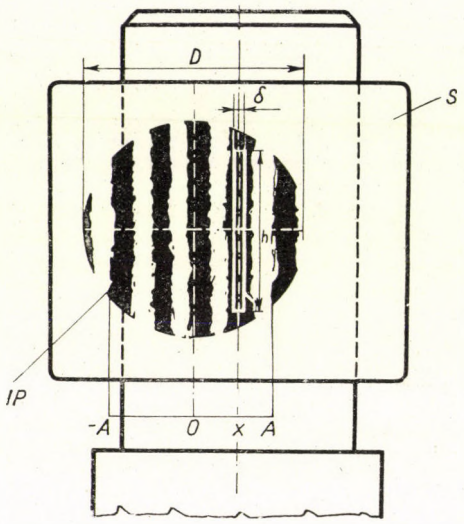


Fig. 3. The interference pattern IP

D denotes the diameter of the pattern. The diaphragm S represented in the Figure is of length *h* and width δ. The scanning of the interference pattern covers the region $x = |A|$

the interference has come about. Physically, however, if F_1 is inserted, the intensity along the arms of the interferometer is small and thus we observe the interference of weak beams, while in the presence of F_2 the interference takes place between strong beams and only the final picture is reduced in intensity.

The patterns obtained when the filter F_1 resp. F_2 is inserted should be very similar according to the theoretical predictions. In Fig. 6 we have reproduced the result of a series of such measurements. There the abscissa represents the displacement in mm, the ordinate gives the number of pulses. The drawn-out curve was obtained with large intensity, the broken line with low intensity inside the interferometer. These curves show, at least in a qualitative manner, that indeed in accordance with the prediction of theory we get similar patterns for low and high intensities.

§ 8. So as to allow a quantitative comparison a number of further steps have to be taken. Firstly, for the sake of comparison of the intensity distributions it is necessary to subtract the zero effect from the individual counts. The zero effect comes about partly by the dark current of the multiplier and partly by the effect of scattered light. So as to measure the zero effect directly, two shutters S_1 and S_2 were placed before the mirrors M_1 and M_2; with the shutters closed the multiplier counted the zero effect only.

The comparison of the distributions obtained for low intensity and high intensity is also rendered difficult since, owing to small imperfectnesses of the optical arrangement, the interference patterns deviate somewhat from the purely sinusoidal form and in particular the positions of the minima cannot be determined unambiguously. As natural characteristic of the pattern might be taken the ratio of intensities in the points of minimum and the points of maximum. However, the measured value of this ratio is rendered uncertain by the comparatively large experimental uncertainty involved in the determination of the minimum intensities.

So as to obtain a more exact comparison between the patterns, we have used the following procedure. We counted the photons for some distance x when both shutters S_1 and S_2 are open and then determined also the number of photons with the shutter S_1 open, S_2, however, closed. With one shutter closed we extinguish the interference pattern and measure what may be called the average intensity. Denote $\nu(x)$ the number of photons in the position x of the slit ; denote $\nu_1(x)$, $\nu_2(x)$ the numbers of photons obtained with shutter S_1 respectively shutter S_2 closed ; finally denote $\nu_0(x)$ the background intensity obtained with both shutters closed.

Apart from the background count the intensity at x, if interference would not take place between the two beams, would be given by

$$\nu_1(x) + \nu_2(x)$$

and thus

$$\nu(x) - [\nu_1(x) + \nu_2(x)]$$

is the change of intensity caused by interference. In the actual arrangement we had in a good approximation

$$\nu_1(x) = \nu_2(x),$$

therefore we confined ourselves to the measurement of $\nu_1(x)$ only. If the background intensity is subtracted from the registered intensities, then the effect of interference is given by

$$\delta\nu(x) = [\nu(x) - \nu_0(x)] - 2[\nu_1(x) - \nu_0(x)] = \nu(x) - 2\nu_1(x) + \nu_0(x),$$

where it is assumed that the bulk of the background is caused by the zero effect of the multiplier and such stray light that is not passing along the arms of the interferometer.

A characteristic quantity for the effect of interference is the so-called relative intensity distribution $i(x)$, i. e. $\delta v(x)$ divided by the average intensity

$$v(x) = 2\left[v_1(x) - v_0(x)\right] \tag{4a}$$

thus

$$i(x) = \frac{\delta v(x)}{\bar{v}(x)} = \frac{v(x) - 2v_1(x) + v_0(x)}{2\left[v_1(x) - v_0(x)\right]} . \tag{4}$$

Denote further by two primes the results of measurements obtained with large intensity, i. e. results obtained without filter F_1 and with filter F_2 in position; further denote by one prime the results obtained for low intensities, i. e. obtained with filter F_1 in position and without filter F_2.

Using this notation, we determined in our experiments for each value of x in order the rates

$$v'(x),\ \ v''(x),\ \ v_1'(x),\ \ v_1''(x),\ \ v_0'(x),\ \ v_0''(x)$$

and built the quantities

$$i'(x) = \frac{v'(x) - 2v_1'(x) + v_0'(x)}{2\left[v_1'(x) - v_0'(x)\right]} , \qquad i''(x) = \frac{v''(x) - 2v_1''(x) + v_0''(x)}{2\left[v_1''(x) - v_0''(x)\right]} .$$

The theoretical expectation is thus

$$i'(x) = i''(x) .$$

In Fig. 6 we have plotted the results of one such series of measurement. $i''(x)$ is given as full curve, $i'(x)$ as a broken curve. It is seen that the agreement between the two curves is rather good.

III. Technical details of the measurements

§ 9. Great stability of the optical arrangement had to be achieved so as to render possible the recording of the intensity distribution of the interference pattern ; a series of measurement took about one hour and thus the stability of the arrangement had to be such that the light intensity remained essentially constant during this time ; it was also necessary to ascertain that no deformations of the optical system should take place, as such deformations would cause shifts or deformation of the interference fringes.

The temperature had to be kept sufficiently steady so as to avoid fringe shifts of say 0,1 of one order. Apart from ensuring constant temperature care had to be taken to avoid mechanical stress which could give rise to slow deformations and thus to a creep of pattern. The necessary thermal and mechanical stability could be ensured by placing the arrangement into a tunnel cut into rock 30 m underground. While the tunnel proved to provide sufficient thermal and mechanical stability, it was found essential not to disturb the apparatus by manipulations of the observer. It was therefore necessary to introduce an automatic system of remote controls so that the various changes of filters, opening and closing of shutters and the moving of the multipliers were performed automatically. After the automatic controls were introduced, it was found that before carrying out measurements the apparatus had to be left undisturbed for two to three days until a thermal and mechanical equilibrium came about which permitted quantitative measurement.

With the help of this automatic device the number of photons $\nu(x)$, $\nu_0(x)$, $\nu_1(x)$ defined in §8 were recorded each for 10 sec at a given value of x, afterwards by means of a servomotor the multiplier was shifted by a predetermined amount and in the new position the corresponding intensities were recorded anew. The position of the multiplier was exactly determined by a Selsyn system and the position of the multiplier and that of the filters as well as the state of the shutters were indicated on the remote control board. The indicators together with the mechanical counters and the lamps of the scaler (S) which were interposed between amplifier (A) and mechanical counters (IC) were mounted on a panel and photographed (Fig. 4) after each counting period. The arrangement was fully automatized and the photographic records of periods of the order of 12 hours, during which several full runs were recorded, were evaluated afterwards. The automatization of the measurement is of advantage, not only for the sake of convenience but it helps also to eliminate any bias introduced by an observer; besides, the time required for recording one run is reduced to its minimum and this in turn decreases the danger of the interference pattern shifting.

As already mentioned in §7 multiplier P* recorded continuously the full ingoing intensity by means of an electrical counter EC*. The intensity thus recorded proved on the whole to be steady. The few records for which the intensity showed deviations from the normal value were altogether discarded.

So as to be able to check whether the interference pattern remained in position, the recording multiplier could be removed from its position by remote control and a periscope could be introduced in its place. Through the periscope the pattern could be either visually observed or photographed ; in Fig. 6a we give a sample of such a photograph. It was essential to keep the fringes parallel to the slit of the multiplier ; if the fringes observed through the periscope showed some tilt, the mirrors could be adjusted by remote control until the system of fringes was brought back to normal. Such re-adjustments had to

be carried out occasionally as deformations taking place through several hours could not be avoided inspite of all precautions.

The multipliers P, P* and P** were fed by a supply unit of high stability [17]. In order to control the stability of the arrangement we carried out occasion-

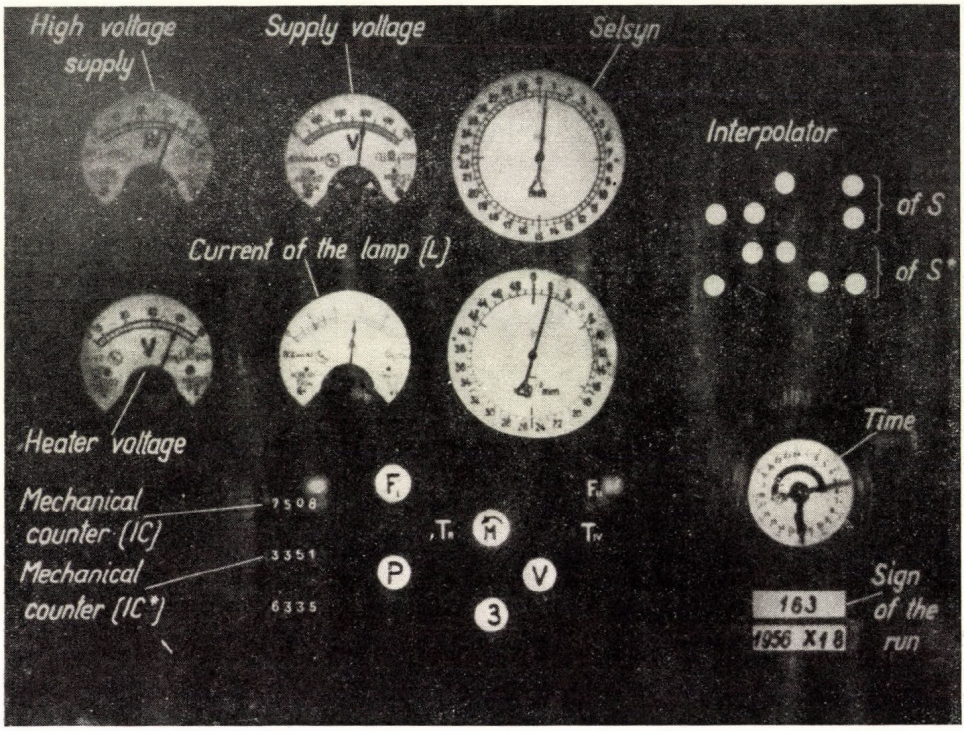


Fig. 4. Photograph of the recording panel taken by the automatic system

ally series of measurements when $v(x)$ was measured twice in succession for every value of x. The diagram in Fig. 5 shows part of the result of such a controlling measurement. The difference between the two corresponding $v(x)$ values thus obtained was found to be inside the statistical error ; thus the checking proved the arrangement to be stable.

The recording panel is shown in Fig. 4.

§ 10. As the light intensities recorded were rather small, special precautions had to be taken so as to reduce the background rate of counts. The light was recorded by means of RCA 1P21 electron multipliers ; the amplifier was constructed so as to record the individual electron avalanches caused by photoelectrons emitted from the input cathode. The efficiency of the photocathode was found by NÁRAY and TÓTH [15] to be

$$\eta = 0{,}02\,.$$

The efficiency was mesaured in the following way. The total energy of a suitable beam was measured by means of a calibrated thermocouple.[1] The rate of photons in a beam of known energy can be supposed to be

$$n = W/h\nu ,$$

where W is the flow of energy as determined by the thermocouple, $h\nu$ the energy

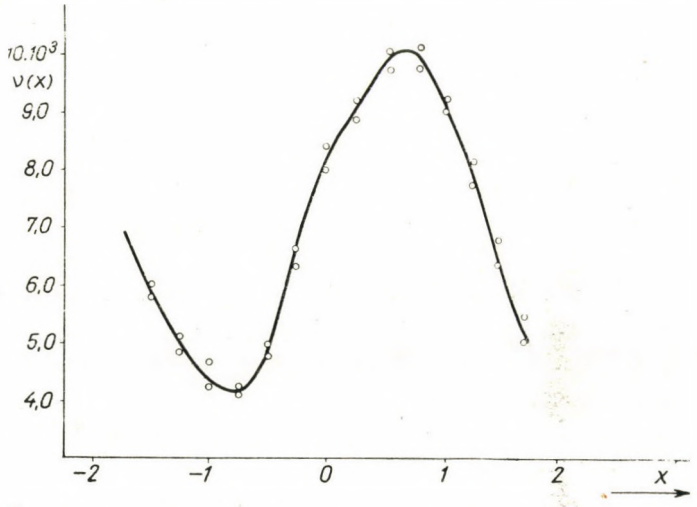


Fig. 5. Checking of the reproducibility of the measurment. Each measurement of the intensity distribution of a given interference pattern was immediately repeated. Accordingly, to each x value two measured points correspond which, as can be seen, agree within the statistical error

of one photon. It caused some difficulty that the smallest energy which could still be measured satisfactorily by the thermocouple contained still too many photons to be counted easily. Thus a beam, the energy of which could be determined directly, was passed through a grey filter, and the attenuation factor χ of the filter was measured in the region of higher intensities. It was found $\chi = 10^{-4}$, thus the attenuated beam contained

$$n' = 10^{-4}\, W/h\nu$$

photons per sec. Denoting by μ the rate of signals produced by the attenuated beam when falling on the cathode of the multiplier, we have

$$\eta = \frac{\mu}{n'} ,$$

[1] Our thanks are due to Deutsches Amt für Mass und Gewicht for carrying out the absolute calibration.

where η is the probability for one photon to produce a signal. The above method yielded the value $\eta = 1/50$.

§ 11. In the following we shall consider orders of magnitude of intensities we have to deal with in our experiments. For the sake of illustration we shall use the data obtained by an actual run (run No 84a, see Table II). The intensity of the light falling on the input of the arrangement was

$$N = 2 \cdot 10^{10} \text{ photons/sec.}$$

As explained in §7, the light beam had to pass through a filter either immediately after entering the arrangement or just before falling on the cathode of the multiplier. Either of the filters reduced the intensity by a factor $\sim 10^4$, thus the effective intensity, in either case, amounted to

$$N = 2 \cdot 10^6 \text{ photons/sec.}$$

So as to obtain the number of signals to be expected, we have to consider the following :

(1) Only a fraction $\eta = 1/50$ of the photons falling on the cathode of the multiplier are recorded,

(2) the slit S of the multiplier collected only about 1/30-th of the light distributed over the whole interference pattern (see Fig. 3),

(3) the Michelson interferometer, owing to its construction, throws only 50% of the light into the objective, the rest is returned toward the input,

(4) about 50 per cent of the light is lost by the imperfectness of the mirrors and the reflections on glass surfaces.

Taking into consideration (1)—(4) the observed rate of signals is expected to be

$$\mu = \frac{N}{50 \cdot 30 \cdot 2 \cdot 2} \approx 330/\text{sec.}$$

The actual value of the average intensity when subtracting the background was

$$\sim 300/\text{sec,}$$

in good agreement with the estimated value. (We note that if the average would be calculated from the values of $\nu_1(x)$ of Fig. 6 too high a value would result as Fig. 6 does not give the complete curve, i. e. the fall to zero of $\nu_1(x)$ at both ends of the actual pattern is not drawn in).

§ 12. The rate of dark current pulses in the RCA 1P21 is, without particular precautions and at room temperature, of the order of 10^5/sec. Such a background rate would prevent altogether the observation of the intensities discussed in

§11. So as to be able to record rates of the order of several hundred pulses per second, it was necessary to reduce considerably the rate of dark-current pulses of the recording multiplier. The dark current can be considerably reduced by cooling the cathode of the multiplier. However, cooling reduces the efficiency of the multiplier [12], besides, the thermal disturbances which the cooling arrangement might cause would greatly upset the optical arrangement and might prevent a stable interference pattern from being obtained.

For these reasons we used the electron multipliers at room temperature. The dark current was reduced by methods described in detail elsewhere [13], [18], [16]. The reduction is obtained by the following measures : by means of electric and magnetic defocusing the greater part of the cathode was made inefficient, the part of the cathode covered by the slit not being affected. Thus without reducing the efficiency of the useful part of the cathode, the unused part of the cathode was made ineffective and thus prevented from contributing to the dark current. Further the dark current was reduced by applying a suitable potential to the envelope of the multiplier. By the application of such a potential the stability of the multiplier is also greatly improved [14]. The reduced dark current amounted to only about 200 pulses per sec and did thus not seriously handicap the recording of the actual interference pattern.

IV. Results of measurements

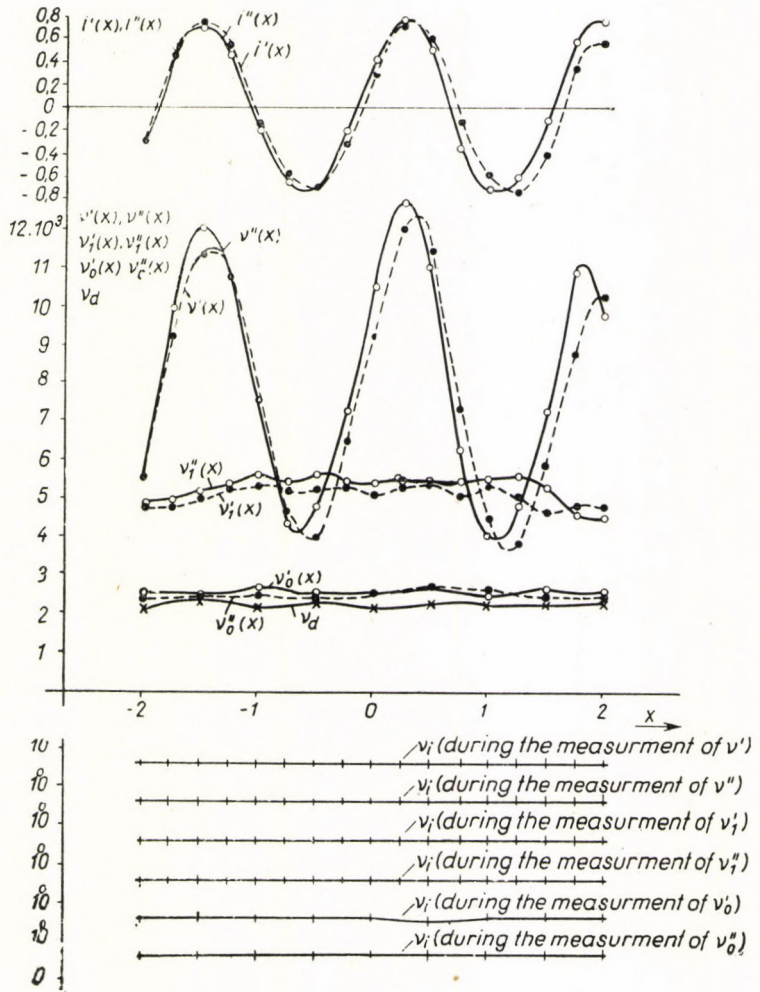
§ 13. The following series of measurements, A, B, C were carried out with the interferometer with arm length 10 cm. In Table I the relevant data of the runs are collected.

Table I

Series	Input intensity in photons/sec		Number of runs per series
	Small intensity	Large intensity	
A	$(1{,}6—2{,}2) \cdot 10^6$	$(1{,}75—2{,}4) \cdot 10^{10}$	15
B	$5{,}8 \cdot 10^5$	$6{,}4 \cdot 10^9$	2
C	$(1{,}0—1{,}2) \cdot 10^5$	$(1{,}1—1{,}3) \cdot 10^9$	2

The results of a typical run each of the measurement series A, B and C and the correspondung photographs taken from the interference pattern investigated are shown in Figs. 6, 6a, 7, 7a and 8, 8a.

In evaluating the series we tried to ascertain, whether or not the data compel us to the conclusion that the interference pattern at low intensities differ from those at high intensities ; it can be seen easily that no such difference is indicated by the results. Furthermore, we tried to ascertain how big a difference between



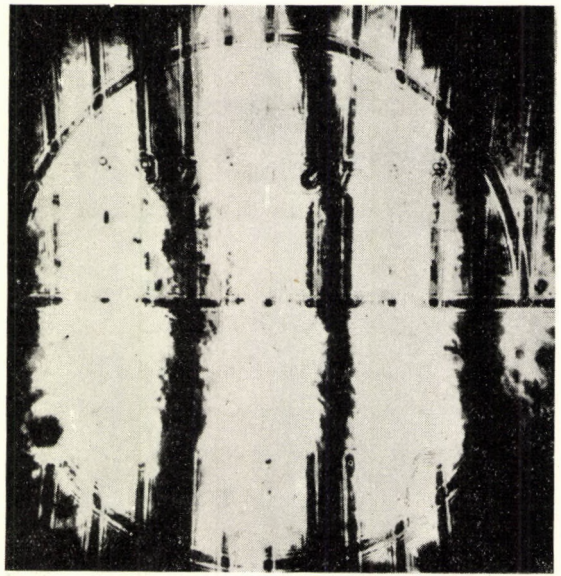


Fig. 6a. The interference pattern obtained in the run 84/a. The photograph was taken through the periscope placed before multiplier P after removing filters F_1 and F_2, with a time of exposure of 1 minute

Fig. 6. Results of the run 84/a.
The values of intensities were:
low intensity = $2 \cdot 10^6$ photons/sec,
high intensity = $2{,}2 \cdot 10^{10}$ photons/sec

low and high intensity patterns might still be compatible with the results of measurements. The latter analysis could only be carried out for series A. Series B and C having been carried out with intensities smaller than that of series A, posses larger relative errors and render thus suitable material for qualitative conclusions only.

§ 14. So as to determine whether the interference pattern depends on light intensity we compared, as already mentioned, the distributions of relative light intensities at small and large total intensities. The curves $i'(x)$ and $i''(x)$ were found to be somewhat shifted relative to each other. The reason for this shift was a certain amount of imperfectness in the optical adjustment. So as to compare $i'(x)$ and $i''(x)$ point by point we employed the following two methods :

α) we worked out the integrals

$$\xi' = \int_{-A_1}^{A_1} i'^2(x)\,dx \quad \text{and} \quad \xi'' = \int_{-A_1}^{A_1} i''^2(x)\,dx\,. \tag{12a, b}$$

We should expect $\xi'' = \xi'$ if the patterns are identical, the relative deviation between the values of integrals, e. g. the quantity

$$(\xi'' - \xi')/\xi''$$

giving a measure of the difference between the patterns. We have evaluated the latter quantity for each run separately and the data thus obtained are collected in Table II.

β) An alternative method can be employed which tries to take into account the phase shift between the patterns $i'(x)$ and $i''(x)$. For this purpose we worked out the integral

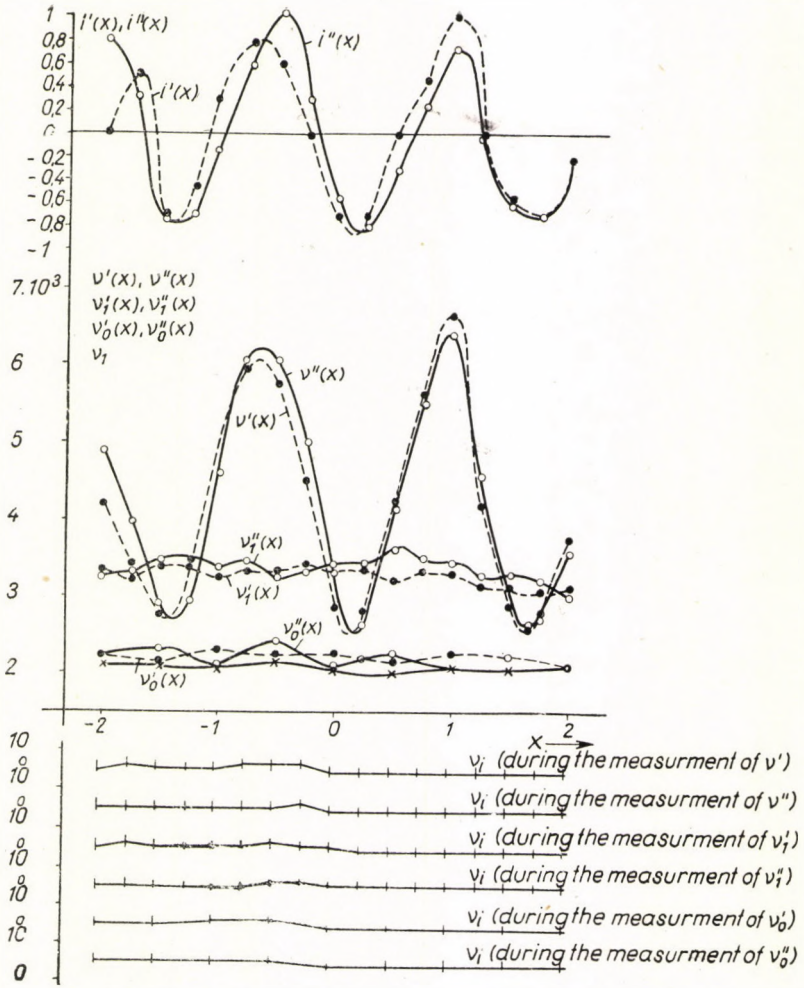
$$F(\alpha) = \int_{-A_1}^{A_1} i''(x)\, i'(x - \alpha)\,dx$$

for various values of α and determined the value for which the above integral reaches its maximum ; the latter value $\alpha = \sigma_0$ can be regarded as the phase shift caused by the optics of the arrangement. If the reduced intensity distributions $i'(x)$ and $i''(x)$ are identical apart from the shift a_0 we can suppose

$$i''(x) = i'(x - \sigma_0)$$

to hold in a good approximation. Thus with integral $\xi'' = \int_{-A_1}^{A_1} i''^2(x)\,dx$ we may expect

$$F(\ _0) = \xi''.$$



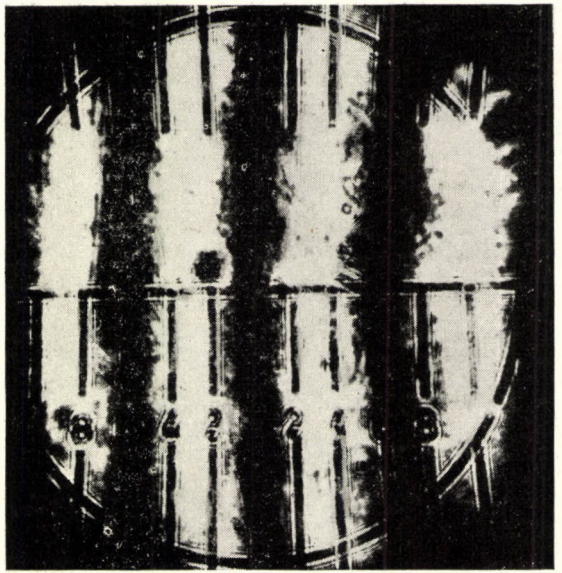


Fig. 7a. The interference pattern of the run 104/b.

The photograph was taken under the same conditions as that of Fig. 6a, the time of exposure being here about 3 minutes

Fig. 7. Results of the run 104/b.

The values of intensities were:
low intensity = $5{,}8 \cdot 10^5$ photons/sec,
high intensity = $6{,}3 \cdot 10^9$ photons/sec

Taking the actually measured values we found the above relation not to be fulfilled exactly; we can take as the measure of this deviation the quantity $\vartheta = 1 - \frac{F(\alpha_0)}{\xi''}$.

When applying either of the methods described above, we evaluated the integrals with help of the Newton-Cotes rules and made use of the actually measured points only and not of some interpolated curves.

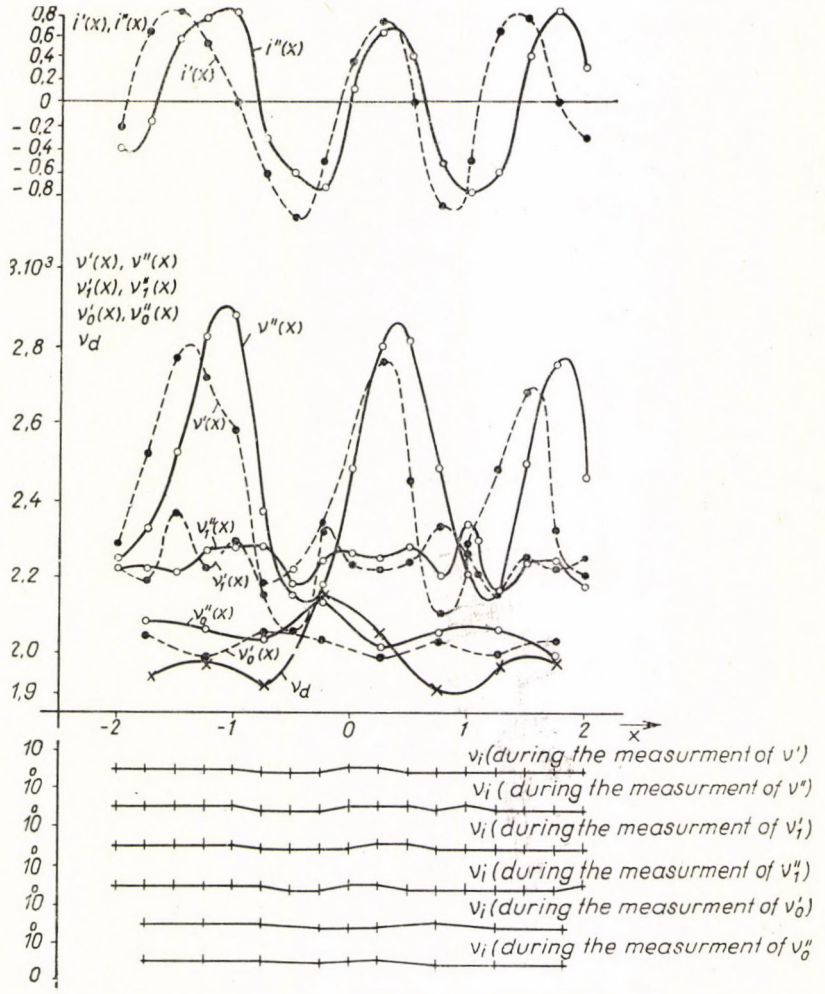
Table II

Series	No of run	ξ'	ξ''	$\frac{\xi''-\xi'}{\xi''}$
A	83/a	0,8081	0,7768	—0,04029
	84/a	0,9066	0,8898	—0,01889
	84/b	0,9376	1,0011	0,06338
	85/a	0,8720	0,9028	0,03412
	85/b	0,7564	0,7194	—0,05143
	86/a	0,7997	0,8038	0,005039
	87/a	0,7544	0,8876	0,1501
	87/b	0,8717	0,9382	0,07088
	88/a	0,7547	0,7239	—0,04255
	89/a	0,8215	0,7866	—0,04437
	89/b	0,8458	0,9073	0,06778
	90/a	0,8506	0,9804	0,1323
	100/a	0,6411	0,7845	0,1828
	101/a	0,7525	1,0274	0,2676
	101/b	1,0268	0,8792	—0,1679
B	104/a	1,1107	1,4253	0,2207
	104/b	1,2746	1,3375	0,04705
C	109/a	2,3193	1,7377	—0,3341
	109/b	1,1660	1,4639	0,2035

All runs were evaluated except those few, where the record was spoilt in the course of development.

Evaluating the measuring results according to the method 1) the values listed in Table II are obtained. The symbols a and b at the numbers of the runs stand for the scanning of the interference pattern from right to left and from left to right, respectively.

Calculating the average values and the error of ξ', ξ'' and $\frac{\xi''-\xi'}{\xi''}$ of series A, we get :



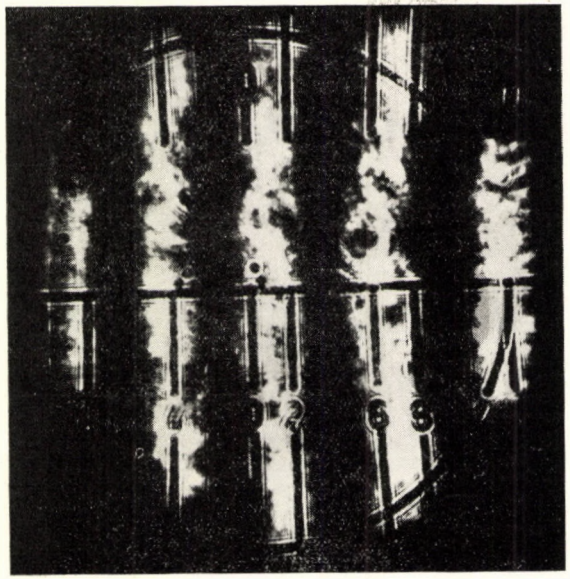


Fig. 8a. The interference patterns of the run 109/b. The photograph was taken under the same conditions as that of Fig. 6a, the time of exposure being here about 10 minutes

Fig. 8. Results of the run 109/b.
The values of intensities were:
low intensity = $1{,}3 \cdot 10^5$ photons/sec,
high intensity = $1{,}4 \cdot 10^9$ photons/sec

As the last column of Table III shows there is no appreciable deviation between the values of ξ'' and ξ'.

Table III

Series	$\overline{\xi'}$	$\overline{\xi''}$	$\left(\overline{\frac{\xi''-\xi'}{\xi''}}\right)$
A	0,884 ± 0,043	0,929 ± 0,049	0,041 ± 0,029

Evaluation was carried out as well according to method 2). The results thus obtained are listed in Table IV.

Table IV

Series	No of run	ϑ	α_0
A	83/a	0,0131	—0,15
	84/a	0,0012	—0,25
	84/b	0,1032	0,35
	85/a	0,0401	0,2
	85/b	—0,0501	—0,5
	86/a	0,0618	0,3
	87/a	0,0988	0,05
	87/b	0,0645	0,3
	88/a	—0,0359	—0,3
	89/a	0,0028	—0,3
	89/b	0,0633	0,35
	90/a	0,1654	0,4
	100/a	0,1404	0,25
	101/a	0,1674	0,4
	101/b	—0,0236	0,2
B	104/a	0,1945	—0,1
	104/b	0,1402	0,4
C	109/a	0,5205	0,7
	109/b	0,3170	1,1

Table V shows the average value and the error of ϑ and α_0.

Table V

Series	$\bar{\vartheta}$	$\bar{\alpha}_0$
A	0,0538 ± 0,0185	0,087 ± 0,078

The values obtained by the second method lead thus to the same result as that indicated by the evaluation of the data using the first method, i. e. there is no systematic deviation either between the distribution or the shifting of the relative intensities in case of high and low ingoing intensities.

The experimental errors involved in the measurements are of a rather complex nature and therefore it is difficult to assess how great a systematic difference between the patterns at low and high intensities would still be compatible with the measured results. *It seems*, however, *reasonable to conclude that the measurements do not indicate any such systematical deviation; a deviation exceeding 5—10% would have been noticed in our measurements.*

We express our thanks to Dr. F. SZALKAY, to Dr. I. GYIMOTHY and to Dr. K. BERNOLÁK for their valuable advice. Thanks are due to J. KMETYÓ and K. TITSCHKA for their valuable help in building the equipment as well as to the workers of our workshop for careful execution of the apparatus and to J. FÜRJES, MÁRIA TASSALY and ÁGNES FODOR for excellent measuring work.

REFERENCES

1. Á. ÁDÁM, L. JÁNOSSY and P. VARGA, Acta Phys. Hung., **4**, 301, 1955.
2. M. BORN, Optik, Springer Verlag, Berlin, 1933, p. 465.
3. G. BRANNEN and H. S. FERGUSON, Nature, **4531**, 481, 1956.
4. A. J. DEMPSTER and H. F. BATHO, Phys. Rev., **30**, 644, 1927.
5. P. A. M. DIRAC, Principles of Quantum Mechanics, Oxford, 1955, p. 7.
6. L. JÁNOSSY, Acta Phys. Hung., **1**, 423, 1952.
7. L. JÁNOSSY and ZS. NÁRAY, Acta Phys. Hung., **5**, 133, 1955.
8. L. JÁNOSSY and ZS. NÁRAY, Hungarian Journal of Physics, in press.
9. L. JÁNOSSY, Nuovo Cimento, **6**, 111, 1957.
10. P. JORDAN, Anschauliche Quantentheorie, Springer Verlag, Berlin, 1936, p. 14.
11. G. LUMMER and N. GEHRKE, Verh. Deutsch. Phys. Ges., **4**, 37, 1902.
12. ZS. NÁRAY, Ann. d. Physik, in press.
13. ZS. NÁRAY, Acta Phys. Hung., **5**, 159, 1955.
14. ZS. NÁRAY, J. Sci. Instr. **33**, 476, 1956.
15. ZS. NÁRAY and M. TÓTH, Hungarian Journal of Physics, **5**, 7, 1957.
16. ZS. NÁRAY and P. VARGA, British Journ. of Appl. Phys., **8**, 377, 1957.
17. ZS. NÁRAY and K. ZSDÁNSZKY, Журнал «Приборы и техника эксперимента» 108, 1956.
18. ZS. NÁRAY, Acta Phys. Hung., **4**, 255, 1955.
19. E. SCHRÖDINGER, Rencontres Internationales de Genève, 1952.
20. G. I. TAYLOR, Proc. Camb. Phil. Soc., **15**, 114, 1909.

ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВЕСЬМА МАЛЫХ ИНТЕНСИВНОСТЯХ СВЕТА

Л. ЯНОШИ и Ж. НАРАИ

Р е з ю м е

Нами было определено распределение интенсивности света, методом счета фотонов при помощи ФЭУ, на интерференционном спектре, полученном интерферометром Майкельсона. Результаты показали, что при интерференции в случае весьма малых интенсивностей света, распределение интенсивностей (интерференционный спектр) оказывается таким же как в случае больших световых потоков.

В интерферометр в случае малых интенсивностей попадает световый поток 10^6 фотонов в сек., то-есть в интерферометре одновременно находится, в среднем, меньше одного фотона.

ON THE DIAMAGNETISM OF THE THOMAS-FERMI ION

By

T. TIETZ

LÓDZ UNIVERSITY, DEPARTMENT OF THEORETICAL PHYSICS, LÓDZ, POLAND

(Presented by P. Gombás. — Received 30. IV. 1957)

In this paper the author derives a simple and accurate approximate formula for free positive ions. The accuracy of this formula is proved by comparison of the values calculated from it with the exact numerical values of Fermi. As a further example of the accuracy of this formula the diamagnetic susceptibility of the Thomas-Fermi ion is calculated as a function of the atomic number and valency of the ion. The experimental results for the susceptibilities of alkali and alkali earth metal ions are in good agreement with the theory.

SOMMERFELD [1] and later the author of this paper [2] proposed a finite form for the solution of the differential equation of the Thomas-Fermi atom and ion. Some of the physical quantities thus calculated agree well with the experimental data, but in other cases the above-mentioned approximate solutions of the Thomas-Fermi equation for the ion are too complicated to allow calculation in analytical form. At present no approximate solution of the Thomas-Fermi ion is known from the physical literature which would allow solution in analytical form of all problems appearing in the statistical theory of the atom.

This paper aims at giving such a simple and accurate approximation of the Thomas-Fermi ion.

The simplicity of the approximate solution is very important for practical purposes if one does not want to use the numerical method. However, when evaluating e. g. diamagnetic susceptibilities by using the Sommerfeld's approximate solution for the Thomas-Fermi ion one finds, that — as is well known — one term was unfortunately omitted and the other term not integrated accurately enough [3]. HIRONE [4] has shown that using the approximate Sommerfeld's solution for ions one can calculate the diamagnetic susceptibilites only numerically. Also many other problems occurring in the statistical theory of the atom cannot be calculated analytically with the approximate Sommerfeld's solution for ions. As will be shown our approximate solution for the Thomas-Fermi ion is simpler and more accurate than the Sommerfeld's approximate solution.

I. The approximate solution for a positive ion

As may be known the author [5] of this paper has derived an approximate solution for a free neutral atom. This solution has the form

$$y_0(x) = \frac{1}{(1 + a\,x)^2} \quad \text{with} \quad \frac{1}{a} = 1{,}7566\,. \tag{1}$$

The above approximate solution satisfies the linear differential equation of second order ; as is shown in [6] it is more accurate than the Sommerfeld's approximate solution for a free neutral atom.

Taking into consideration, that our approximate solution (1) for a free neutral atom fulfils the linear differential equation of second order, we find for the other independent solution with the known method using (1)

$$y_1(x) = (1 + ax)^3. \tag{2}$$

The exact solution y of the Thomas-Fermi equation

$$y'' = \left(\frac{y}{x}\right)^{1/2} y \tag{3}$$

for a $(Z-N)$-fold ionized atom must fulfil — as is known — the following boundary conditions (Z atomic number and N number of electrons in the ion)

$$y(0) = 1\,; \quad y(x_0) = 0\,; \quad x_0 y'(x_0) = -\frac{Z-N}{Z}\,. \tag{4}$$

Thus in our case, taking into consideration (1) and (2) it is easy to fulfil the second boundary condition of (4), we have namely,

$$y_a(x) = \frac{1}{(1+a\,x_0)^2}\left[1 - \left(\frac{1+a\,x}{1+a\,x_0}\right)^5\right]. \tag{5}$$

The last formula gives us an approximate solution for a positive ion, since x_0 — as is known [9] — is for $Z>10$ greater than 10, thus the first boundary condition is practically fulfilled. The last boundary condition of (4) gives in our case :

$$\frac{Z-N}{Z} = \frac{5\,a\,x_0}{(1+a\,x_0)^3}\,. \tag{6}$$

This equation has the following solution for x_0 :

$$\begin{aligned} x_0 &= -\frac{1}{a} + \frac{2}{a}\sqrt{\frac{5Z}{3(Z-N)}}\,\cdot\cos\frac{\pi-\delta}{3}\,, \\ \cos\delta &= \frac{3}{2}\sqrt{\frac{3(Z-N)}{5Z}}\;; \quad 0 \le \delta \le \frac{\pi}{2}\,. \end{aligned} \tag{7}$$

We compare first the values obtained in our case for x_0 when $Z-N=1$ with the exact numerical values for x_0 given by Fermi.

Table I

Comparison of the $x_0$values with the exact numerical $x_0$values of Fermi

Z atomic number	92	80	74	67	58	53
x_0 according to Fermi	34,1	31,7	30,6	29,2	27,2	26,1
x_0 from our equation	35,01	32,46	31,12	29,48	27,24	25,92
Z atomic number	47	42	31	19	10	
x_0 according to Fermi	24,5	23,2	19,9	15,4	10,8	
x_0 from our equation	24,25	22,77	19,18	14,41	9,67	

From Table I we see, that our x_0 values, for Z not very small, agree well with the exact x_0 values of Fermi. Our values for x_0 are not worse than the Sommerfeld's values for x_0.

II. Diamagnetism of the Thomas-Fermi ion

In this part we calculate the diamagnetic susceptibilities of some of the ions by using our approximate solution (5) for free positive ions, as an accurate calculation of the diamagnetic susceptibility is very important. The final results of the calculation show, as will be seen below, better agreement between the observed values and those calculated than the values given by SOMMERFELD [7] and HIRONE [8].

According to the well-known formula of Langevin and Pauli, the molar diamagnetic susceptibility χ is given by

$$\chi = -\frac{e^2 L}{6 m c^2} \overline{r^2} \,, \tag{8}$$

where $\overline{r^2}$ is the mean square distance between electrons and nucleus of the ion and L the Loschmidt number. For the mean square distance $\overline{r^2}$ we have—as is known [10] —

$$\overline{r^2} = D \int_0^{x_0} x^3 y'' \, dx = D \left[-\frac{x_0 (Z-N)}{Z} + 6 \int_0^{x_0} x y \, dx \right],$$

where

$$D = 4\pi \left(\frac{Z e}{\mu} \right)^{3/2} \mu^5 C \,; \quad C = \frac{8\pi}{3 h^3} (2 m e)^{2/3} \,, \tag{9}$$

a_0 = radius of hydrogen atom and $\mu = a_0 \left(\frac{9\pi^2}{128 Z} \right)^{1/3}$,

A simple calculation gives in our case with help of formula (5) for the mean square $\overline{r^2}$ the following formula

$$\overline{r^2} = D\left[-\frac{Z-N}{Z}\,x_0^2 + \frac{6}{a^2}\left\{\lg_e(1+a\,x_0) + \frac{5}{4(1+a\,x_0)} - \frac{1}{20(1+a\,x_0)^5} - \frac{6}{5}\right\}\right]. \tag{10}$$

In the last formula the constant a is given by (1) and x_0 by (6). From (8), (9) and (7) we can calculate the molar diamagnetic susceptibility χ. The results are given in Table II.

Table II

Comparison of the molar diamagnetic susceptibility in units of 10^{-6} cm^3 (absolute values)

Z atomic number	Ion	Our results	Sommerfeld	Hirone	Thomas—Umeda	Exp. data by Ikenmeyer	Exp. data by Pascal	Exp. data by Kido
11	Na^+	10,04	12	10	7,83	10,4	9,2	7,6
19	K^+	17,18	26	18	14,04	16,0	18,5	13,6
37	Rb^+	30,71	46	32	25,53	31,3	27,2	27,2
55	Cs^+	41,69	61	43	34,92	45,75	41,0	41,0
12	Mg^{++}	5,78	—	5,8	5,24	4,5	10,01	4,3
20	Ca^{++}	11,09	18	11	10,26	11,0	15,0	6,5
38	Sr^{++}	21,70	32	23	20,27	25,4	24,5	15,6
56	Ba^{++}	30,65	46	32,5	28,79	39,9	38,0	23,6
13	Al^{+++}	4,05	—	—	3,81	—	—	—
21	Sc^{+++}	8,27	—	—	7,99	—	—	—
39	Y^{+++}	16,72	—	—	16,82	—	—	—
57	La^{+++}	24,96	—	—	24,62	—	—	—
14	Si^{++++}	3,03	—	—	2,92	—	—	—
22	Ti^{++++}	6,51	—	—	6,45	—	—	—
40	Zr^{++++}	14,12	—	—	14,33	—	—	—
58	Ce^{++++}	21,10	—	—	21,52	—	—	—

For the sake of comparison the Sommerfeld's and Hirone's values and the data calculated numerically for the Thomas-Fermi-Dirac model by THOMAS and UMEDA [11] are given in Table II. Table II contains also the experimental data of the diamagnetic susceptibility. As is quite obvious from Table II the agreement between theory and experiment is very satisfactory.

III. Concluding remarks

Table I and II show that our formula for free positive ions is sufficiently accurate and simple in order to replace the long and tiresome numerical calculation which appears in the statistical theory of the atom.

The example given in the last paragraph was meant as an illustration, many more could easily be given [12].

In conclusion the author wishes to express his hearty thanks to Prof. J. F. WISNIEWSKI for his interest in this paper.

REFERENCES

1. A SOMMERFELD, Zs. f. Phys., **78**, 283, 1932.
2. T. TIETZ, Il Nuovo Cimento, **1**, 968, 1955; J. Chem. Phys., 1957 (in press).
3. H. JENSEN, Zs. f. Phys., **101**, 156, 1935.
4. T. HIRONE, Sci. Rep. Tohoku. Univ., **25**, 264, 1935.
5. T. TIETZ, J. Chem. Phys., **22**, 2094, 1955; Ann. d. Phys., **15**, 186, 1955.
6. T. TIETZ, Il Nuovo Cimento, **1**, 955, 1955.
7. See reference 1.
8. See reference 4.
9. P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer Verlag, Wien, 1949.
10. See reference 9.
11. K. IKENMEYER, Ann. d. Phys., **1**, 159, 1929.
    W. R. ANGUS, Proc. Roy. Soc., **136**, 569, 1932.
    K. KIDO, Sci. Rep. Tohoku. Univ., **22**, 835, 1933.
    L. H. THOMAS and K. UMEDA, J. Chem. Phys., **24**, 1113, 1955.
12. M. MAJEWSKI and T. TIETZ, J. Chem. Phys., 1957 (in press).

О ДИАМАГНЕТИЗМЕ ИОНА ТОМАСА-ФЕРМИ

Т. ТИТЦ

Резюме

Автор в данной статье дает простую и хорошо апроксимирующую формулу для свободных положительных ионов. Расчеты, произведенные на основе этой формулы подтверждают её точность в сравнении с точными численными значениями по Ферми. В качестве примера также вычисляется диамагнитная восприимчивость иона Томаса-Ферми, как функция атомного номера и валентности иона. Полученные экспериментальные результаты для восприимчивости щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо согласуются с теорией.

ON THE FERMI ZERO-POINT KINETIC ENERGY OF PARTICLES WITH SPIN ½

By

P. SZÉPFALUSY

PHYSICAL INSTITUTE, UNIVERSITY FOR TECHNICAL SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 2. V. 1957)

In the calculation of the Fermi zero-point kinetic energy of systems consisting of particles with spin ½ the sum of the kinetic energies of the particles is approximated by integration in the phase space. The purpose of the present paper is to develop a procedure by which this approximation can be avoided, i. e. by which the summation can be carried out exactly by making certain assumptions, thus yielding a more accurate expression for the zero-point kinetic energy.

1. Introduction

In the case of a large number of particles the energy of a system consisting of particles with spin 1/2 can be calculated by the statistical method based on the Fermi-Dirac statistics. Investigating the relation between the Thomas-Fermi statistical method and the wave-mechanical Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) method MARCH and PLASKETT [1] have shown that the statistical method involves two essential approximations as compared with the exact wave-mechanical calculation. On the one hand the statistical method is based on the results of the WKB method and on the other it approximates the summation over the quantum states by integration. To correct the latter error MARCH and PLASKETT employ the Euler-Maclarin formula, with the aid of which the summation can be evaluated more accurately. In this paper we present a method by which the summation over the quantum states in the calculation of the Fermi zero-point kinetic energy can be carried out exactly, by making certain assumptions.

The paper is divided into the following sections : first the one-dimensional problem is treated (section 2) followed by the calculation of the so-called radial kinetic energy, the calculation being carried through for a model in which the particles are grouped according to their orbital quantum numbers ; this is essentially also a one-dimensional problem (section 3). Finally the three-dimensional case is treated (section 4).

2. The one-dimensional case

Let us consider n fermions the spatial distribution of which in the ground state is given by the density $\varrho(x)$. According to the Fermi-Dirac statistics a cell of magnitude h of the phase space can accommodate at most two particles, the

spin states of which are different. This means that if $P(x)$ denotes the maximum value of momentum :

$$P(x) = \frac{h}{4} \varrho(x) . \tag{1}$$

This relation does not distinguish between systems involving an even or odd number of particles. The following consideration, however, will show the necessity for such distinction : The number of the phase cells i. e. quantum states occupied by the particles is, considering that these cells are saturated by two particles

$$g = \frac{n+q}{2} ,$$

where $q = 0$ if n is even and $q = 1$ if n is odd. From this follows*

$$\frac{2}{h} \int P \, d x = g .$$

However

$$\int \varrho \, d x = n ,$$

thus, if n is odd, relation (1) is to be generalized in the following manner

$$P(x) = \frac{h}{2} \frac{g}{n} \varrho(x) . \tag{2}$$

The kinetic energy of a particle in the i-th quantum state is

$$u_i = \frac{1}{2m} p_i^2 , \tag{3}$$

where p_i is the absolute value of momentum of that particle. The mean kinetic energy of the particles is

$$u_m = \frac{1}{n} \left[2 \sum_{i=1}^{g} u_i - q \, n_g \right] , \tag{4}$$

with which the zero-point kinetic energy density of the system becomes

$$U_D = \varrho \, u_m . \tag{5}$$

* If the limits of integration are not indicated the integrals are always to be extended over the whole region for which the integrand is defined.

Let the maximum momentum of the particles occupying the i-th quantum state and the quantum states of energy lower than that of the i-th be denoted by P_i (obviously $P_g = P$). Denoting the density of these particles by ϱ_i we have, similarly to (1) or rather (2)

$$P_i(x) = \frac{h}{4} \varrho_i(x),$$

where

$$\int \varrho_i \, dx = i .$$

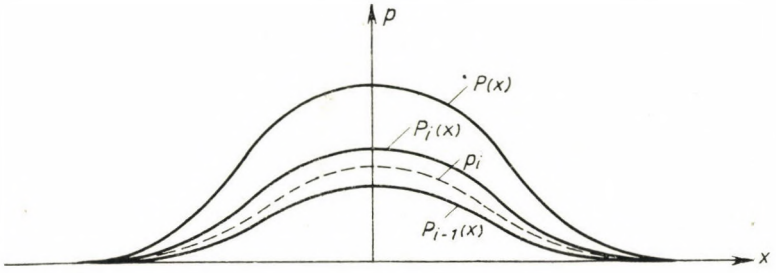


Fig. 1. Distribution of phase cells when the density tends to zero at infinity

The momentum p_i is of a value intermediate between P_{i-1} and P_i :

$$P_{i-1} \leqq p_i \leqq P_i .$$

In Figs. 1 and 2 (free-hand drawings) we represent the two respective cases when the density tends to zero at infinity and when it becomes zero already in the finite. The case shown in Fig. 2 may take place if the density is determined e. g. on the basis of the Thomas-Fermi relation :

$$\varrho(x) = \frac{4}{h} \left[2 m (V_0 - V(x))\right]^{1/2},$$

where $V(x)$ is the potential and V_0 is the Lagrangian multiplicator. Fig. 2*b* shows the density distribution in the special case if $V(x)$ is a square-well potential.

The density calculated by the wave-mechanical method or on the basis of a statistical relation generalized to contain some inhomogeneity correction always tends to zero at infinity, apart from extreme cases (e. g. a potential well with perfectly rigid walls).

The distribution shown in Figs. 1 and 2 of the phase cells can be verified most easily by imagining the number of particles of the system to decrease gradually from n to 0.

In the first approximation we may assume, that, especially in the cases shown in Figs. 1 and 2*b*

$$p_i = P_{i-1/2} = P_{i-1} + \frac{1}{2} p_{\varepsilon i} = P_i - \frac{1}{2} p_{\varepsilon i}\,, \tag{6}$$

where

$$p_{\varepsilon i} = P_i - P_{i-1}\,. \tag{6'}$$

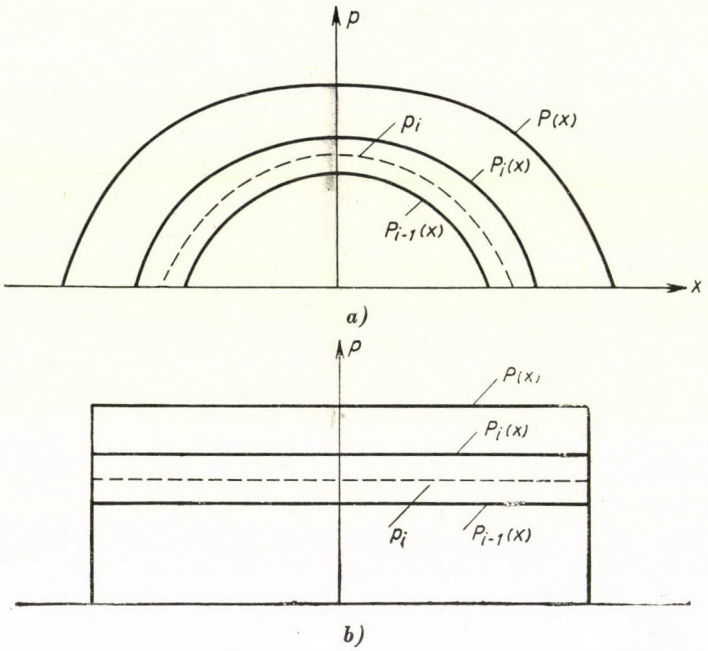


Fig. 2. Distribution of phase cells when the density becomes zero already in the finite
Fig. 2b shows the special case when the density is constant, i. e. the potential is a square-well

Let us introduce the further approximation that $p_{\varepsilon i}$ is independent of the quantum state, i. e. let it be substituted by an average value p_ε. According to relation (6') this obviously is

$$p_\varepsilon = \frac{P}{g} = \frac{P_i}{i}\,, \tag{7}$$

further

$$P_i = \frac{i}{g} P \tag{8}$$

and

$$p_i = \frac{i - 1/2}{g} P. \tag{9}$$

With this we obtain for the kinetic energy density of the system, with regard to relations (3), (4) and (5)

$$U_D = \frac{\varrho}{n} \frac{P^2}{2m} \frac{1}{g^2} \left[2 \sum_{i=1}^{g} (i - 1/2)^2 - q\,(g - 1/2)^2 \right];$$

or, expressing P by ϱ according to equation (2) and carrying out the summation

$$\begin{aligned} U_D &= \frac{h^2}{8m} \varrho^3 \frac{1}{n^3} \left[\sum_{i=1}^{g} (i - 1/2)^2 - q\,(g - 1/2)^2 \right] = \\ &= \frac{h^2}{8m} \varrho^3 \frac{1}{n^3} \left[\frac{g\,(4g^2 - 1)}{6} - q\,(g - 1/2)^2 \right]. \end{aligned} \tag{10}$$

Substituting in this expression integration for summation and selecting the most favourable limits of integration, i. e. those giving the best approximation, we obtain

$$\begin{aligned} U'_D &= \frac{h^2}{8m} \varrho^3 \frac{1}{n^3} \left[2 \int_{1/2}^{g+1/2} (i - 1/2)^2\, di - q\,(g - 1/2)^2 \right] = \\ &= \frac{h^2}{8m} \varrho^3 \frac{1}{n^3} \left[\frac{2}{3} g^3 - q\,(g - 1/2)^2 \right]. \end{aligned} \tag{11}$$

If n is even

$$U'_D = U_D^F = \frac{h^2}{96m} \varrho^3, \tag{11'}$$

which agrees with the original Fermi zero-point kinetic energy density. Thus the Fermi kinetic energy density on the one hand involves the approximation of the summation by integration, and further systems containing even or odd numbers of particles are not distinguished. From a comparison of (10) and (11') we obtain

$$U_D = \alpha\, U_D^F, \tag{12}$$

where

$$\alpha = \frac{2g\,(4g^2 - 1) - 12\,q\,(g - 1/2)^2}{n^3}, \tag{12'}$$

or in an other form

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2}, \qquad \text{if } n \text{ is even},$$

and

$$\alpha = \frac{n^2 + 2}{n^2}, \quad \text{if } n \text{ is odd}. \tag{12''}$$

The values of α for some n are listed in Table 1.

Table 1

Variation of the ratio of the zero point kinetic energy calculated here and the original Fermi zero point kinetic energy with the number of particles, in the one-dimensional case

n	α
1	3,
2	0,75
3	1,2222
4	0,9375
5	1,08
6	0,9722
7	1,0408
8	0,9844
9	1,0247
10	0,99
20	0,9975
100	0,9999

3. The radial zero-point kinetic energy

The generalization to the three-dimensional problem be first carried out for a model in which the particles are grouped according to their orbital quantum numbers and the radial kinetic energy of the system be calculated. The analogue of relation (1) is [2]

$$P_r(r) = \frac{h}{4(2l+1)} D_l(r), \tag{13}$$

where P_r is the maximum radial momentum, D_l is the radial density of the particles of orbital quantum number l.

As is known there are $(2l + 1)$ quantum states to which belong the same radial kinetic energies. If all $(2l + 1)$ quantum states are filled we speak of a closed l group.

Let us define G in the following manner

$$G = \frac{n_l + q}{2(2l+1)}, \tag{14}$$

where n_l is the number of particles with orbital quantum number l; $q = 0$ if all the l groups are closed and, in general, q determines how many particles are lacking for the highest energy l group to be closed. If $q>1$ one or several of the phase cells of the highest energy l group are empty and in the momentum space the maximum radial momentum decreases at the places of these phase cells. We may consider this as G different quantum states, every one of which may contain at most $2(2l + 1)$ particles. Let P_r denote the maximum radial momentum corresponding to the filled phase cells of the highest energy l group, then from (14) it follows

$$\frac{2}{h} \int P_r \, d\boldsymbol{r} = G \, .$$

As

$$\int D_l \, d\boldsymbol{r} = n_l$$

relation (13) can be generalized in the following manner

$$P_r = \frac{h}{2} \frac{G}{n_l} D_l. \tag{15}$$

The analogues of relations (3), (4) and (5) are

$$u_{ri} = \frac{1}{2m} p_{ri}^2 , \tag{16}$$

$$u_{rm} = \frac{1}{n_l} \left[2 (2l + 1) \sum_{i=1}^{G} u_{ri} - q \, u_{rG} \right], \tag{17}$$

$$U_{rD} = D_l \, u_{rm} , \tag{18}$$

where p_{ri} is the absolute value of radial momentum of a particle in the i-th quantum state.

By perfect analogy to the one-dimensional case we define P_{ri} :

$$P_{ri} = \frac{h}{4 (2l + 1)} D_{li} ,$$

where D_{li} is the radial density of the particles occupying the i-th quantum state and the quantum states of energy lower than that of the i-th (obviously $P_{iG} = P_r$).

Again introducing the approximation that

$$p_{r\varepsilon i} = P_{ri} - P_{r,i-1}$$

is independent of the quantum state, i. e. the momenta p_{rei} may be replaced by the average value

$$p_r = \frac{P_r}{G} = \frac{P_{ri}}{i},$$

thus

$$P_{ri} = \frac{i}{G} P_r \tag{19}$$

and

$$p_{ri} = \frac{i - 1/2}{G} P_r, \tag{20}$$

with which the radial kinetic energy density in (18) becomes

$$U_{rD} = \frac{D_l}{n_l} \frac{P_r^2}{2m} \frac{1}{G^2} \left[2(2l+1) \sum_{i=1}^{G} (i - 1/2)^2 - q(G - 1/2)^2 \right],$$

or, expressing P_r by D_l according to equation (15) and carrying out the summation

$$\begin{aligned} U_{rD} &= \frac{h^2}{8m} D_l^3 \frac{1}{n_l^3} \left[2(2l+1) \sum_{i=1}^{G} (i - 1/2)^2 - q(G - 1/2)^2 \right] = \\ &= \frac{h^2}{8m} D_l^3 \frac{1}{n_l^3} \left[\frac{(2l+1) G (4G^2 - 1)}{6} - q(G - 1/2)^2 \right]. \end{aligned} \tag{21}$$

Approximating the summation in these expressions by integration, we obtain, if $q = 0$,

$$U_{rD}^F = \frac{h^2}{8m} D^3 \frac{1}{n_l^3} 2(2l+1) \int_{1/2}^{G+1/2} (i - 1/2)^2 di = \frac{h^2}{24m \left[2(2l+1)\right]^2} D_l^3, \tag{22}$$

which agrees with the original Fermi zero-point radial kinetic energy density [3].

Combining (21) and (22) we may write

$$U_{rD} = \beta U_{rD}^F, \tag{23}$$

where

$$\beta = \frac{(2l+1)^2 \left[(2l+1) 2G (4G^2 - 1) - 12 q (G - 1/2)^2 \right]}{n_l^3}. \tag{23}$$

The values of β for some n_l and l are shown in Table 2.

Table 2

Variation of the ratio of the radial zero-point kinetic energy calculated here and the original radial zero-point kinetic energy of Fermi with the number of particles, for some quantum numbers

$l = 0$			$l = 1$			$l = 2$			$l = 3$		
n_l	q	β	n_l	q	β	n_l	q	β	n_l	q	β
1	1	3,	1	5	27,	1	9	75,	1	13	147,
2	0	0,75	2	4	6,75	2	8	18,75	2	12	36,75
3	1	1,2222	3	3	3,	3	7	8,3333	3	11	16,3333
4	0	0,9375	4	2	1,6875	4	6	4,6875	4	10	9,1875
5	1	1,08	5	1	1,08	5	5	3,	5	9	5,8800
6	0	0,9722	6	0	0,75	6	4	2,0833	6	8	4,0833
7	1	1,0408	7	5	1,1808	7	3	1,5306	7	7	3,
8	0	0,9844	8	4	1,2656	8	2	1,1719	8	6	2,2969
9	1	1,0247	9	3	1,2222	9	1	0,9259	9	5	1,8148
10	0	0,99	10	2	1,134	10	0	0,75	10	4	1,47
20	0	0,9975	11	1	1,0346	11	9	1,0706	11	3	1,2149
100	0	0,9999	12	0	0,9375	12	8	1,2153	12	2	1,0208
			15	3	1,08	13	7	1,2631	13	1	0,8698
			18	0	0,9722	14	6	1,2573	14	0	0,75
			21	3	1,0408	15	5	1,2222	15	13	1,0017
			24	0	0,9844	16	4	1,1719	16	12	1,1484
			27	3	1,0247	17	3	1,1144	17	11	1,2267
			30	0	0,99	18	2	1,0545	18	10	1,2603
			60	0	0,9975	19	1	0,9950	19	9	1,2645
			300	0	0,9999	20	0	0,9375	20	8	1,2495
						25	5	1,08	21	7	1,2222
						30	0	0,9722	22	6	1,1873
						35	5	1,0408	23	5	1,1478
						40	0	0,9844	24	4	1,0740
						45	5	1,0247	25	3	1,0631
						50	0	0,99	26	2	1,0204
						100	0	0,9975	27	1	0,9784
						500	0	0,9999	28	0	0,9375
									35	7	1,08
									42	0	0,9722
									49	7	1,0408
									56	0	0,9844
									63	7	1,0247
									70	0	0,99
									140	0	0,9975
									700	0	0,9999

4. The three-dimensional case

Finally we turn to the actual three-dimensional problem when the particles are no longer grouped according to their orbital quantum numbers. The relation between the maximum momentum P and the density ϱ is [4]:

$$P = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{h}{2} \varrho^{1/3}. \tag{24}$$

In the ground state the distribution over the momentum space is spherically symmetrical if the shells are closed or there is only one particle lacking for the shell of highest energy to be closed. It is assumed that all the particles of a shell have the same kinetic energy. Let M denote the number of shells and $\mu(i)$ the maximum possible number of particles in the i-th shell. E. g. for a central Coulomb potential field $M = L + 1$, where L is the largest orbital quantum number that occurs and $\mu(i) = 2i^2$.

Be $q = 0$ if all the shells are completely filled and, in general, let q denote the number of particles that are lacking for the highest energy shell to be filled. If $q > 1$ the distribution in the momentum space will not be spherically symmetrical as there will be empty phase cells in the highest energy shell. If P denotes the maximum radial momentum there where the highest energy shell is filled too then

$$n + q = \sum_{i=1}^{M} \mu(i) \tag{25}$$

and

$$\frac{2}{h^3} \frac{4\pi}{3} \int P^3 d\mathfrak{r} = n + q.$$

As

$$\int \varrho \, d\mathfrak{r} = n,$$

for the case $q \neq 0$ the relation (24) can be generalized in the following manner

$$P = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{h}{2} \left(\frac{n+q}{n}\right)^{1/3} \varrho^{1/3}. \tag{26}$$

The relations (3) and (5) remain unchanged, whereas u_m is now to be calculated in the following way

$$u_m = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^{M} \mu(i) \, u_i - q \, u_M \right]. \tag{27}$$

It can easily be seen that the analogues of equations (8) and (9) are

$$P_i = \left[\frac{\sum_{k=1}^{i} \mu(k)}{n} \right]^{1/3} P \tag{28}$$

and

$$p_i = \left[\frac{\left(\sum_{k=1}^{j} \mu(k) \right)_{j=i-1/2}}{n} \right]^{1/3} P, \tag{29}$$

with which, and on the basis of (3), (5) and (27):

$$U_D = \frac{\varrho}{n^{5/3}} \frac{P^2}{2m} \left\{ \sum_{i=1}^{M} \mu(i) \left[\left(\sum_{k=1}^{j} \mu(k) \right)_{=i-1/2} \right]^{2/3} - q \left[\left(\sum_{k=1}^{j} \mu(k) \right)_{j=M-1/2} \right]^{2/3} \right\},$$

or expressing P with ϱ, with the aid of (26)

$$U_D = \frac{1}{2m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{4} \varrho^{5/3} \frac{(n+q)^{2/3}}{n^{7/3}} \left\{ \sum_{i=1}^{M} \mu(i) \left[\left(\sum_{k=1}^{j} \mu(k) \right)_{j=i-1/2} \right]^{2/3} - \right.$$
$$\left. - q \left[\left(\sum_{k=1}^{j} \mu(k) \right)_{j=M-1/2} \right]^{2/3} \right\}. \tag{30}$$

In these relations the notation $\left(\sum_{k=1}^{j} \mu(k) \right)_{j=i-1/2}$ means the following. Taking j as an integer we produce the sum as a function of j: $\sum_{k=1}^{j} \mu(k) = F(j)$. We regard the resulting function F as if it were defined for any value of j (i. e. not only for the integral values of j) and we take it at i—1/2: F (i—1/2). If function F cannot be set up in analytical form the determination of p_i gives rise to further problems which we do not consider here.

The original Fermi zero-point kinetic energy is obtained by approximating the summation by integration for the case $q = 0$. The equations (25), (27) and (29) take the form

$$n = \int_{1/2}^{M+1/2} \mu(i)\, di, \tag{25'}$$

$$u_m = \frac{1}{n} \int_{1/2}^{M+1/2} \mu(i)\, u_i\, di, \tag{27'}$$

$$p_i = \left[\frac{\int_{1/2}^{i} \mu(k)\, dk}{n} \right]^{1/3} P, \tag{29'}$$

with which

$$U_D^F = \frac{\varrho}{n^{5/3}} \frac{P^2}{2m} \left\{ \int_{1/2}^{M+1/2} \mu(i) \left[\int_{1/2}^{i} \mu(k)\, dk \right]^{2/3} di \right\} =$$

$$= \frac{1}{2m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{4} \varrho^{5/3} \frac{1}{n^{5/3}} \frac{3}{5} \left[\left\{ \int_{1/2}^{i} \mu(k)\, dk \right\}^{5/3} \right]_{1/2}^{M+1/2},$$

where the relation (24) has been used. With regard to form (25′) of n

$$U_D^F = \frac{1}{2m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{4} \frac{3}{5} \varrho^{5/3}, \tag{31}$$

which indeed is the Fermi zero-point kinetic energy [5].

From a comparison of (30) and (31) we get

$$U_D = \gamma U_D^F, \tag{32}$$

where

$$\gamma = \frac{5}{3} \frac{(n+q)^{2/3}}{n^{7/3}} \left\{ \sum_{i=1}^{M} \mu(i) \left[\left(\sum_{k=1}^{j} \mu(k) \right)_{j=i-1/2} \right]^{2/3} - q \left[\left(\sum_{k=1}^{j} \mu(k) \right)_{j=i-1/2} \right]^{2/3} \right\} \tag{32′}$$

As has already been mentioned in the central Coulomb potential field $M = L + 1$ and $\mu(i) = 2i^2$, i. e. in this case

$$\sum_{i=1}^{j} \mu(i) = \frac{j(j+1)(2j+1)}{3},$$

thus

$$\left(\sum_{i=1}^{j} \mu(i) \right)_{j=1-1/2} = \frac{i(4i^2-1)}{6}$$

and

$$\gamma = \frac{5}{3} \frac{(n+q)^{2/3}}{n^{7/3}} \left\{ \sum_{i=1}^{L+1} 2i^2 \left[\frac{i(4i^2-1)}{6} \right]^{2/3} - q \left[\frac{(L+1)\left[4(L+1)^2-1\right]}{6} \right]^{2/3} \right\}. \tag{32″}$$

Some values of γ calculated from (32″) are given in Table 3.

Table 3

Variation of the ratio of the zero-point kinetic energy calculated here and the original Fermi zero-point kinetic energy with the number of particles, in the three-dimensional case

$L = 0$			$L = 1$			$L = 2$		
n	q	γ	n	q	γ	n	q	γ
1	1	1,3143	3	7	2,4936	11	17	1,7928
2	0	0,6614	4	6	2,1649	12	16	1,7776
			5	5	1,8155	13	15	1,7354
			6	4	1,5322	14	14	1,6792
			7	3	1,3106	15	13	1,6161
			8	2	1,1365	16	12	1,5508
			9	1	0,9976	17	11	1,4857
			10	0	0,8852	18	10	1,4238
						19	9	1,3611
						20	8	1,3030
						21	7	1,2479
						22	6	1,1960
						23	5	1,1469
						24	4	1,1009
						25	3	1,0576
						26	2	1,0168
						27	1	0,9784
						28	0	0,9424

$L = 3$			$L = 4$			$L = 5$		
n	q	γ	n	q	γ	n	q	γ
29	31	1,5626	85	25	1,2122	146	36	1,1753
44	16	1,2681	110	0	0,9769	182	0	0,9835
60	0	0,9654						

I am very indebted to Professor Dr. P. GOMBÁS for his continous interest in this paper.

REFERENCES

1. N. M. MARCH—J. S. PLASKETT, Proc Roy. Soc., **235**, 419, 1956.
2. See e. g. : P. GOMBÁS, Statistische Behandlung des Atoms (S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1956, XXXVI.), p. 150.
3. See e. g. reference 2, p. 150.
4. See e. g. reference 2, p. 111.
5. See e. g. reference 2, p. 111.

О КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛУСПИНОВЫХ ЧАСТИЦ ПРИ НУЛЕВОМ УРОВНЕ ПО ФЕРМИ

П. СЕПФАЛУШИ

Р е з ю м е

При расчете по Ферми кинетической энергии системы полуспиновых частиц при нулевом уровне сумму кинетической энергии отдельных частиц можно апроксимировать некоторым фазовым интегралом. Целью данной статьи является показать метод, которым можно избежать применение апроксимации, и произведем точно суммирование, так что получаем более точное выражение кинетической энергии при нулевом уровне.

UNITED ATOM TREATMENT OF THE H_2 MOLECULE

By

R. GÁSPÁR

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, KOSSUTH LAJOS UNIVERSITY, DEBRECEN AND RESEARCH GROUP FOR THEORETICAL PHYSICS, HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás — Received 4. V. 1957)

The eigenfunction of the H_2 molecule is set up with the aid of the eigenfunctions of the united atom and determined by the variational method. The matrix components of the energy operator can be obtained with the aid of the matrix components of the one-electron problem and the electron-electron interaction operator. The related analytical calculations can be carried out very easily. For the dissociation energy our approximation yields 3,6 eV. The possibility of taking into account the electron-electron correlation has also been investigated in detail.

In a previous paper [1] (referred to hereafter as I) it has been shown that from the eigenfunctions of the ground and excited states of the united atom a molecular eigenfunction can be set up by which the ground state of the H_2^+ molecule-ion is well described. The essential difference between the H_2 molecule and the H_2^+ molecule-ion is that the former has two electrons, while the latter has only one. Thus, in the H_2 molecule the terms representing the electrostatic interaction of the electrons play an important role whereas such terms do not occur at all in the H_2^+ molecule-ion. Thus, it can be expected that the treatment of the H_2 molecule may shed light on some new aspects of the theory. The treatment of the H_2 molecule is also interesting from the chemist's standpoint, as it is this molecule which is most characteristic of the covalent two-electron bond. As the method to be considered is new, it is important to deal with the H_2 molecule first, also because the binding of this molecule, including the accurate dissociation energy, has already been determined, and thus the accuracy of the individual approximations can be estimated.

The effect brought about by the fact that the two electrons influence each other' s motion not only in the average, but also momentarily, is of special interest. According to JAMES and COOLIDGE [2] this is taken into account if the distance between the two electrons occurs not only in the potential energy but also in the molecular eigenfunction. The resulting energy difference is of a magnitude $\sim$0,5 eV, which is called the correlation energy. In our calculations we shall include in the eigenfunction of the H_2 molecule the coordinates determining the relative positions of the electrons and thus we attempt to take into account at least some part of the correlation energy too.

The one-centre eigenfunctions and the energy

The H_2 molecule is treated by the variational method, according to which the eigenfunction of the molecule is best approximated by that function

$$\psi = \psi(c_1, c_2, \ldots, c_i, \ldots),$$

which minimizes the expression

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}.$$

In the above expression H is the Hamiltonian of the molecule and c_1, c_2, . . ., c_i . . . are variational parameters for which E is to be minimized. The Hamiltonian of the H_2 molecule is

$$H = -\frac{1}{2} e^2 a_0 (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} = \\ = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R}, \tag{1}$$

where H_1 and H_2 are the Hamiltonians of the electrons 1 and 2, respectively, and

$$H_i = -\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta_i - \frac{e^2}{r_{ai}} - \frac{e^2}{r_{bi}} + \frac{e^2}{R}, \quad (i = 1,2) \tag{2}$$

which is analogous to the Hamiltonian of the electron of the H_2^+ molecule-ion; the meaning of the coordinates in formulae (1) and (2) is given in Fig. 1 ; Δ_i is the Laplace operator of the i-th electron ; atomic units are used throughout, e being the elementary charge and a_0 the first Bohr hydrogen radius.

The ground state of the H_2 molecule is a $^1\Sigma_g^+$ state. This is symmetrical with regard to the internuclear axis and thus the eigenfunction has to be invariant with respect to the rotation round that axis. Moreover, as the state is even, the eigenfunction should also be symmetrical against reflections with respect to the point halving the internuclear distance, i. e. with respect to the symmetry centre of the molecule. The trial function is built up of hydrogen-like one-electron eigenfunc-

$$\psi_{nlm}(i) = R_{nl}(r_i) \, Y_{lm}(\vartheta_i, \varphi_i), \tag{3}$$

tions where

$$R_{nl}(r) = -\left\{\frac{(n-l-1)!}{[(n+i)!]^3 \, 2n}\right\}^{1/2} \left(\frac{2Z}{n a_0}\right)^{3/2} e^{-\varrho/2} L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho). \tag{4}$$

Here $L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho)$ is an associated Laguerre polynom and

$$\varrho = \frac{2Zr}{n a_0} . \tag{5}$$

Further, Y_{lm} is the spherical harmonics with the indices l and m

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{(m)}(\cos\vartheta) e^{im\varphi} . \tag{6}$$

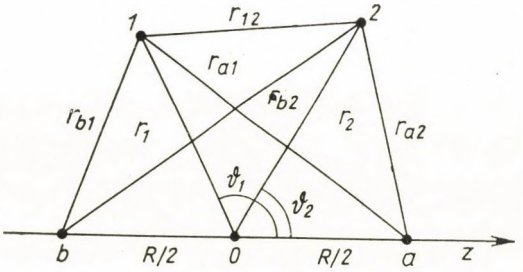


Fig. 1. Coordinate system for the treatment of the H_2 molecule. The symbols denote the following: a and b are the location of the protons. 0 is the point halving the distance $ab = R$; z is the molecular axis connecting the protons. 1 and 2 are the momentary positions of the two electrons. r_{ij} is the absolute value of the distance between the particles, wich are in the positions i and j (0 as a lower index has been omitted and thus we have written r_i instead of r_{0i})

Taking into account the symmetry properties of the molecular eigenfunction the eigenfunction is built up of functions like

$$\Psi_{nl,n'l'}^{m}(1,2) = \psi_{nlm}(1)\,\psi_{n'l'-m}(2) + \psi_{nlm}(2)\,\psi_{n'l'-m}(1) \tag{7}$$

and likewise, owing to the symmetry properties $l + l'$ must be even and owing to the rotational symmetry $m' = -m$.

As the state is real the linear combination of eigenfunctions (7) to be taken into account must also be real. With (7) we obtain for this

$$\Phi_{nl,n'l'}^{m}(1,2) = \Psi_{nl,n'l'}^{m}(1,2) + \Psi_{nl,n'l'}^{-m}(1,2) . \tag{8}$$

The complete trial function used in the variational calculation for the H_2 molecule is

$$\chi = \sum_{nl,n'l'm} c_{nl,n'l'}^{m}\, \Phi_{nl,n'l'}^{m}(1,2) . \tag{9}$$

With regard to (1) and (2) it would be obvious to set up the eigenfunction of the H_2 molecule in the form of a product

$$\Psi = \Psi_0(1) \cdot \Psi_0(2) \tag{10}$$

familiar in the molecular orbital method. In (10) Ψ_0 is the eigenfunction of the molecular orbital given by formula (I. 10). By expanding (10) it can easily be seen that it is not more general than (9), on the contrary, it is much more special. Thus e. g. it does not involve terms for which $m \neq 0$, etc.

In accordance with the variational method the energy expression is formed with the aid of (2) and (9) and is obtained as a function of the variational parameters. The variational parameters c_i linearly involved in the eigenfunction are obtained in the usual manner as non-identically vanishing solutions of the homogeneous system of equations

$$\Sigma\, c_{ij}^{m}\,(H_{i,jk,l}^{mm^0} - \varepsilon\, S_{i,jk,l}^{mm^0}) = 0\,, \tag{11}$$

$$i = n, l\,;\quad j = n', l'\,;\quad k = n^0, l^0\,;\quad l = n^{0'}, l^{0'}\,.$$

Under these conditions the possible values of ε in (11) are determined by the secular equation

$$\| H_{l,jk,l}^{mm^0} - \varepsilon\, S_{i,jk,l}^{mm^0} \| = 0\,. \tag{12}$$

The meaning of the matrix components in (11) and (12) is the following

$$S_{i,jkl}^{mm^0} = \int\int \Phi_{ij}^{m*}\, \Phi_{kl}^{m^0}\, dv_1\, dv_2\,. \tag{13}$$

Taking (7), (8) and (9) into account (13) can be transformed in the following manner

$$S_{ijkl}^{mm^0} = s_{ijkl}^{mm^0} + s_{ijkl}^{m,-m^0} + s_{ijkl}^{-m,m^0} + s_{ijkl}^{-m,-m^0}\,, \tag{14}$$

where e. g.

$$s_{ijkl}^{mm^0} = \sigma_{ijkl}^{m,m^0} + \sigma_{jikl}^{mm^0} + \sigma_{ijlk}^{mm^0} + \sigma_{jilk}^{mm^0}\,. \tag{15}$$

The meaning of the individual matrix component terms is

$$\sigma_{uvwz}^{pq} = \int\int \psi_u^*(1)\, \psi_v^*(2)\, \psi_w(1)\, \psi_z(2)\, dv_1\, dv_2 = S_{uw}\, S_{vz}\, \delta_{pq}\,, \tag{16}$$

where S_{uw} is the overlap integral defined in (I. 14) and δ_{pq} is the Weierstrass symbol. It must be noted that δ_{pq} has been indicated because in I we assumed $\delta m = 0$, while here this is not necessarily valid.

The matrix component of the Hamiltonian is

$$H_{ijkl}^{mm^0} = \int\int \Phi_{ij}^{m*}\, H\, \Phi_{kl}^{m^0}\, dv_1\, dv_2\,. \tag{17}$$

From (17) we obtain with the aid of (7), (8) and (9)

$$H_{ijkl}^{mm^0} = h_{ijkl}^{mm^0} + h_{ijkl}^{m,-m^0} + h_{ijkl}^{-m,m^0} + h_{ijkl}^{-m,-m^0}\,, \tag{18}$$

where e. g.

$$h_{ijkl}^{mm^0} = \chi_{ijkl}^{mm^0} + \chi_{jikl}^{mm^0} + \chi_{ijlk}^{mm^0} + \chi_{jilk}^{mm^0}\,. \tag{19}$$

We note that if some of the $i\,j\,k\,l$ are equal (18) and (19) will be greatly simplified.

The meaning of the individual matrix component terms, if (1) and (2) as well as (I. 14) and (I. 15) are taken into account, is

$$\chi^{pq}_{uvwz} = H^{(1}_{uw}\, S_{vz}\, \delta_{pq} + H^{(2)}_{vz}\, S_{uw}\, \delta_{pq} - \\ - \frac{e^2}{R}\, S_{uw}\, S_{vz}\, \delta_{pq} + V^{pq}_{uvwz}\,, \tag{20}$$

where $H^{(1)}_{ik}$ is the matrix component of the Hamiltonian of the electron denoted by 1, which is already known from the theory of the H_2^+ molecule (see I. 15).

V^{pq}_{uvwz} is the matrix component representing the Coulomb interaction of the electrons

$$V^{pq}_{uvwz} = \int\int \psi^{p*}_u(1)\, \psi^{p*}_v(2)\, \frac{e^2}{r_{12}}\, \psi^q_w(1)\, \psi^q_z(2)\, dv_1\, dv_2\,. \tag{21}$$

Using the well-known expansion

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\varkappa,m} \frac{(\varkappa + |m|)\,!}{(\varkappa + |m|)\,!}\, \frac{r(a)^\varkappa}{r(b)^{\varkappa+1}}\, P^{|m|}_\varkappa(\cos\vartheta_1)\, P^{|m|}_\varkappa(\cos\vartheta_2)\, e^{im(\varphi_1-\varphi_2)} \tag{22}$$

of (21) we obtain

$$V^{pq}_{uvwz} = \sum_\varkappa c^\varkappa(l_u, p\,;\, l_w, q)\, c^\varkappa(l_v, p\,;\, l_z, q)\,\cdot \\ g^\varkappa(n_u, l_u\,;\, n_v, l_v\,;\, n_w, l_w\,;\, n_z, l_z)\,, \tag{23}$$

where n_i, l_i as well as p and q, respectively are the principal, orbital and magnetic quantum numbers of the states. $c^\varkappa$ is defined by the expression (I. 21).

In (22), (23) and (24) $r(a)$ denotes the smaller and $r(b)$ the larger of r_1 and r_2; r_1, ϑ_1, φ and r_2, ϑ_2, φ_2 are the polar coordinates of the electrons 1 and 2, respectively. With these notations

$$g^\varkappa(n_u, l_u\,;\, n_v, l_v\,;\, n_w, l_w\,;\, n_z, l_z) = \\ = \int_0^\infty \int_0^\infty R^*(n_u, l_u\,;\, r_1)\, R^*(n_v, l_v\,;\, r_2)\, R(n_w, l_w\,;\, r_1)\, R(n_z, l_z\,;\, r_2)\,\cdot \\ \cdot \frac{r(a)^\varkappa}{r(b)^{\varkappa+1}}\, r_f^2\, dr_1\, r_2^2\, dr_2\,. \tag{24}$$

An interesting characteristic of the Coulomb integrals V^{pq}_{uvwz} becomes immediately apparent, namely that they are independent of the value of equili-

brium nuclear separation. Of course, this does not mean that the energy due to the Coulomb repulsion of the electrons is independent of the equilibrium nuclear separation but only that the dependence on equilibrium nuclear separation is concealed in the coefficients c_i.

The analytical form of the matrix components and the integrals involved are not given, as part of them are known from other calculations and the rest can be obtained in an analogous manner.

Results and discussion

In the calculations for the H_2 molecule use has been made of the experience gained from calculations for the H_2^+ molecule-ion. The latter calculations show that in setting up the molecular eigenfunction the $1s$, $2s$ and $3d$ states are the most effective. In selecting the trial functions we took as guides the excited states of the H_2 molecule. In Table I we have listed the states of the H_2 molecule the

Table I

Characteristic data of some $^1\Sigma_g^+$ states of the H_2 molecule (after HERZBERG)

$1\,\Sigma_g^+$ State	Term value in cm^{-1}	Electronic structure according to the united atom model	Note
X	0	$(1s\sigma)^2$	ground state
E	100062,8	$1s\sigma \quad 2s\sigma$	
F	(103480)	$(2p\sigma)^2$	
G	112792	$1s\sigma \quad 3d\sigma$	
H	113889	$1s\sigma \quad 3s\sigma$	
P	(119512)	$1s\sigma \quad 4d\sigma$	
L	(114500)		
M	(114654)	} both electrons	
N	(116268)	} in the excited	
T	(119494)	} state	
O	(119851)	$1s\sigma \quad 4\sigma 4$	

symmetry of which agrees with that of the ground state, i. e. the $^1\Sigma_g^+$ excited states. The distances of the terms from the ground state (in cm^{-1} unit) and the electron structure scheme according to the united atom model are given. The notations agree with the ones used by G. HERZBERG in his well-known book [3], where he applies the notations most familiar in spectroscopy. The lowest-lying excited states are those in which one electron is in the $1s$ ground state and the other is in an excited state of higher principal or orbital quantum number. The states in which two electrons are excited lie relatively high among the excited states. An exception is the $F^1\Sigma_g^+$ state, which corresponds to the $(2p\sigma)^2$ state of the united atom, where although both electrons are in the excited state this state lies all the same comparatively low (second excited state). Thus it can be expected that in addition to the $(1s\sigma)^2$ configuration corresponding to the ground state the $1s\sigma\ 2s\sigma$, $1s\sigma\ 3d\sigma$, $1s\sigma\ 3s\sigma$ and, of course, the $(2p\sigma)^2$ configurations also contribute

much to the final eigenfunction. It must be kept in mind that in the one-electron eigenfunctions of the individual configurations free, nonlinear variational parameters were left. This may result in changing the order of importance of the configurations.

We have assumed the most general eigenfunction of the ground state of the H_2 molecule in the united atom model in the form

$$\begin{aligned}\psi = {} & c_{1s\,1s}\,\psi_{1s}\,(1)\,\psi_{1s}\,(2) + c_{1s\,2s}\left[\psi_{1s}\,(1)\,\psi_{2s}\,(2) + \psi_{1s}\,(2)\,\psi_{2s}\,(1)\right] + \\ & + c_{2s\,2s}\,\psi_{2s}\,(1)\,\psi_{2s}\,(2) + c^0_{2p\,2p}\,\psi^0_{2p}\,(1)\,\psi^0_{2p}\,(2) + \\ & + c_{1s\,3d}\left[\psi_{1s}\,(1)\,\psi_{3d}\,(2) + \psi_{1s}\,(2)\,\psi_{3d}\,(1)\right] + c^0_{3d\,3d}\,\psi_{3d}\,(1)\,\psi_{3d}\,(2) + \\ & + c^1_{2p\,2p}\,\psi^1_{2p}\,(1)\,\psi^1_{2p}\,(2) + c^1_{3d\,3d}\,\psi^1_{3d}\,(1)\,\psi^1_{3d}\,(2) + c^2_{3d\,3d}\,\psi^2_{3d}\,(1)\,\psi^2_{3d}\,(2)\,.\end{aligned} \tag{25}$$

In (25) the terms of the eigenfunction are denoted by ψ^m_{nl}, where n, l, m denote the principal, orbital and magnetic quantum numbers, respectively. The quantum number m is indicated only, where its omission would lead to misunderstanding. (25) naturally possesses all the properties of the eigenfunction $^1\Sigma^+_g$. The important difference between the last three terms in (25) and the preceding ones is that the former include the coordinates determining the relative positions of electrons (angular coordinates). Thus, these terms can, to a certain extent, take account of the effect of spatial correlation of the electrons. We began our calculations with a trial function, which is much simpler than (25). The results of the calculations are given in Table II. These results confirm our conclusion drawn from Table I in the former paragraph.

Table II

Form of the eigenfunction and the determining parameters, and approximate values of the energy. The effective nuclear charge parameters are for $1s$ atomic functions Z, for $2s$ Z', for $2p$ Z'' and for $3d$ Z'''. The symbols in the first column of the table show the atomic functions used in setting up the given approximate eigenfunctions

	Form of the eigenfunction and the determining parameters	E in e^2/a_0
1	$1s\ 1s$, $1s\ 3d$, $3d\ 3d$ $Z = 0{,}95$ $Z = 7{,}07$	— 1,053
2	$1s\ 1s$, $1s\ 2s$, $1s\ 3d$ $Z = 103$, $Z' = 4{,}7$ $Z''' = 8{,}5$	— 1,110
3	$1s\ 1s$, $2p\ 2p$, $1s\ 3d$, $3d\ 3d$ $Z = 0{,}965$, $Z'' = 3{,}2$, $Z''' = 7{,}07$	— 1,0636
4	$1s\ 1s$, $1s\ 2s$, $2p\ 2p$, $1s\ 3d$ $Z = 1{,}03$, $Z'' = 3$, $Z' = 4{,}7$, $Z''' = 8{,}5$	— 1,119
5	$1s\ 1s$, $1s\ 2s$, $2p\ 2p$, $2s\ 2s$, $1s\ 3d$, $3d\ 3d$ $Z = 1{,}05$, $Z'' = 3$, $Z' = 4{,}7$, $Z''' = 8{,}5$	— 1,123
6	$1s\ 1s$, $1s\ 2s$, $2p\ 2p$, $2s\ 2s$, $1s\ 3d$, $3d\ 3d$, $2p\ 2p1$, $3d1$, $3d2$, $Z = 1{,}05$, $Z'' = 3$, $Z' = 4{,}7$, $Z''' = 8{,}5$	— 1,132

These approximate eigenfunctions can be obtained from (25) by taking some of its c_{ij} coefficienst as zero. All the calculations refer to the nuclear separation $R = 1{,}4\ a_0$. The experimental value of the energy is $E_0 = 1{,}1754\ e^2/a_0$

As the above results show the united atom method can yield a good approximate value for the total energy of the molecule even in the very unfavourable case of the H_2 molecule. It is not so easy to determine the dissociation energy, for which the best approximation carried out by us yields but 75% of the experimental value. The method seems to be difficult to apply owing to the many non-linear variational parameters involved, the variation of which, however, can be avoided in the following way. When the eigenfunction is generalized to contain more and more terms of the eigenfunction, the energy decrease is significant, but it does not depend too sensitively on small changes of the variational parameters. Obviously, the best way of decreasing the energy is to select such terms for the eigenfunction which increase the density at the proton. This can, of course, be achieved by simple maximum determination. It is interesting that the best parameter values obtained by varying the complicated energy expression do not differ too much from the parameter values determined in the above manner.

It is worth investigating to what an extent the above eigenfunctions take account of the correlation of electrons due to the Coulomb repulsion. Comparing the approximate eigenfunctions 4 and 6 we see that the two kinds differ in that $\varphi_1-\varphi_2$ occurs in 6 but does not occur in 4. Thus, in contrast to 4, 6 takes account of a certain angular correlation. The energy $0{,}013\ e^2/a_0 = 0{,}35$ eV is a significant part of the total correlation energy ($\sim$0,5 eV).

Thanks are due to Mr. J. ALFÖLDY for carrying out the calculations and to Assistant J. GÁTHY for directing them and for help in the analytical calculations.

REFERENCES

1. R. GÁSPÁR, Acta Phys. Hung., **7**, 151, 1957.
2. H. M. JAMES and A. S. COOLIDGE, J. Chem. Phys., **1**, 825, 1933.
3. G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure I, D. van Nostrand Comp. Inc., New York, 1945.

РАССМОТРЕНИЕ МОЛЕКУЫ H_2 КАК ОБЧЕДИНЕННЫЙ АТОМ

Р. ГАШПАР

Резюме

В статье выводятся собственные функции молекулы H_2 при помощи собственных функции объединенного атома и определяются методом вариации. Матричные элементы оператора энергии выводятся при помощи матричных элементов операторов одноэлектронной проблемы и электрона электронного взаимодействия. Аналитические расчеты, связанные с этим методом, легко могут быть произведены. По нашим расчетам приближения получается 3, 6 и V для энергии диссоциации. Подробно рассматриваются возможности учета корреляции электрона с электроном.

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE Po ATOM

By

R. GÁSPÁR and K. MOLNÁR

RESEARCH GROUP FOR THEORETICAL PHYSICS OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by P. Gombás. — Received 4. V. 1957)

The eigenfunctions and energies of the electrons of the Po atom have been determined with the aid of a universal potential field. Calculations have been carried out for the diamagnetic susceptibility, which yielded — $45{,}683 \cdot 10^{-6}$ cm^3 Mol^{-1}.

In the present paper the one-electron eigenfunctions and energy eigenvalues of the Po atom are given, which have been determined with the aid of a universal potential field.

The atomic one-electron eigenfunctions and energy eigenvalues determined by the "self-consistent field" method provide very suitable means for the calculations of atomic physics. The calculations taking account of the exchange energy [1] are especially significant because the exchange energy markedly influences the atomic eigenfunctions, particularly in the region far from the nucleus. However, it is somewhat difficult to carry out such calculations for elements of higher atomic numbers, which is clearly indicated by the fact that the element of highest atomic number for which the Fock equations were solved is Cu. Thus it seemed desirable to carry out calculations for elements of higher atomic numbers with the aid of a universal potential easier to handle. We have carried out calculations for the Po atom, and give the results in the Tables below.

The electronic structure of the Po atom is

$$(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)^6\,(3d)^{10}\,(4s)^2\,(4p)^6\,(4d)^{10}\,(4f)^{14}\,(5s)^2\,(5p)^6\,(5d)^{10}\,(6s)^2\,(6p)^4.$$

The energies and energy eigenfunctions of the above electron orbits have been determined by solving the radial one-electron Schrödinger equation

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \left[\varepsilon + \frac{\gamma}{x}\,\frac{e^{-\lambda_0 x}}{1+A_0 x} + \zeta\,\frac{e^{-\alpha x}}{1+A x} - \frac{l(l+1)}{x^2}\right] f = 0\,,$$

$$x = \frac{r}{\mu}\,, \tag{1}$$

$$\varepsilon = 2\,E\mu^2\,e^{-2}a_0^{-1},\ \gamma = 2\,Z\mu\,a_0^{-1},\ \zeta = \frac{8}{3}\,\varkappa_a\,C\,Z^{1/3}\,0{,}8853^2\,e^{-2}\,a_0\,,$$

where $Z = 84$ is the atomic number of the Po atom ; f is the radial eigenfunction

of the electrons; γ is the distance between the electron and the nucleus ; $\varkappa_a$, C, λ_0, A_0, α and A are the constants in the potential. These can be found in another paper by one of the authors, where the potential is already discussed in detail. [2]

The boundary conditions are

$$f(0) = 0\,, \qquad (2)$$
$$f'(0) = \text{konst}\,.$$
$$\lim_{r\to\infty} f(r) = 0\,.$$

Table I

Radial eigenfunctions of the $1s$, $2s$ and $2p$ electrons of the Po atom. x in the dimensionless units treated above. The radial eigenfunctions are given in atomic units

x	$1s$ —3094,6	$2s$ —522,00	$2p$ —507,16	x	$1s$ —3094,6	$2s$ —522,00	$2p$ —507,16
0,000	0,000	0,000	0,000	0,324	0,4293	—3,8839	3,6112
0,006	1,6778	0,5633	0,0171	360	0,2619	—3,7866	3,3379
0,012	3,0305	1,0133	0,0651	396	0,1586	—3,5782	3,0281
18	4,1057	1,3630	0,1393	432	0,0961	—3,3011	2,7054
24	4,9446	1,6240	0,2354	468	0,0592	—2,9881	2,3867
30	5,5829	1,8072	0,3497	504	0,0385	—2,6634	2,0832
36	6,0514	1,9218	0,4786	540	0,0285	—2,3438	1,8019
42	6,3773	1,9765	0,6193	576	0,0208	—2,0407	1,5464
48	6,5837	1,9789	0,7690	612		—1,7607	1,3182
54	6,6909	1,9369	0,9254	648		—1,5073	1,1171
60	6,7160	1,8565	1,0862	684		—1,2816	0,9417
66	6,6740	1,7435	1,2497	720		—1,0834	0,7902
72	6,5777	1,6031	1,4143	756		—0,9110	0,6603
78	6,4379	1,4400	1,5784	792		—0,7626	0,5498
84	6,2641	1,2583	1,7408	828		—0,6357	0,4562
90	6,0641	1,0619	1,9005	864		—0,5280	0,3774
				900		—0,4372	0,3114
0,108	5,3680	0,4153	2,3549	936		—0,3609	0,2562
126	4,6208	—0,2652	2,7593				
144	3,8974	—0,9305	3,1040	1,008		—0,2439	0,1721
162	3,2367	—1,5490	3,3849	1,080		—0,1632	0,1145
180	2,6555	—2,1015	3,6023	1,152		—0,1083	0,0751
198	2,1576	—2,5778	3,7590	1,224		—0,0711	0,0482
216	1,7392	—2,9743	3,8596	1,296		—0,0461	0,0296
234	1,3928	—3,2920	3,9095	1,368		—0,0292	0,0162
252	1,1095	—3,5346	3,9150	1,440		—0,0175	0,0056
270	0,8800	—3,7080	3,8820	1,512		—0,0091	
288	0,6956	—3,8190	3,8167	1,584		—0,0024	

Table II

Radial eigenfunctions of the $3s$, $4s$, $3p$, $4p$, $3d$, $4d$ and $4f$ electrons of the Po atom. x in the dimensionless units treated above. The radial eigenfunctions are given in atomic units

x	$3s$ —123,19	$9s$ —27,863	$3p$ —114,70	$4p$ —24,004	$3d$ —97,196	$4d$ —16,484	$4f$ —6,1338
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,006	0,2658	0,1335	0,0086	0,0043	0,0001	0,0000	0,0000
0,012	0,4779	0,2399	0,0326	0,0162	0,0004	0,0002	0,0000
18	0,6421	0,3222	0,0696	0,0346	0,0014	0,0007	0,0000
24	0,7638	0,3831	0,1175	0,0584	0,0032	0,0017	0,0000
30	0,8480	0,4251	0,1743	0,0867	0,0061	0,0031	0,0000
36	0,8989	0,4503	0,2383	0,1184	0,0102	0,0052	0,0000
42	0,9209	0,4609	0,3078	0,1529	0,0156	0,0080	0,0001
48	0,9176	0,4587	0,3815	0,1894	0,0225	0,0116	0,0001
54	0,8924	0,4454	0,4580	0,2273	0,0310	0,0159	0,0002
60	0,8484	0,4226	0,5362	0,2660	0,0411	0,0211	0,0003
66	0,7886	0,3911	0,6151	0,3049	0,0529	0,0272	0,0005
72	0,7155	0,3543	0,6938	0,3436	0,0665	0,0341	0,0007
78	0,6314	0,3113	0,7715	0,3818	0,0818	0,0420	0,0009
84	0,5384	0,2638	0,8475	0,4190	0,0988	0,0507	0,0012
90	0,4384	0,2127	0,9212	0,4549	0,1176	0,0603	0,0015
0,108	0,1130	0,0472	1,1236	0,5528	0,1842	0,0943	0,0030
126	—0,2231	—0,1231	1,2905	0,6320	0,2652	0,1354	0,0051
144	—0,5438	—0,2845	1,4161	0,6894	0,3592	0,1829	0,0081
162	—0,8313	—0,4278	1,4980	0,7238	0,4643	0,2356	0,0121
180	—1,0745	—0,5473	1,5363	0,7355	0,5786	0,2925	0,0172
198	—1,2675	—0,6398	1,5327	0,7253	0,6999	0,3523	0,0235
216	—1,4079	—0,7041	1,4903	0,6951	0,8263	0,4139	0,0311
234	—1,4962	—0,7406	1,4130	0,6469	0,9559	0,4762	0,0400
252	—1,5346	—0,7506	1,3048	0,5830	1,0868	0,5382	0,0503
270	—1,5268	—0,7360	1,1704	0,5060	1,2175	0,5990	0,0620
288	—1,4772	—0,6995	1,0140	0,4183	1,3465	0,6575	0,0751
0,324	—1,2727	—0,5717	0,6524	0,2203	1,5943	0,7655	0,1056
360	—0,9613	—0,3902	0,2513	0,0068	1,8220	0,8572	0,1415
396	—0,5810	—0,1767	—0,1635	—0,2074	2,0241	0,9296	0,1825
432	—0,1646	+0,0497	—0,5711	—0,4103	2,1971	0,9807	0,2282
468	+0,2609	0,2732	—0,9563	—0,5931	2,3393	1,0098	0,2779
504	0,6749	0,4816	—1,3083	—0,7496	2,4507	1,0168	0,3312
540	1,0622	0,6661	—1,6202	—0,8760	2,5321	1,0028	0,3873
576	1,4125	0,8207	—1,8884	—0,9704	2,5853	0,9691	0,4458
612	1,7196	0,9419	—2,1119	—1,0323	2,6124	0,9173	0,5058
648	1,9805	1,0283	—2,2909	—1,0628	2,6161	0,8494	0,5670
684	2,1945	1,0800	—2,4278	—1,0635	2,5989	0,7675	0,6287
720	2,3630	1,0984	—2,5256	—1,0368	2,5637	0,6737	0,6903
756	2,4884	1,0857	—2,5875	—0,9855	2,5130	0,5701	0,7516
792	2,5741	1,0447	—2,6176	—0,9126	2,4494	0,4586	0,8120
828	2,6240	0,9787	—2,6197	—0,8212	2,3754	0,3413	0,8711
864	2,6421	0,8909	—2,5977	—0,7143	2,2930	0,2199	0,9287
900	2,6328	0,7849	—2,5552	—0,5949	2,2043	0,0960	0,9844
936	2,5999	0,6639	—2,4958	—0,4658	2,1110	—0,0290	1,0380
1,008	2,4788	0,3898	—2,3388	—0,1890	1,9167	—0,2769	1,1383
1,080	2,3061	0,0916	—2,1486	+0,0980	1,7200	—0,5153	1,2284
1,152	2,1039	—0,2118	—1,9421	0,3808	1,5284	—0,7377	1,3075
1,224	1,8889	—0,5056	—1,7322	0,6486	1,3466	—0,9399	1,3754
1,296	1,6736	—0,7794	—1,5277	0,8938	1,1778	—1,1191	1,4321
1,368	1,4664	—1,0257	—1,3346	1,1117	1,0235	—1,2742	1,4781
1,440	1,2727	—1,2404	—1,1563	1,2994	0,8846	—1,4048	1,5136

Table II (continued)

x	3s —123,19	4s —27,863	3p —114,70	4p —24,004	3d —97,196	4d —16,484	4f —6,1338
1,512	1,0957	—1,4215	—0,9949	1,4563	0,7607	—1,5115	1,5395
1,584	0,9366	—1,5687	—0,8507	1,5827	0,6514	—1,5954	1,5563
1,656	0,7957	—1,6832	—0,7234	1,6800	0,5556	—1,6580	1,5648
1,728	0,6723	—1,7669	—0,6123	1,7502	0,4723	—1,7012	1,5658
1,800	0,5653	—1,8225	—0,5160	1,7958	0,4002	—1,7267	1,5600
1,872	0,4733	—1,8529	—0,4332	1,8192	0,3382	—1,7366	1,5482
1,944	0,3948	—1,8611	—0,3624	1,8233	0,2851	—1,7327	1,5311
2,016	0,3281	—1,8501	—0,3023	1,8107	0,2398	—1,7169	1,5094
2,088	0,2719	—1,8230	—0,2514	1,7839	0,2013	—1,6910	1,4837
2,160	0,2246	—1,7824	—0,2086	1,7453	0,1686	—1,6566	1,4546
2,304	0,1520	—1,6712	—0,1424	1,6414	0,1177	—1,5679	1,3884
2,448	0,1018	—1,5337	—0,0962	1,5138	0,0817	—1,4614	1,3145
2,592	0,0672	—1,3836	—0,0641	1,3745	0,0564	—1,3451	1,2362
2,736	0,0435	—1,2308	—0,0418	1,2319	0,0388	—1,2252	1,1558
2,880	0,0271	—1,0822	—0,0261	1,0923	0,0265	—1,1062	1,0754
3,024	0,0153	—0,9422	—0,0146	0,9597	0,0180	—0,9915	0,9964
3,168	0,0061	—0,8135	—0,0055	0,8368	0,0121	—0,8830	0,9198
3,312		—0,6974		0,7248	0,0079	—0,7821	0,8464
3,456		—0,5942		0,6242	0,0050	—0,6895	0,7767
3,600		—0,5035		0,5348	0,0028	—0,6054	0,7111
3,744		—0,4247		0,4563	0,0010	—0,5296	0,6496
3,888		—0,3567		0,3877	0	—0,4618	0,5924
4,032		—0,2984		0,3283		—0,4016	0,5393
4,176		—0,2489		0,2772		—0,3484	0,4903
4,320		—0,2069		0,2333		—0,3015	0,4452
4,608		—0,1417		0,1640		—0,2246	0,3659
4,896		—0,0959		0,1139		—0,1662	0,2997
5,184		—0,0640		0,0782		—0,1224	0,2447
5,472		—0,0417		0,0526		—0,0897	0,1994
5,760		—0,0258		0,0392		—0,0655	0,1622
6,048		—0,0142		0,0204		—0,0477	0,1317
6,336		—0,0048		0,0096		—0,0346	0,1069
6,624		—0,0025		0,0002		—0,0250	0,0866
6,912						—0,0179	0,0701
7,200						—0,0128	0,0567
7,488						—0,0090	0,0457
7,776						—0,0062	0,0368
8,064						—0,0040	0,0296
8,640						—0,0009	0,0188
9,216							0,0114
9,792							0,0061
10,368							0,0020

Equation (1) has been solved numerically and the results are given in Tables I, II and III.

The diamagnetic susceptibility of the Po^{6+} ion has also been determined. The contributions to the diamagnetic susceptibility of the individual sub-shells are given in Table IV. The total value of diamagnetic susceptibility is $-45.683.10^{-6}$ cm Mol^{-1}.

Table III

Radial eigenfunctions of the $5s$, $6s$, $5p$, $6p$ and $5d$ electrons of the Po atom and the total radial density D of the Po atom. x in the dimensionless units treated above. The radial eigenfunctions are given in atomic units

x	$5s$ −4,6243	$6s$ −0,34581	$5p$ 3,2868	$6p$ −0,11417	$5d$ −1,04145	D
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
0,006	0,0624	0,0210	0,0019	0,0005	0,0000	6,452
0,012	0,1121	0,0377	0,0072	0,0018	0,0001	21,055
18	0,1506	0,0506	0,0153	0,0039	0,0003	38,666
24	0,1790	0,0602	0,0259	0,0066	0,0006	56,145
30	0,1986	0,0668	0,0384	0,0098	0,0012	71,726
36	0,2104	0,0707	0,0525	0,0134	0,0019	84,576
42	0,2153	0,0724	0,0678	0,0173	0,0030	94,419
48	0,2142	0,0720	0,0839	0,0214	0,0043	101,416
54	0,2079	0,0699	0,1007	0,0257	0,0059	105,909
60	0,1972	0,0663	0,1178	0,0300	0,0079	108,324
66	0,1827	0,0614	0,1351	0,0344	0,0101	109,139
72	0,1651	0,0555	0,1522	0,0388	0,0127	108,808
78	0,1448	0,0487	0,1691	0,0431	0,0156	107,738
84	0,1225	0,0412	0,1855	0,0473	0,0188	106,284
90	0,0986	0,0331	0,2014	0,0513	0,0224	104,736
0,108	0,0210	0,0070	0,2445	0,0623	0,0350	101,502
126	−0,0588	−0,0199	0,2792	0,0711	0,0502	102,450
144	−0,1343	−0,0452	0,3041	0,0775	0,0678	107,844
162	−0,2011	−0,0677	0,3188	0,0812	0,0873	116,367
180	−0,2566	−0,0863	0,3232	0,0823	0,1083	126,235
198	−0,2994	−0,1007	0,3179	0,0809	0,1304	135,813
216	−0,3287	−0,1105	0,3036	0,0772	0,1530	143,904
234	−0,3449	−0,1159	0,2812	0,0715	0,1759	149,818
252	−0,3485	−0,1170	0,2519	0,0640	0,1986	153,306
270	−0,3405	−0,1143	0,2169	0,0550	0,2207	154,472
288	−0,3221	−0,1080	0,1770	0,0448	0,2419	153,643
0,324	−0,2596	−0,0868	0,0877	0,0220	0,2807	147,935
360	−0,1721	−0,0572	−0,0081	−0,0025	0,3131	140,064
396	−0,0700	−0,0228	−0,1034	−0,0268	0,3379	133,124
432	+0,0374	+0,0134	−0,1929	−0,0496	0,3544	128,864
468	0,1424	0,0488	−0,2725	−0,0698	0,3623	127,749
504	0,2392	0,0813	−0,3395	−0,0868	0,3618	129,335
540	0,3236	0,1095	−0,3920	−0,1000	0,3532	132,684
576	0,3926	0,1325	−0,4294	−0,1094	0,3371	136,707
612	0,4447	0,1497	−0,4515	−0,1148	0,3141	140,416
648	0,4792	0,1610	−0,4588	−0,1164	0,2852	143,052
684	0,4965	0,1663	−0,4523	−0,1145	0,2510	144,147
720	0,4972	0,1661	−0,4331	−0,1093	0,2125	143,502
756	0,4826	0,1606	−0,4027	−0,1013	0,1706	141,150
792	0,4542	0,1506	−0,3626	−0,0908	0,1261	137,290
828	0,4138	0,1364	−0,3143	−0,0782	0,0798	132,239
864	0,3633	0,1188	−0,2594	−0,0639	0,0323	126,370
900	0,3044	0,0985	−0,1995	−0,0484	−0,0155	120,058
936	0,2389	0,0760	−0,1358	−0,0319	−0,0632	113,669
1,008	0,0952	0,0268	−0,0026	+0,0023	−0,1559	101,831
1,080	−0,0554	−0,0244	+0,1308	0,0365	−0,2421	92,608
1,152	−0,2028	−0,0740	0,2573	0,0686	−0,3193	86,763
1,224	−0,3389	−0,1194	0,3713	0,0974	−0,3856	84,257
1,296	−0,4581	−0,1587	0,4692	0,1218	−0,4400	84,518

Table III (continued)

x	$5s$ —4,6243	$6s$ —0,34581	$5p$ 3,2868	$6p$ —0,11417	$5d$ —1,01445	D
1 368	—0 5568	—0 1905	0 5485	0 1412	—0 4820	86,706
1 440	—0 6327	—0 2143	0 6082	0 1553	—0 5116	89,932
1 512	—0 6853	—0 2297	0 6482	0 1642	—0 5292	93,393
1 584	—0 7149	—0 2370	0 6688	0 1680	—0 5353	96,448
1 656	—0 7225	—0 2366	0 6714	0 1671	—0 5308	98,657
1 728	—0 7098	—0 2291	0 6572	0 1617	—0 5166	99,750
1 800	—0 6788	—0 2153	0 6279	0 1524	—0 4936	99,628
1 872	—0 6318	—0 1960	0 5855	0 1397	—0 4629	98,313
1 944	—0 5709	—0 1721	0 5317	0 1241	—0 4256	95,951
2 016	—0 4986	—0 1444	0 4683	0 1061	—0 3825	92,596
2 088	—0 4170	—0 1137	0 3971	0 0862	—0 3347	88,558
2 160	—0 3282	—0 0809	0 3199	0 0649	—0 2830	84,003
2 304	—0 1367	—0 0116	0 1531	0 0196	—0 1712	74,099
2 448	+0 0625	+0 0584	—0 0215	—0 0269	—0 0528	64,196
2 592	0 2590	0 1254	—0 1953	—0 0721	+0 0673	55,177
2 736	0 4449	0 1864	—0 3619	—0 1143	0 1856	47,526
2 880	0 6151	0 2393	—0 5169	—0 1521	0 2992	41,305
3 024	0 7662	0 2832	—0 6572	—0 1849	0 4062	36,747
3 168	0 8965	0 3173	—0 7812	—0 2120	0 5053	33,369
3 312	1 0055	0 3415	—0 8881	—0 2334	0 5955	31,023
3 456	1 0935	0 3562	—0 9778	—0 2490	0 6765	29,450
3 600	1 1618	0 3618	—1 0510	—0,2590	0,7481	28,420
3,744	1,2116	0,3591	—1,1086	—0,2638	0,8105	27,738
3,888	1,2448	0,3488	—1,1516	—0,2638	0,8641	27,244
4,032	1,2630	0,3319	—1,1813	—0,2593	0,9091	26,828
4,176	1,2682	0,3091	—1,1992	—0,2507	0,9462	26,406
4,320	1,2621	0,2813	—1,2066	—0,2387	0,9759	25,927
4,608	1,2228	0,2139	—1,1951	—0,2057	1,0155	24,716
4,896	1,1573	0,1358	—1,1565	—0,1636	1,0326	23,139
5,184	1,0755	0,0517	—1,0991	—0,1153	1,0315	21,293
5,472	0,9849	—0,0344	—1,0297	—0,0633	1,0166	19,304
5,760	0,8914	—0,1194	—0,9535	—0,0094	0,9901	17,277
6,048	0,7988	—0,2012	—0,8746	+0,0447	0,9560	15,365
6,336	0,7102	—0,2781	—0,7959	0,0979	0,9164	13,573
6,624	0,6270	—0,3493	—0,7196	0,1493	0,8730	11,959
6,912	0,5504	—0,4139	—0,6469	0,1983	0,8275	10,537
7,200	0,4807	—0,4719	—0,5788	0,2444	0,7811	9,3042
7,488	0,4181	—0,5231	—0,5158	0,2874	0,7345	8,2486
7,776	0,3622	—0,5677	—0,4580	0,3272	0,6887	7,3568
8,064	0,3128	—0,6059	—0,4055	0,3638	0,6439	6,6053
8,640	0,2313	—0,6646	—0,3153	0,4271	0,5594	5,4522
9,216	0,1693	—0,7026	—0,2431	0,4782	0,4828	4,6464
9,792	0,1228	—0,7231	—0,1862	0,5182	0,4145	4,0768
10,368	0,0882	—0,7295	—0,1417	0,5484	0,3345	3,6608
10,944	0,0624	—0,7247	—0,1073	0,5701	0,3023	3,3414
11,520	0,0432	—0,7111	—0,0807	0,5846	0,2572	3,0536
12,096	0,0286	—0,6910	—0,0603	0,5930	0,2184	2,8616
12,672	0,0172	—0,6661	—0,0446	0,5962	0,1852	2,6646
13,248	0,0077	—0,6379	—0,0324	0,5951	0,1569	2,4834
13,824	0,0009	—0,6074	—0,0228	0,5906	0,1328	2,3122
14,400		—0,5757	—0,0151	0,5831	0,1123	2,1502
14,976		—0,5435	—0,0086	0,5733	0,0949	1,9960

Table III (continued)

x	$5s$ —4,6243	$6s$ —0,3458	$5p$ 3,2868	$6p$ —0,11417	$5d$ —1,04145	D
16,128		—0,4796	—0,0010	0,5486	0,0677	1,7096
17,280		—0,4186		0,5193	0,0481	1,4520
18,432		—0,3626		0,4874	0,0340	1,2254
19,584		—0,3120		0,4545	0,0239	1,0267
20,736		—0,2670		0,4216	0,0165	0,8561
21,888		—0,2275		0,3893	0,0110	0,7112
23,040		—0,1932		0,3583	0,0068	0,5883
24,192		—0,1635		0,3286	0,0034	0,4855
25,344		—0,1380		0,3007	0,0009	0,3996
26,496		—0,1162		0,2745		0,3282
27,648		—0,0977		0,2501		0,2690
28,800		—0,0820		0,2274		0,2202
29,952		—0,0687		0,2065		0,1798
31,104		—0,0574		0,1872		0,1470
32,256		—0,0480		0,1696		0,1198
34,560		—0,0334		0,1386		0,0790
36,864		—0,0231		0,1129		0,0519
39,168		—0,0159		0,0917		0,0341
41,472		—0,0109		0,0743		0,0222
43,776		—0,0073		0,0600		0,0145
46,080		—0,0049		0,0484		0,0092
48,384		—0,0031		0,0389		0,0060
50,688		—0,0017		0,0313		0,0040
52,992		—0,0006		0,0251		0,0025
55,296		—0,0002		0,0201		0,0016
57,600				0,0160		0,0010
59,904				0,0128		0,0006
62,208				0,0101		0,0004
64,512				0,0079		0,0003
66,816				0,0061		0,0002
69,120				0,0046		0,0001
71,424				0,0034		
73,728				0,0023		
76,032				0,0013		
78,336				0,0003		

Table IV

Diamagnetic susceptibility of the Po^{6+} ion and contributions of the individual sub-shells in $10^{-6}cm^3$. Mol^{-1} units

$(1s)^2$	0,00122						
$(2s)^2$	0,01866	$(2p)^6$	0,04052				
$(3s)^2$	0,11564	$(3p)^6$	0,31642	$(3d)^{10}$	0,40457		
$(4s)^2$	0,54654	$(4p)^6$	1,6620	$(4d)^{10}$	2,7882	$(4f)^{14}$	4,4910
$(5s)^2$	2,6230	$(5p)^6$	9,0164	$(5d)^{10}$	23,660		

Total: $-45{,}684 \cdot 10^{-6}$ cm^3 Mol^{-1}

REFERENCES

1. V. Fock, Zs. f. Phys., **61,** 126; **62,** 795, 1930.
2. R. Gáspár, Acta Phys. Hung., **3,** 263, 1954.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМА Po

Р. ГАШПАР и К. МОЛНАР

Резюме

В статье были определены собственные функции и энергии электронов атома Po с помощью универсального потенциального поля. Были произведены расчеты относительно диамагнитной восприимчивости и получилось.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ — BRIEF REPORTS — KURZE MITTEILUNGEN

THE ABSOLUTE MEASUREMENT OF LIGHT INTENSITY BY A DIRECT-READING THERMISTOR BOLOMETER

By

GY. GERGELY, GY. ALMÁSSY and J. ÁDÁM

RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Received 11. II. 1957)

For the solution of many physical problems it is necessary to measure the absolute radiation intensity, which is expressed in W/cm^2 units. This can be done by bolometers [1], especially by thermistor bolometers [2—3]. In our

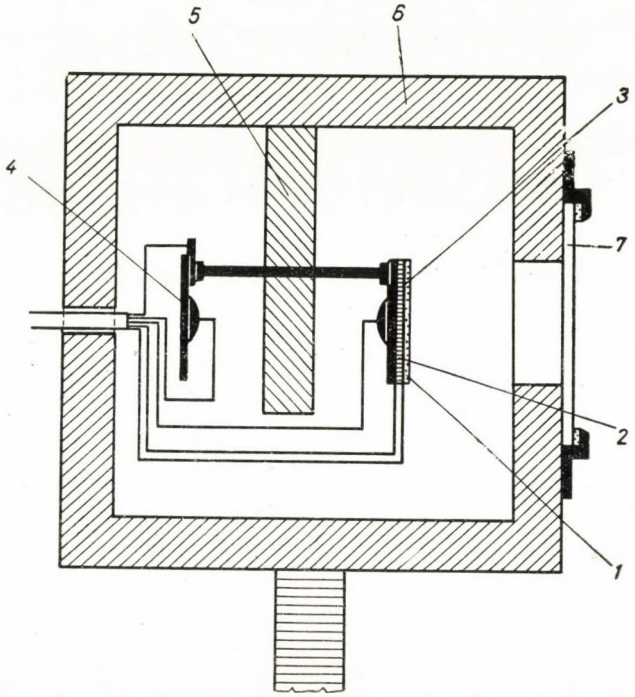


Fig. 1. The bolometer. Notations: 1. blackened receptor surface; 2. heater; 3. thermistor No. 1; 4. thermistor No. 2; 5. insulator frame; 6. metal housing; 7. quartz window

paper a direct-reading intensity meter is described and its application to the checking of multiplier phototubes is discussed.

The mounting of our thermistor bolometer was similar to DODD's[3] arrangement. Fig. 1 shows the sketch of the bolometer. Two disk thermistors were mounted back to back, 4 cm apart, in a metal housing. In order to reduce

the time constant of the system and to eliminate the zero drift, the brass plates of the thermistors were connected by a brass rod of 2 mm diameter. A miniature flat heater was placed on the disk of thermistor No. 1. The free surface of the heater covered with carbon black served as the radiation receptor. The two thermistors were mounted in a small brass box provided with a quartz window. The heater consisted of a manganin resistance wire wound on a thin mica plate and covered by a bent nickel plate.

The heating of thermistor No. 1 is effected by the radiation reaching the receptor, or the power dissipated on the heater may have the same effect. Between the two thermistors forming the two arms of an electronic bridge, there is a temperature difference. Several electronic systems have been described [2, 4, 5] for thermistor bridges. Fig. 2 shows the circuit diagram of our device. The low frequency (1 kc) power was supplied to the bridge by a generator. The signals produced on the bridge are proportional to the temperature difference of the thermistors as well as to the power dissipated on the heater. The signals were amplified by a selective amplifier and measured by an electronic voltmeter. The use of a selective amplifier eliminates the disturbing effects of the harmonics.

The bolometer was calibrated in W/cm^2 units by means of the heater. The working curve of the bolometer was found to be linear between 100 μW—40 mW.

Our thermistor bolometer was used for the efficiency determination of multiplier phototubes. The properties of multiplier phototubes have been described in several handbooks and papers (e. g. [6]), few data, however, are available on their absolute calibration [7], a problem arising for instance in the experiments of JÁNOSSY, ÁDÁM and VARGA [8].

In the course of the measurements, the radiation of a high-pressure 125 W mercury lamp was focused on the entrance slit of a monochromator (type UM2). The bolometer, resp. the phototubes examined were mounted on the exit slit ($0{,}5 \times 15$ mm) of the monochromator. The sensitivity of the multiplier phototubes is much greater than that of the thermistor bolometer, therefore an attenuation of radiation was needed. JÁNOSSY and NÁRAY applied a special optical system for this purpose [9]. We used a simpler method: the intensity of the strong mercury lines was reduced by plane-parallel thick Schott NG5 glass filters.

The transmission of thick NG5 filters is little affected by the multiple internal reflections within the filter [10]. Adjusting two filter plates in series, and calculating their transmission, the multiple reflections between the plates must be considered [10—11]. Denoting by R the reflection, by T the transmission and using the indices 1, resp. 2 for the single plates, the transmission of the two plates is

$$T_{1,2} = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2} = T_1 T_2 (1 + R_1 R_2 + R_1^2 R_2^2 + \ldots) . \qquad (1)$$

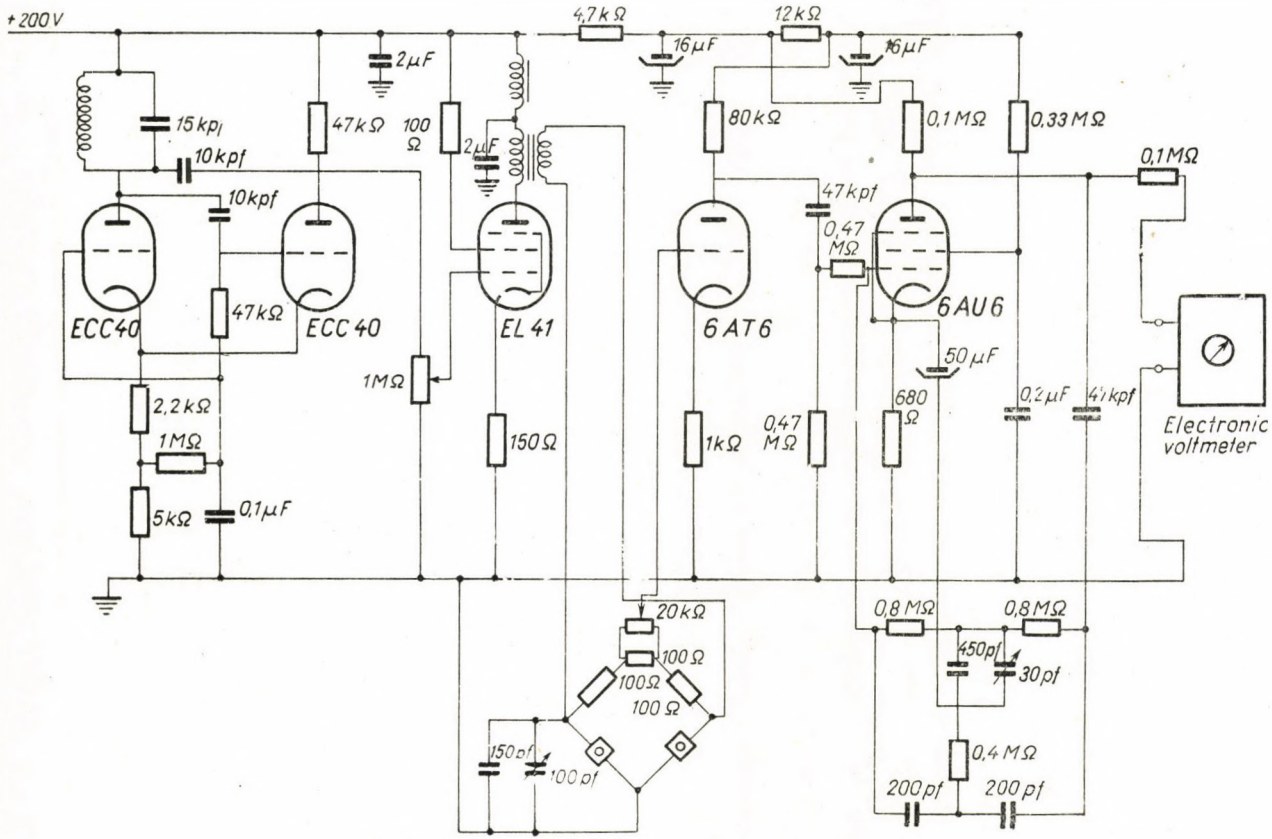


Fig. 2. Circuit diagram of the electronic bridge

$T_{1,2}$ is not the simple product of T_1 and T_2, but using optically thick plates (>4 mm) $R \cong \alpha$ (the error is 0,4 per cent), and

$$T_{1,2} \cong T_1 \cdot T_2 (1 + \alpha^2), \qquad \alpha = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2, \quad n \cong 1{,}5 . \tag{2}$$

The neglect of the term α^2 causes an error $< 0{,}2\%$. The reflection of the two plates $R_{1,2}$ is little affected by the multiple reflections between the plates, the reflected radiation being practically absorbed by the plates: $R_{1,2} \cong \alpha$.

The transmission of three plates is

$$T_{1,2,3} = \frac{T_{1,2} T_3}{1 - R_{1,2} R_3} \cong T_1 T_2 T_3 (1 + 2\alpha^2) . \tag{3}$$

For thick plates this is practically the product of the transmission of the single filters. The error is 0,3%. The instability of the current of multiplier phototubes (caused e. g. by fatigue effects) is larger than 0.3 per cent. In our experiments 4—11 mm Schott NG5 filters were used for light attenuation. The 10^9 attenuation factor may be easily produced by 3 plates each approximately 10 mm thick.

6 samples of RCA multiplier phototubes were examined. Table I contains the results of the measurements. The sensitivity and the spectral response varies with the tube examined. The values given in Table I are of only informative character for photometric purposes.

Every tube was run at 1000 V. The current of the phototubes was measured by a spot light galvanometer ($2 \cdot 10^{-8}$ A sensitive). Since the sensitivity of the photocathodes is not uniform [12—14] and depends on the angle of incidence, the most sensitive area and position of the cathodes was examined. The dark current of the phototubes was taken into consideration. Measurements were carried out using higher and lower illumination levels. The output of multiplier phototubes is strongly affected by fatigue effects. The sensitivity values given in Table I were determined immediately after the illumination of the photocathodes.

The attenuation of the filters varied between $8 \cdot 10^2$ and $2 \cdot 10^6$. The reproducibility of the measurements was found to be strongly dependent on the position of the photocathode in the optical system, on fatigue effects, etc., it was, however, better than $\pm 6\%$.

Acknowledgements

The authors wish to express their thanks to E. NÉMETH for preparing the bolometer and to P. NAGY for building the electronic bridge.

Table I

Multiplier phototube	Wavelength Å	Photocurrent μA illumination level (high)	Photocurrent μA illumination level (low)	Dark current μA	Sensitivity $\mu A/\mu W$
931 A № 1	4358	48,4	3,70	0,1	$1{,}82 \cdot 10^4$
	5461	35,9	3,39		$0{,}51 \cdot 10^4$
	5770	27,9	6,69		$0{,}31 \cdot 10^4$
931 A № 2	4358	34,2	2,96	0,55	$1{,}66 \cdot 10^5$
	5461	39,7	6,34		$0{,}69 \cdot 10^5$
	5770	35,2	3,51		$0{,}47 \cdot 10^5$
1P28 № 1	4358	21,0	3,69	0,06	$4{,}06 \cdot 10^4$
	5461	34,0	6,94		$2{,}48 \cdot 10^4$
	5770	37,5	6,44		$1{,}88 \cdot 10^4$
1P28 № 2	4358	27,1	5,48	0,03	$5{,}64 \cdot 10^4$
	5461	20,0	4,36		$3{,}09 \cdot 10^4$
	5770	21,5	4,21		$2{,}63 \cdot 10^4$
1P22 № 1	4358	13,3	5,94	0,05	$10{,}12 \cdot 10^2$
	5461	39,0	7,95		$5{,}8 \cdot 10^2$
	5770	29,0	5,95		$5{,}7 \cdot 10^2$
1P22 № 2	4358	35,0	6,86	0,03	$1{,}36 \cdot 10^4$
	5461	20,0	8,96		$0{,}66 \cdot 10^4$
	5770	27,5	4,71		$0{,}58 \cdot 10^4$

REFERENCES

1. G. A. Rutgers, Physica, **17,** 129, 1951.
2. I. D. Konosenko, Exp. Techn. Phys., **2,** 130, 1954.
3. R. E. Dodd, Journ. Sci. Instr., **28,** 386, 1951.
4. A. M. Stoll, Rev. Sci. Instr., **25,** 184, 1954.
5. C. G. Montgomery, Technics of Microwave Measurements (MIT. Vol. 11), p. 79, McGraw Hill, New York, 1947.
6. S. Rodda, Photoelectric Multipliers, Mac Donald, London, 1953.
7. E. M. Gilmore and R. M. Knipe, J. Opt. Soc. Am., **42,** 481, 1952.
8. A. Ádám, L. Jánossy and P. Varga, Acta Phys. Hung., **4,** 301, 1954 and Ann. der Phys., **16,** 408, 1955.
9. L. Jánossy and Zs. Náray, Acta Phys. Hung., **5,** 133, 1955.
10. Z. Bodó, Acta Phys. Hung., **1,** 135, 1952.
11. F. Benford, J. Opt. Soc. Am., **36,** 324, 1946.
12. Zs. Náray, Acta Phys. Hung., **4,** 255, 1955.
13. T. F. Godlove and W. G. Wadley, Rev. Sci. Instr., **25,** 1, 1954.
14. H. Edels and W. A. Gambling, Journ. Sci. Instr., **31,** 121, 1954.

SELECTION RULES IN THE ONE K MESON THEORY

By

G. MARX

INSTITUTE FOR PHYSICS OF THE ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITY
AND CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, BUDAPEST

(Received 9. IV. 1957)

Recent experiments and theoretical considerations [1] make the assumption plausible that the spins as well as the parities of K-mesons are the same. The spin is, in all probability, zero. The parity is not known as the most important information on the parity of K-mesons has up to now been obtained from the analysis of decay products. In the course of decay, however, the parity may change, thus we cannot infer the parity of K-mesons. The assumption of uniform parity of K-mesons modifies several selection rules based on the simultaneous existence of ϑ and τ mesons having spin-parities 0^+ and 0^-, respectively. Some typical examples may be considered.

The production of K-mesons can be best investigated in the annihilation process of antinucleons, for it is the nucleon-antinucleon pair which exhibits the most remarkable symmetry properties [2, 3]. Considering that the radius of the electromagnetic orbits of the protonium is large as compared with the mesonic Compton wave length determining the range of the annihilation interaction, it can be assumed that the annihilation originates from the s-state. On the basis of [3] the following selection rules can be obtained :

Paraprotonium ($l = 0,\ s = 0,\ P_r = -1,\ P_c = +1$)

$\rightarrow 3\pi(ss)$ (50 per cent ; forbidden for the component $P_g = +1$)

Orthoprotonium ($l = 0,\ s = 1,\ P_r = -1,\ P_c = -1$)

$\rightarrow \pi^+\pi^-(p)$ (50 per cent ; forbidden for the component $P_g = -1$)

$\rightarrow \pi^+\pi^-\pi^\circ(pp)$ (50 per cent ; forbidden for the component $P_g = +1$)

$\rightarrow K^\circ\bar{K}^\circ(p)$

$\rightarrow K^+K^-(p)$

(P_r, P_c and P_g denote the space parity, the charge parity and the mesoparity, respectively. The brackets on the right hand side contain the orbital momentum state of the products.) The selection rules for nucleonium ($\bar{P}\bar{N}$ or $P\bar{N}$ system) are

Paranucleonium $(l = 0,\ s = 0,\ P_r = -1,\ P_g = +1) \rightarrow 3\pi\,(ss)$,

Orthonucleonium $(l = 0,\ s = 1,\ P_r = -1,\ P_g = +1) \rightarrow 2\pi\,(p)$.

It is remarkable that the $\bar{P}N$, $P\bar{N} \rightarrow K\bar{K}$ annihilation into the s-state is forbidden (disregarding the electromagnetic corrections) and in either spinstate it would be allowed only if K-mesons of different parity (ϑ, τ) are assumed. The annihilation into K-meson pairs can start only from the $3p$ state of the $\bar{P}N$, $P\bar{N}$ system or otherwise by emission of a third particle (π-meson).

Thus, assuming that the K-mesons have uniform parity and most annihilations originate from the s-state of the antiproton, we may infer that in annihilations of antiprotons in materials containing protons and neutrons more frequently $K^+\bar{K}^-$-pairs are produced than $K^\circ\bar{K}^-$-pairs. If K-mesons of two different kinds of parity would exist the annihilation of $\bar{P}N$-pairs into $K\bar{K}$-pairs would be allowed. Similar considerations lead us to expect that the annihilation of antiprotons in hydrogen results more frequently in $K\bar{K}$-pairs than that of antineutrons.

In investigating the selection rules of the decay of K-mesons the conservation of parity can no further be assumed (neither can the conservation of charge parity), as the decay process is the result of a weak interaction not conserving parity. However, if LANDAU's suggestion [4] is accepted the product of space parity and charge parity, the so-called combined parity (P_k), must be regarded as a constant of motion. Using this combined parity the decay of K°, $\bar{K}^\circ$-mesons into π-mesons can be described in the following manner:

Let the spin parity of K-mesons be $0^\pm$. By introducing instead of K° and $\bar{K}^\circ$ the charge-parity eigenstates [5]:

$$K_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(K^\circ \pm \bar{K}^\circ), \quad K_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(K^\circ \mp \bar{K}^\circ); \tag{1}$$

the parity values of the decaying particles and their decay products are listed in the following Table.

	K_1	K_2	$\pi^0\,\pi^0$	$\pi^+\,\pi^-$	$\pi^+\,\pi^-\,\pi^0$	$\pi^0\,\pi^0\,\pi^0$
P_r	± 1	± 1	1	1	-1	-1
P_c	± 1	∓ 1	1	1	$(-1)^l$	1
P_k	1	-1	1	1	$(-1)^{l+1}$	-1

The selection rules which are obvious from the Table are :

$$K_1 \to \pi^\circ \pi^\circ (s), \quad \pi^+ \pi^- (s), \quad \pi^+ \pi^- \pi^\circ (pp),$$
$$K_2 \to \pi^\circ \pi^\circ \pi^\circ (ss), \quad \pi^+ \pi^- \pi^\circ (ss). \tag{2}$$

The observed lifetime of the decay $K^\circ \to 2\pi$ is of the order of 10^{-10} sec. This corresponds to the end state of isotopic spin zero. The observed lifetime of the decay $K^+ \to 3\pi$ is of the order of 10^{-8} sec. This corresponds to an end state of isotopic spin $T = 1$, which is symmetric in all the three π-mesons. The end state of the $K_2 \to 3\pi$ decay is similar, which means that for this decay the average lifetime is also of the order of 10^{-8} sec. The end state of the decay $K^+ \to 2\pi$ has an isotopic spin $T = 2$; this process is forbidden by the selection rule $\Delta T = \pm \frac{1}{2}$ of the weak interaction and can take place but as a result of electromagnetic corrections ; this fact accounts for its lifetime being longer than that of the $K^\circ \to 2\pi$ decay. The end state of the $K_1 \to 3\pi$ decay is antisymmetric, its isotopic spin is $T = 0$ and its orbital quantum number is $l = l' = 1$. According to SNOW [6] this latter process is slower by at least two orders of magnitude than the $K^+ \to 3\pi$ decay, i. e. it can be neglected as compared with the $K_1 \to 2\pi$ decay. (In addition the decay of K_2-mesons into leptons also takes place.)

The possible types of decay are summarized below :

K° $T = {}^1/_2$	$T = 0$	$K_1^0 \to$	$\pi^+ \pi^-$	$^2/_3$	10^{-10} sec
			$\pi^\circ \pi^\circ$	$^1/$	
			$\pi^+ \pi^+ \pi^\circ$	$(l = l' = 1!)$	10^{-6} sec
	$T = 1$	$K_2^0 \to$	$\pi^+ \pi^+ \pi^-$	$^4/_5$	10^{-8} sec
			$\pi^+ \pi^\circ \pi^\circ$	$^1/_5$	
K^+ $T = {}^1/_2$	$T = 1$	$K^+ \to$	$\pi^+ \pi^+ \pi^-$	$^4/_5$	
			$\pi^+ \pi^\circ \pi^\circ$	$^1/_5$	
	$T = 2$	$K^+ \to$	$\pi^+ \pi^\circ$	$(\Delta T = {}^3/_2 !)$	

As can be seen 50 per cent of the K-mesons decay into two π-mesons and the remaining 50 per cent into three π-mesons or leptons.

As the lifetime of the K_2-mesons is long as compared to the lifetime of the K_1-mesons 50 per cent of the K°-mesons remain after decay into two π-mesons in the K_2-state to decay later into three π-mesons. If the K_2-mesons before decaying pass through an absorber the component $\bar{K}^\circ$ is absorbed and the beam remains in the K_1-state. The number of remaining mesons is 25 per cent of the original number.

The considerations presented here thus show that from the experiment suggested by PAIS ans PICCONI the same results can be expected as before inspite of the fact that the decay process does not conserve space and charge parity [7].

REFERENCES

1. T. D. LEE and G. N. YANG, Phys. Rev., **104,** 254, 1956.
2. R. GATTO, Nuovo Cimento, **4,** 11, 1956;
   C. GOEBEL, Phys. Rev., **103,** 258, 1956.
3. G. MARX and G. GYÖRGYI, Nuovo Cim. Suppl., **5,** 159, 1957.
4. L. LANDAU, Nucl. Phys., **3,** 127, 1957.
5. M. GELL-MANN and A. PAIS, Phys. Rev., **97,** 1387, 1955.
6. G. A. SNOW, Phys. Rev., **103,** 1111, 1956.
7. A. PAIS and O. PICCONI, Phys. Rev., **100,** 1487, 1955.
   Recent publications concerning meson eigenstates K_1 and K_2:
   M. GELL-MANN, Nuovo Cimento, **5,** 758, 1957;
   T. D. LEE, R. OEHME, G. N. YANG, Phys. Rev., in press.

NOTE ADDED IN PROOF: In the meantime a work of R. GATTO appeared (Phys. Rev., **106.** 168, 1957) which deals with the same problem as the second half of this note.

LETTER TO THE EDITOR

LONG TIME-CONSTANT DECAY EFFECT OF OXIDE-COATED CATHODES

(Received 17. V. 1957)

As has been known for many years an interface layer with large resistance develops between the base metal and the oxide coating of oxide cathodes after several hundred hours use as the result of the reaction of base metal contaminations and the alkaline earth metal oxides.

We measured the resistance of this layer in commercial receiving tubes by means of the Van der Ziel method based on the fact that the transconductance is frequency-dependent if interface resistance is present [1] and observed that this resistance increases with time after switching on anode voltage and reaches its stationary value only after 2—3 minutes. The phenomenon was completely reversible.

Because the measurement was being carried out at plate voltage higher than 100 V, the resistance increase may have been caused by poisoning since the ionisation potential of residual gases and the accelerating potential needed for decomposition of surface oxides on the anode are essentially lower.

In order to exclude the possibility of cathode poisoning we connected the valve (which was in the following an ECC 40 type triode) as a diode, fed it from a constant-current generator and measured the variation of its plate voltage applying a vacuum tube voltmeter. In this way we could keep the anode voltage below 4 V at several mA-s anode current.

We observed, that the diode resistance increase agrees with the interface resistance increase as measured by the Van der Ziel method, which proves that the cause of the phenomenon lies within the cathode.

The Figure represents the resistance of a valve as a function of time with heater voltage as parameter. From the point of view of comparison only the diode resistance variation is of interest, therefore we simply drew the measured resistance values on the interface resistance curve. For the sake of exactness we compensated the larger part of the anode voltage and measured only its variation. This was also recorded : the potential went through a two-stage differential amplifier to the vertical deflecting plates of a cathode-ray oscillograph and the screenpicture was filmed.

In order to examine the recovery period in the currentless state of the cathode, we switched on the anode voltage by means of a multivibrator for

periods of 10—100 msec in intervals of 4—5 sec-s. Though the exact evaluation of records is still in progress, we can summarize our experiences, gained by examining about 10 commercial ECC 40 triodes which ran for 1000 hours, as follows :

1. The resistance increase is larger if the current is larger, but the current does not influence the time constant essentially.

2. On the other hand the time constant depends essentially on cathode temperature : at 4 V heater voltage (~800° K) it was 1 minute, at 5 V h. v. (~880—900° K) 30 sec, and at 6 V h. v. (~950° K) it was about 10 sec.

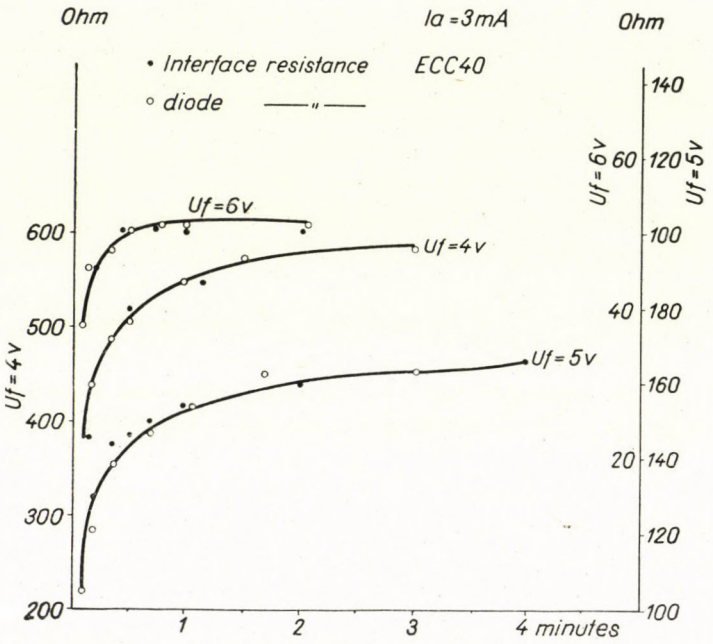


Fig. 1

3. The time constant of recovery is essentially less than the time constant of resistance increase, but the complete recovery takes, in general 3—4 times longer than the increase.

4. Valves which had no measurable interface resistance did not show any resistance increase.

Although so far we have not made records, in a rapid examination of ECC 85 valves, which ran for 2000 hours we found several tubes, which though free from interface resistance showed reversible diode resistance increase. This means that the site of resistance increase is in that case not the interface, but another part of the cathode. Similar observations were made also on new valves, if they were strongly underheated. (Heater voltage 3—3,5 V).

Long time-constant decay phenomena on oxide-coated cathodes were examined by several authors [2,3]. WRIGHT measured the resistance increase of the interface under the influence of current by means of a probe electrode. According to our opinion the reversible increase of interface resistance is to be brought in connection with NEERGARD's donor depletion layer hypothesis [4]. Such a depletion layer can be formed not only on the cathode surface, but also in the interface layer effected by high field strength, as was suggested by NEERGARD [4]. A rough calculation showed the possibility for such a mechanism to be the cause of the long time-constant phenomenon. Supposing that in the decay period the concentration of barium donors in a 10^{-4} cm thick interface layer, which is a probable thickness, drops to zero for a depth of $2{,}10^{-5}$ cm on the side of the coating, that the base metal is a reflecting wall for the diffusing Ba and further that the diffusion constant of Ba in the interface layer agrees with the diffusion constant in the coating, and making use of R. BEVER's data, for the diffusion constant of Ba in oxide-coated cathodes as measured by her with the radioactive indicator method [5], we find, that about a quarter of the empty layer is filled within 10 sec, a half within 1 minute and the original distribution is practically re-established within 5 minutes during the recovery period at 800° K cathode temperature.

This means that variation of interface resistance as consequence of donor migration can take place during times of the mentioned order of magnitude. We note that our calculation is not a positive proof for the mentioned mechanism, it proves only that it is possible with the usual orders of magnitude of the values that characterize interface and diffusion conditions. In that form it is also valid in the case if, as has been suggested recently [6], not the F-center type excess-Ba donors control the resistance of oxide cathodes, but other types of donor centres, because it seems improbable that the diffusion constants of the latter donors differ by orders of magnitude from that of Ba. Similar migrations influencing resistance occur probably in general in oxide cathodes if the field strength is large in certain parts of the coating. Such is the case, when the valve is running for a long time and the resistance of the coating became large owing to evaporation of active contamination as we experienced in the case of the ECC 85 valves, furthermore in strongly underheated cathodes.

We express our thanks engineer F. FISCHER who constructed the Van der Ziel measuring device and the switching multivibrator and supported our work in all respects.

L. ERNST
Industrial Research Institute for Telecommunication, Budapest

REFERENCES

1. A. VAN DER ZIEL, J. Appl. Phys., **24,** 496, 1953.
2. J. P. BLEWETT, Phys. Rev., **55,** 713, 1939.
3. D. A. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. A, **190,** 394, 1947.
4. L. S. NEERGARD, RCA Rev., **13,** 464, 1952.
5. R. S. BEVER, J. Appl. Phys., **24,** 1008, 1953.
6. R. H. PLUMLEE, RCA Rev., **17,** 231, 1956.

H. Neuber : **Lösungen zur Aufgabensammlung Mestscherski.** Hochschulbücher für Physik. Herausgegeben von Franz X. Eder und Robert Rompe. Bd. 19. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1956, 464 Seiten.

Das die Lösungen der bekannten Aufgabensammlung Mestscherski enthaltende Buch NEUBERS ist genau der Einteilung der Aufgabensammlung angepasst ; es enthält nicht den Text der Aufgaben, sondern teilt lediglich die Lösungen mit, wobei es häufig keine Abbildungen bringt, sondern sich auf die der Aufgabensammlung stützt. Das NEUBERsche Buch ist daher nur zusammen mit der Aufgabensammlung zu lesen.

Die Aufgabensammlung Mestscherski erschien 1955 als 13. Band der Sammlung »Hochschulbücher für Physik« in deutscher Sprache als Übersetzung der 16. russischen Auflage. Die mehrmals überarbeitete Aufgabensammlung enthält 1363 sorgfältig ausgewählte und mustergültig gruppierte Aufgaben in folgender Aufteilung : Statik starrer Körper 309, Kinematik 327, Dynamik des materiellen Punktes 241, Dynamik des materiellen Systems 364 und endlich aus dem Bereich der Theorie der Schwingungen 122 Aufgaben. Das vielseitige Aufgabenmaterial behandelt überwiegend Probleme der technischen Mechanik. Die Aufgabensammlung bringt auch die Lösungsresultate und erteilt an einigen Stellen auch Ratschläge für die Lösungen.

Das NEUBERsche Buch enthält lediglich ein kurzes Vorwort des Verlages. Hiernach verfolgt das Werk einerseits den Zweck, die sich mit dem Studium der Mechanik befassenden Hörer anzuleiten und ihnen auch ohne Zuhilfenahme spezieller Lehrbücher die Lösung komplizierterer Aufgaben zu ermöglichen, anderseits Technikern und Physikern durch Ausarbeitung der Aufgaben die Möglichkeit zur Vertiefung ihrer Kenntnisse zu bieten. Diesem letzteren Zweck entsprechen die mitgeteilten Lösungen vollkommen, und insbesondere die Leiter der Übungen in Mechanik auf den Universitäten können die Lösungen ausgezeichnet verwenden.

Wird die Aufgabensammlung von dem Gesichtspunkt der Hörer aus beurteilt, so empfindet man das Fehlen einer kurzen Zusammenfassung der zur Lösung verwendeten Lehrsätze und Zusammenhänge am Anfang der einzelnen Aufgabengruppen als fühlbaren Mangel. (In der Aufgabensammlung Mestscherski sind die Aufgaben in 50 kleinere Gruppen eingeteilt.) Derartige Zusammenfassungen sind nicht nur für den Anfänger nützlich, sondern würden auch die Einheit des Buches fördern. Die reiche Literatur der Mechanik is hinsichtlich der Anschauungen, der Behandlungsweise sowie der Bezeichnungen sehr vielfältig, und offensichtlich gilt dies auch für den Unterricht der Mechanik an den Universitäten. Die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten für den Anfänger, der die Literatur über die Mechanik noch kaum kennt, könnte man durch einen kurzen einleitenden Abschnitt an der Spitze der kleineren Aufgabengruppen leicht überbrücken, wodurch auch die Benutzung spezieller Lehrbücher überflüssig würde.

Vergleichen wir die Lösungen der einzelnen kleineren Aufgabengruppen, so ergibt sich kein einheitliches Bild. Das gewaltige Aufgabenmaterial wurde wahrscheinlich von zahlreichen Mitarbeitern bearbeitet, was sich in diesem Fall auch auf die Einheitlichkeit des Buches auswirkt. Die Lösungen der meisten Aufgabengruppen sind durch sorgfältig hergestellte Abbildungen illustriert, und der Text enthält selbst für den Anfänger genügend Hinweise. Demgegenüber gibt es einige Aufgabengruppen, bei denen das Abbildungsmaterial und der Textteil für den jungen Hörer schwer zu verfolgen sind.

Aufbau und Reihenfolge der Aufgaben sind in der Aufgabensammlung vom didaktischen Gesichtspunkt einwandfrei. Es wäre daher wünschenswert und auch lohnend, die ersten Aufgaben der einzelnen Gruppen ausführlicher auszuarbeiten ; die späteren können bereits kürzer gefasst sein. Dieser Wunsch gilt besonders für die am Anfang des Buches befindlichen Aufgabengruppen, da durch eine leicht verständliche Behandlungsweise der hier ausgearbeiteten Aufgaben der Leser zur grössere Selbständigkeit beanspruchenden Arbeit der späteren Aufgaben besser angeregt werden kann. Es ist bedauerlich, dass gerade am Anfang des statischen Teils einige Aufgabengruppen besonders wortkarg abgefasst sind. Infolgedessen verschwindet hier an einzelnen Stellen der mechanische Gehalt der Aufgaben in den trigonometrischen Formeln.

Im allgemeinen sind jedoch die Lösungen der Aufgabengruppen des *statischen Teils* gut gelungen. Die Ausarbeitung erfolgt zumeist durch rechnerisches Verfahren, doch findet man auch gut gelungene zeichnerische Lösungen. Unter diesen sind insbesondere die Abbildungen beachtenswert, wo die Grösse des Klischees genau dem Massstab der Figur entspricht, so dass der Leser die Resultate durch unmittelbare Messung auch selbst festzustellen vermag.

Vektorrechnungen sind nur bei räumlichen Kraftsystemen anzutreffen; die Lösungen der Aufgaben aus dem Gebiet der räumlichen Kraftsysteme sind im allgemeinen gut gelungen, ebenso wie die Schwerpunktbestimmungen.

Man kann es jedoch beanstanden, dass die Lösung in einzelnen Fällen (z. B. bei den Aufgaben Nr. 136, 137 und 159) nicht alle Kräfte erforscht, denen vom Gesichtspunkt des Gleichgewichts Bedeutung zukommt; in der Lösung wird das Gleichgewicht gar nicht untersucht, sondern werden nur die Gleichungen niedergeschrieben, welche auf die gestellte Frage Antwort geben. In didaktischer Hinsicht ist dieser Mangel beinahe als Fehler zu bezeichnen. Merkwürdig wirkt es auch, wenn der Lageplan und der Kraftplan eines Fachwerkes sich auf verschiedenen Seiten des nämlichen Blattes befinden (Aufgaben Nr. 157, 206, 209).

Es ist erwähnenswert, dass zahlreiche statische Aufgaben vorhanden sind, die sich zur Übung der Planimetrie und Trigonometrie hervorragend eignen. Der bescheidene mechanische Gehalt dieser Aufgaben lässt sich auch in der Mittelschule klären, die aus denselben zur Belebung des Mathematik- und Physikunterrichtes Nutzen ziehen könnte.

Für den Physikunterricht in den Mittelschulen findet man auch am Anfang des *kinematischen Abschnitts* zahlreiche gute Übungsbeispiele. Aber auch für den Mathematikunterricht an der Universität sind zahlreiche zweckmässige Beispiele anzutreffen. Im kinematischen Teil finden wir eher analytische Lösungen als Konstruktionen. Die mathematische Betrachtungsweise geht bereits etwas zu Lasten der mechanischen, obwohl der mathematische Teil durch einzelne mechanische Überlegungen beträchtlich verkürzt werden könnte. Mitunter — insbesondere im Zusammenhang mit den Coriolis-Beschleunigungen — fühlt man den Mangel einzelner erklärender Abbildungen. Lösungen durch gute Vektor-Abbildungen wären im allgemeinen übersichtlicher und auch die Deutung der Bezeichnungen würde hierdurch gewinnen. Beispielweise fördern derartige gute Abbildungen die Verfolgung der Lösungen der 24. und 25. Aufgabengruppen.

Die ersten Aufgabengruppen des *dynamischen Teils* sind sorgfältig ausgearbeitet, und auf Grund der ausreichenden Abbildungen sind die Berechnungen auch für den Anfänger leicht verständlich. Demgegenüber erfolgte z. B. bei den Abbildungen der 31. Aufgabengruppe die Auftragung der Kräfte nicht genügend sorgfältig; ohne Kräfte kann man aber kinetische Aufgaben nicht behandeln. In dieser Gruppe sind einige Aufgaben nachlässig behandelt, was jedoch durch die folgende Aufgabengruppe sogleich gutgemacht wird, in der die Lösungen von gründlichen Zeichnungen begleitet und auch in Einzelheiten einwandfrei sind.

Die Lösungen der Aufgaben aus dem Gebiet der Dynamik der Systeme sind ebenfalls ziemlich unterschiedlich. Es gibt Gruppen mit mustergültigen Lösungen und — in geringerer Zahl — solche, die für Anfänger zu knapp gehalten sind und Mängel aufweisen. Man hat den Eindruck, als ob einzelne Mitarbeiter die Meinung vertreten würden, die Aufgabe sei ein Problem, bei dem die Lösung das Ziel darstellte; dabei ist doch die Aufgabe nur ein Mittel, um sich die Theorie für die Praxis zu eigen zu machen. Ganz allgemein kann man beanstanden, dass die die Bewegung bestimmende Bedeutung der Kräfte in mehreren Lösungen nicht genügend zum Ausdruck kommt.

Die überwiegende Mehrzahl der im NEUBERschen Buch enthaltenen Lösungen ist jedoch das Ergebnis sorgfältiger Arbeit, und die Lösungen werden auch den Hörern der Universitäten in ihren mechanischen Studien wertvolle Hilfe bieten. Die aufgezählten Mängel wurden hauptsächlich mit Rücksicht auf die Universitätshörer und von dem Gesichtspunkte einer eventuellen Neuauflage angeführt.

Es wäre sehr wünschenswert, in einer Neuauflage bei der Ausarbeitung der einzelnen Aufgaben — soweit die Möglichkeit dazu besteht — einzelne Aufgaben ausser durch rechnerisches auch durch zeichnerisches Verfahren zu lösen, so dass durch parallele Anwendung der beiden Verfahren ihre Vorteile dem Leser klar werden. Infolge der streng systematischen Gruppeneinteilung der Mestscherskischen Aufgabensammlung lassen sich die Aufgaben der einzelnen Gruppen nur auf Grund der in den Gruppentiteln angegebenen Lehrsätze oder Verfahren behandeln. Es besteht jedoch kein Hindernis, am Ende der Lösungen der einzelnen Aufgabengruppen diejenigen Aufgaben aus anderen Gruppen anzuführen, die auch an Hand des im Titel der Aufgabengruppe bezeichneten Lehrsatzes oder Verfahrens gelöst werden können, und den Leser zur Ausarbeitung der Aufgaben anzuregen.

Letzten Endes wird aber das NEUBERsche Werk auch in seiner heutigen Form allen, die sich mit den Fragen der technischen Mechanik zu beschäftigen wünschen, ausgezeichnete Hilfe leisten, und auch die sich mit Mathematik befassenden Leser finden darin gute Beispiele für Differentialgleichungen.

Prof. Á. MUTTNYÁNSZKY

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1957. VIII. 13. — Terjedelem: 8,75 (A/5) ív, 24 ábra

43122/57 — Akadémiai Nyomda, Gerlóczy-u. 2. — Felelős vezető: Bernát György

The *Acta Physica* publish papers on physics, in English, German, French and Russian.
The *Acta Physica* appear in parts of varying size, making up volumes.
Manuscripts should be 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 a volume. Orders may be placed with "*Kultura*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Physica* paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des travaux du domaine de la physique.
Les *Acta Physica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en volumes. On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante :

Acta Physica, *Budapest* 62, *Postafiók* 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.
Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.
On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultura*» (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. — Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Physica*» публикуют трактаты из области физических наук на русском, немецком, английском и французском языках.
«*Acta Physica*» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.
Предназначенные для публикации рукописи 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 предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultura*» (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Текущий счет: № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

26,— Ft

INDEX

Zs. Náray and *M. Tóth:* On the Reflection on Transparent Photocathodes — *Ж. Нарай* и *М. Тот:* О коэффициенте отражения полупрозрачных фотокатодов ФЭУ 379

L. Jánossy: On the Determination of the Energy of a Particle from its Track in an Emulsion — *Л. Яноши:* Определение энергии частиц в эмулсии по траекториям 385

L. Jánossy and *Zs. Náray:* The Interference Phenomena of Light at Very Low Intensities *Л. Яноши* и *Ж. Нарай:* Интерференционные явления при весьма малых интенсивностях света 403

T. Tietz: On the Diamagnetism of the Thomas-Fermi Ion — *Т. Тиетц:* О диамагнетизме иона Томаса-Ферми 427

P. Szépfalussy: On the Fermi Zero-point Kinetic Energy of Particles with Spin ½ — *П. Сепфалуши:* О кинетической энергии полуспиновых частиц при нулевом уровне по Ферми 433

R. Gáspár: United Atom Treatment of the H_2 Molecule — *Р. Гашпар:* Рассмотрение молекулы H_2 как обьдбиненный атом 447

R. Gáspár and *K. Molnár:* Electronic Structure of the Po Atom — *Р. Гашпар* и *К. Молнар:* Электронная структура атома Po 455

Краткие сообщения — Brief reports — Kurze Mitteilungen

Gy. Gergely, Gy. Almássy and *J. Ádám:* The Absolute Measurement of Light Intensity by a Direct-reading Thermistor Bolometer 463

G. Marx: Selection Rules in the One K Meson Theory 469

Letter to the Editor

L. Ernst: Long Time-constant Decay Effect of Oxide-coated Cathodes 473

Обзор книг — Reviews of Books — Buchbesprechungen

H. Neuber: Lösungen zur Aufgabensammlung Mestscherski. Hochschulbücher für Physik 487