Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

**Band:** 30 (1957)

Heft: IV

Vereinsnachrichten: Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen

Gesellschaft

Autor: [s.n.]

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 30.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

## Bericht über die Tagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft

in Brunnen, am 4./5. Mai 1957

Präsident: Prof. Dr. W. Pauli (Zürich),

Vizepräsident: Prof. Dr. J. Rossel (Neuchâtel),

Sekretäre: Dr. K. P. MEYER (Basel),

Dr. A. P. Speiser (Oberrieden).

## Geschäftlicher Teil.

Als ordentliche Mitglieder wurden aufgenommen: Die Herren J. M. Jauch (Jowa city), J. Durand (Renens), R. Wagner (Basel), W. Czaja (Basel), M. Gribi (Küsnacht, ZH), G. Reinhold (Basel), R. Patzelt (Wien), H. Paul (Wien), Ch. F. Perdrisat (Zürich), H. J. Leisi (Zürich), T. Y. Chen (Marly le Petit), J. Müller (Zürich), H. E. Knoepfel (Zürich), T. Fischer (Zürich), Y. Tièche (Zürich), H. Baltensperger (Zürich), H. Kunz (Zürich).

Die S.P.G. zählt zur Zeit 502 Mitglieder.

Die Jahresrechnung und der Revisorenbericht werden vorgelegt und genehmigt.

Prof. M. Fierz, Redaktor der Helvetica Physica Acta, erstattet Bericht über die Situation unserer Zeitschrift.

Prof. A. Perrier, Präsident des Schweiz. National-Komitees für Physik erstattet ebenfalls seinen jährlichen Bericht.

Die Versammlung wählt den neuen Vorstand, der nun folgende Zusammensetzung aufweist:

Präsident: Prof. Dr. J. Rossel (Neuchâtel),

Vizepräsident: Prof. Dr. H. Staub (Zürich),

Sekretäre: Prof. Dr. J. Ackeret (Zürich),

Dr. K. P. Meyer (Basel).

Zum Abschluss der Frühjahrstagung in Brunnen trafen sich am Sonntagmittag noch ungefähr 40 Personen zu einem Ausflug nach Seelisberg.

Die nächste Tagung wird im Rahmen der 137. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 22. September 1957 in Neuchâtel stattfinden.

## Wissenschaftlicher Teil.

Einige Beiträge aus dem Gebiete der angewandten Physik erscheinen in der "Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik (ZAMP)".

## Über eine Beziehung zwischen Halbleiterstrukturen und Atomeigenschaften

von. E. Mooser (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich), und W. B. Pearson (Division of Pure Physics, National Research Council, Ottawa, Canada).

Nachdem von verschiedenen Autoren Versuche unternommen wurden, die charakteristischen Daten eines Halbleiters wie z. B. Aktivierungsenergie und Ladungsträgerbeweglichkeiten mit den Eigenschaften seiner chemischen Komponenten in Beziehung zu bringen, sei hier kurz auf einen Zusammenhang zwischen den Kristallstrukturen der Halbleiter und der Stellung ihrer Komponenten im Periodischen System hingewiesen.

Dieser Zusammenhang lässt sich leicht aus der in jüngster Zeit eingehend diskutierten¹) Natur der chemischen Bindung in Halbleitern erkennen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die "Halbleiterbindung" vorwiegend kovalent ist, und dass sich die Anionen stets entweder mit s- und p- oder nur mit p-Elektronen an der Bindung beteiligen. Wir dürfen daher erwarten, die den verschiedenen Formen von sp-Hybridbindungen und den p-Bindungen entsprechenden Koordinationspolyeder — Zwei- und Dreiecke im Falle von sp- und  $sp^2$ -Bindungen, Tetra- und Oktaeder bei  $sp^3$ - und p-Bindungen — als wichtige Bauelemente der Halbleiterstrukturen anzutreffen. Diese Erwartung wird in der Tat durch die Erfahrung bestätigt.

Um die Frage zu beantworten, in welcher Weise das Auftreten dieser Koordinationspolyeder mit der Stellung der Atome im Periodischen System zusammenhängt, erinnern wir uns an die von Laves<sup>2</sup>) angegebenen geometrischen Prinzipien, welchen die Strukturen ideal kugelförmiger Atome genügen. Demnach streben diese Strukturen nach möglichst guter Raumerfüllung, möglichst hoher Symmetrie und ihre Bauverbände nach möglichst hoher Dimension. Die ausgeprägten Richtungseigenschaften kovalenter Bindungen gestatten es aber nicht, die Atome in Halbleitern auch nur näherungsweise als kugelförmig anzunehmen. Daher sind die sich aus obigen Prinzipien ergebenden Strukturen nur Grenzfälle, denen die Halbleiterstrukturen zustreben, wenn der kovalente Charakter der Bindung abnimmt.

Nun bilden sich infolge der abnehmenden Richtungseigenschaften der atomaren Wellenfunktionen der Valenzelektronen<sup>3</sup>) die kovalenten Bindungen immer weniger gut aus, wenn man innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems von den leichten zu den schweren Atomen übergeht. In Übereinstimmung mit den geometrischen Prinzipien ergibt sich daher mit zunehmendem Atomgewicht der Komponenten in der Regel folgende Sequenz der Koordinationspolyeder: Zweieck, Dreieck, Tetraeder, Oktaeder und schliesslich eine dichtester Kugelpackung entsprechende Koordination. Mit Graphit, Diamant, Silizium, Germanium, grauem und weissem Zinn und mit Blei stellt die Gruppe IVB ein anschauliches Beispiel dieser Regel dar. Es ist interessant, in diesem Zusammenhang festzustellen, dass mit dem Überwiegen der geometrischen Prinzipien als strukturbestimmende Faktoren die Halbleitereigenschaften verloren gehen, da die Bedingungen der "Halbleiterbindung" nicht mehr erfüllt sind.

Der kovalente Charakter der Bindungen kann aber auch auf Kosten heteropolarer Kräfte verloren gehen. Das wird immer dann der Fall sein, wenn die Differenz der Elektronegativitäten von Anion und Kation gross ist, und man versteht in dieser Weise z. B. die dichtere Packung und höhere Symmetrie des Steinsalzgitters von CdO gegenüber dem Zinkblende- bzw. Wurtzitgitter von CdS.

Eine ausführliche Diskussion der Halbleiterstrukturen auf Grund des hier skizzierten Zusammenhangs erscheint demnächst an anderem Orte.

## Literatur.

- 1) E. Mooser und W. B. Pearson, J. Electronics I, 629 (1956).
- 2) F. Laves, Theory of Alloy Phases, American Soc. for Metalls, Cleveland, Ohio, 1956
- 3) U. Dehlinger, Theoretische Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin 1955.

## Zur Frage des Einbaus von Mangan in $\alpha$ -Zinn

von T. FISCHER und K. A. MÜLLER (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Wenn man Mn in Konzentrationen von  $10^{19}-10^{21}/\mathrm{cm^3}$  in  $\beta$ -Zinn legiert und dieses zu  $\alpha$ -Zinn umwandeln lässt, so ergibt die unterhalb  $250^{0}$  K an solchen Proben gemessene Suszeptibilität einen Langevin-Paramagnetismus mit einer Magnetonenzahl von p=4,2. Daraus ist es naheliegend zu folgern, dass das Mn<sup>IV</sup> mittelst  $sp^3$ -Tetrahybriden im grauen Zinn eingebaut ist<sup>1</sup>). Wir haben die gleichen Versuche unternommen, jedoch die Suszeptibilität sowohl

am grauen als auch am weissen Zinn gemessen. Der durch die Einlegierung des Mn erzeugte Paramagnetismus ist unabhängig von der Modifikation des Zinns und gehorcht sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen je einem Curie-Weiss-Gesetz. Die effektiven Magnetonenzahlen sind von der thermischen Behandlung der Proben oberhalb 300° K abhängig.

Es ist bekannt, dass sich das Mn nicht ins weisse Zinn einbauen lässt<sup>2</sup>). Daraus schliessen wir, dass das Mn bei den hier angegebenen Konzentrationen nicht im  $\alpha$ -Sn eingebaut ist, sondern in einer oder mehreren Mn-Sn-Verbindungen in den Proben, eventuell in der Form sehr kleiner Kristallite, vorhanden ist. Die in der  $\alpha$ -Phase gemessene Leitfähigkeit und der Halleffekt zeigen, dass das Mn elektrisch nicht wirksam ist, was mit der hier angegebenen Schlussfolgerung nicht in Widerspruch steht<sup>3</sup>).

#### Literatur.

- 1) G. Busch und E. Mooser, Helv. Phys. Acta 26, 652 (1953).
- <sup>2</sup>) R. Hilsch, Göttingen, pers. Mitteilung.
- 3) G. Busch und K. A. Müller, Helv. Phys. Acta 28, 310 (1955). In dieser Arbeit wurden die Hall-Koeffizienten der Proben Mn 1 und Mn 2 als positiv angegeben. Die Nachprüfung ergab, dass sie negativ sind. Das Mn ist somit im grauen Zinn nicht als sehr schwacher Akzeptor, sondern überhaupt nicht wirksam.

## Paramagnetische Resonanz von Fe3+-Ionen in SrTiO3-Einkristallen

von K. A. MÜLLER (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Eine ausfährliche Arbeit erscheint demnächst in den Helv. Phys. Acta. Eine Notiz befindet sich im Arch. Sciences 6e Colloque Ampère St-Malo 1957.

#### Magnetische Suszeptibilität vom flüssigen Selen und Tellur

von G. Busch und O. Vogt (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Die isomorphen Elemente Se und Te besitzen Kettenstruktur. Jedes Se- bzw. Te-Atom hat zwei nächste Nachbarn in der Kette und vier übernächste Nachbarn in den benachbarten Ketten. Während die Bindungen in der Kette vorwiegend kovalenter Natur sind, lassen sich die Bindungen zwischen den Ketten nicht allein auf die van der Waalschen zurückführen. Nach von Hippel\*) werden

<sup>\*)</sup> Die aussergewöhnlich umfangreiche Literatur wird in einer späteren ausführlichen Publikation angegeben.

sie zum Teil der Paulingschen Resonanzbindung zugeschrieben, welche oft metallischen Charakter aufweist.

Röntgenographische Untersuchungen am flüssigen Se bzw. Te zeigen, dass die Bindungen in der Kette beim Schmelzvorgang bestehen bleiben, während sich dabei die Bindungen zwischen den Ketten nach Lark-Horowitz stark ändern. Nach ausführlichen Untersuchungen von Borelius et al., Henkels und Maczuk, Lizell u. a. ist das flüssige Se ein Halbleiter mit einer Eigen-Aktivierungsenergie von 2,3 eV. Mit steigender Temperatur nimmt die Länge der Se-Ketten ab. Die unabgesättigten Valenzen der Endatome der Ketten können eine wesentliche Rolle bei der inneren Reibung und elektrischen Leitung spielen. Das flüssige Te verhält sich gegenüber Se sehr verschieden. Nach Blum und Regel, Epstein und Fritzsche, Johnson u. a. zeigen sowohl die elektrische Leitfähigkeit und Thermospannung wie auch der Hall-Koeffizient am Schmelzpunkt einen unstetigen Sprung, welcher darauf hindeutet, dass Te im flüssigen Zustand "metallischer" ist als im festen. Dieser Übergang Halbleiter-Metall ist jedoch nicht vollständig und setzt sich im flüssigen Zustand fort.

Ältere Suszeptibilitätsmessungen\*) am flüssigen Se stammen von Curie und Honda, am flüssigen Te von Honda, Endo und Rao und Govindarajan. Bhatnagar, Lessheim und Khanna fanden qualitativ eine Verminderung der diamagnetischen Suszeptibilität von flüssigem Se bei hohen Temperaturen, welche sie der Entwicklung von Se<sub>2</sub>-Dampf zuschrieben. Unsere Messung zeigt ebenfalls eine Abnahme des Diamagnetismus vom flüssigen Se und Te mit zunehmender Temperatur. Jedoch lässt unsere Versuchsanordnung den eindeutigen Schluss zu, dass im vorliegenden Fall diese Abnahme von der flüssigen Phase des Se bzw. Te herrührt.

Unsere Messung erfolgt mit der Gouy-Methode, welche im Prinzip nur die Bestimmung der Volumensuszeptibilität  $\varkappa$  erlaubt. Die Massensuszeptibilität  $\chi$  ergibt sich aus der Beziehung  $\chi = \varkappa/\varrho$ . Die Dichte  $\varrho$  vom flüssigen Se ist nur bis ca. 400° C genau bekannt.

Spektroskopisch reines, polykristallines Se bzw. Te wurde im Vorvakuum in Messröhrchen aus Quarzglas gegossen und abgeschmolzen. Das Röhrchen steht symmetrisch zur Magnetachse. Falls sich paramagnetischer Dampf entwickelt, so nimmt er den leeren Platz vorwiegend in der oberen Hälfte des Röhrchens ein,

<sup>\*)</sup> Sämtliche Zitate über magnetische Messungen befinden sich in: GMELINS Handbuch der anorg. Chemie Nr. 10, Se(A), S. 231 (1954); Nr. 11, Te, S. 204 (1940).

wodurch ein scheinbar diamagnetischer Ausschlag verursacht wird. Die Länge der Probe wurde so gewählt, dass sich ihr oberes Ende im homogenen Magnetfeld befindet und folglich keine Kraftwirkung im Magnetfeld erfährt. Dadurch spielt die Änderung der Probenlänge mit der Temperatur keine Rolle. Die Se-Proben wurden vor der Messung zur Umwandlung in die hexagonale Modifikation ca. 12 bis 36 Stunden bei 150° C gehalten.

Der Temperaturbereich der Messungen erstreckt sich von 80° K bis 1000° K für Se bzw. bis 1290° K für Te. Bei Zimmertemperatur beträgt die Massensuszeptibilität  $\chi$  für hexagonales Se: — 2,80·10<sup>-7</sup>; für glasiges Se: — 3,26·10<sup>-7</sup>; für Te — 2,90·10<sup>-7</sup>. Trotz der relativ grossen Unsicherheit von  $\pm$  4% sind die absoluten Werte vom hexagonalen Se und Te auffallend klein gegenüber den Literaturwerten, wo  $\chi$  für hexagonales Se und Te zu ca. — 3,1·10<sup>-7</sup> angegeben wird. Im festen Zustand ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für Se und Te in Übereinstimmung mit früheren Messungen gering.

Am Schmelzpunkt ändert sich Volumensuszeptibilität sowohl für hexagonales Se wie auch für Te sprunghaft, jedoch in entgegengesetzter Richtung:

$$\begin{split} \varkappa_{\text{hex. Se fest}}^{T_s} &= -12{,}53\cdot 10^{-7}, \;\; \varkappa_{\text{Se flüssig}}^{T_s} = -13{,}47\cdot 10^{-7} \;\; \text{bzw.} \\ \varkappa_{\text{Te fest}}^{T_s} &= -15{,}20\cdot 10^{-7} \;\; \varkappa_{\text{Te flüssig}}^{T_s} = - \;\; 7{,}67\cdot 10^{-7}. \end{split}$$

Im flüssigen Zustand nehmen die diamagnetischen Volumensuszeptibilitäten  $\varkappa$  von Se und Te mit steigender Temperatur ab, aber mit verschiedenen Vorzeichen der Krümmung der  $\varkappa$ -T-Kurve. Im Falle vom flüssigen Se lässt sich die  $\varkappa$ -T-Kurve durch die Beziehung  $\varkappa=\varkappa_0+c\,e^{-U/kT}$  approximieren, wobei  $\varkappa_0=-13,56\cdot 10^{-7},$   $c=2,88\cdot 10^{-5},\ U=0,4$  eV sind. Bei  $1000^{\circ}$  K erreicht  $\varkappa$  einen Wert von  $-10,78\cdot 10^{-7}$ . Die  $\varkappa$ -T-Kurve für Te biegt konvex nach oben. Oberhalb  $980^{\circ}$  K wird flüssiges Te paramagnetisch,  $\varkappa$  erreicht bei  $1286^{\circ}$  K einen Wert von  $+2,6\cdot 10^{-7}$ . Beim Erstarren sind beide  $\varkappa$ -T-Kurven bis zu einer Unterkühlung um 70 bis  $80^{\circ}$  reproduzierbar, falls die Abkühlung sehr langsam vor sich geht. Durch rasche Abkühlung wird Se glasig. Dabei wird kein unstetiger Sprung beobachtet.

Im Einklang mit dem Sprung der elektrischen Leitfähigkeit, der Thermospannung und des Hall-Koeffizienten für Te am Schmelzpunkt deutet der Sprung der Suszeptibilität ebenfalls auf eine Zunahme des metallischen Bindungscharakters beim Schmelzen hin. Ebenso lässt sich der weitere  $\varkappa$ -T-Verlauf vom flüssigen Te auf den

allmählichen Übergang Halbleiter-Metall mit zunehmender Temperatur erklären.

Die Temperaturabhängigkeit der Volumensuszeptibilität z von Se ist bedeutend kleiner als diejenige von Te. Der Sprung von z am Schmelzpunkt erfolgt in entgegengesetzter Richtung als bei Te, was sich auf eine Abnahme des metallischen Bindungscharakters zwischen den Se-Ketten beim Schmelzen deuten lässt. Dass das glasige Se bei rascher Abkühlung keinen Rücksprung von z aufweist, spiegelt sich in der Tatsache wieder, dass das glasige Se eine bedeutend kleinere elektrische Leitfähigkeit besitzt als die hexagonale Modifikation. Im flüssigen Zustand kann die Abnahme von z mit steigender Temperatur zwar zum Teil auf die starke Temperaturabhängigkeit der Dichte zurückgeführt werden. Ein grober pyknometrischer Versuch zeigt jedoch, dass die Dichte vom flüssigen Se bis zu ca. 900° K linear mit der Temperatur abnimmt, während die z-T-Kurve exponentiell verläuft. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die unabgesättigten Valenzen der Endatome der Se-Ketten sich magnetisch bemerkbar machen, deren Anzahl mit steigender Temperatur infolge der kürzer werdenden Kettenlänge zunimmt. Diese unabgesättigten Valenzen können entweder direkt einen Spinparamagnetismus verursachen oder indirekt durch Temperaturabhängigkeit des Polymerisationsgrades den z-T-Verlauf beeinflussen. Diese Auffassung wird weiter gestützt durch Zähigkeit- und paramagnetische Resonanz-Untersuchungen an flüssigem Schwefel und ferner durch die Suszeptibilitätsmessungen an Se- und Te-Pulver, wo eine ständige Abnahme des Diamagnetismus mit abnehmender Korngrösse beobachtet wurde. Eine grobe Abschätzung der Suszeptibilität von solchen unabgesättigten Valenzen im Sinne der Langevinschen Theorie gibt durchaus vernünftige Werte.

Die vorliegende Messung schliesst nicht aus, dass der Selen- bzw. Tellurdampf paramagnetisch sein kann, jedoch ist dessen Einfluss auf unsere Resultate unerheblich.

## Versuche zur elektrolytischen Abscheidung intermetallischer Verbindungen

von G. Busch, R. Kern und E. Steigmeier (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Eine ausführliche Publikation erscheint später.

## Hall-Effekt von Wismut in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion

von R. Jaggi (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Die mit dem Eigen-Hall-Effekt in 99,97% igem polykristallinem Wismut bestimmten Hall-Koeffizienten betragen  $R_{77^{\circ}\,\mathrm{K}}=-108,5\cdot 10^{-7}\,\mathrm{m}^3/\mathrm{As}$  und  $R_{290^{\circ}\,\mathrm{K}}=-16,9\cdot 10^{-7}\,\mathrm{m}^3/\mathrm{As}^1$ ). Zur Kontrolle wurde nach derselben Methode ein weiterer Wert  $R_{195^{\circ}\,\mathrm{K}}=-35,6\cdot 10^{-7}\,\mathrm{m}^3/\mathrm{As}$  bestimmt; die Temperaturabhängigkeit ist die für Wismut übliche. Die angegebenen Werte sind dem Betrag nach höher als die mit der konventionellen Methode in einem Magnetfeld der magnetischen Induktion B von der Grössenordnung  $1\,\mathrm{Vs/m^2}$  (=  $10^4\,\mathrm{Gauss}$ ) bestimmten. Dies rührt davon her, dass die Hall-Koeffizienten von Wismut in dem untersuchten Temperaturgebiet mit abnehmender magnetischer Induktion beträchtlich anwachsen. Wir arbeitetenmit Induktionen von nur ca.  $5\cdot 10^{-4}\,\mathrm{Vs/m^2}$  bis  $55\cdot 10^{-4}\,\mathrm{Vs/m^2}$  Effektivwert und erhielten dementsprechend grössere Hall-Koeffizienten.

Die Untersuchung des Eigen-Hall-Effekts einerseits und eine Bearbeitung der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Transversaleffekte in Metallen und Legierungen<sup>2</sup>) einschliesslich der Ferromagneten<sup>3</sup>) für die Neuauflage der Tabellen von Landolt-Börnstein anderseits gaben zu den folgenden Betrachtungen Anlass.

Die Hall-Koeffizienten der meisten Substanzen sind von der magnetischen Induktion abhängig, vor allem bei tiefen Temperaturen. Auffallend äussert sich diese Abhängigkeit beim oszillierenden Hall-Effekt<sup>4</sup>), der in den Substanzen auftritt, welche die von der Haas und van Alphen entdeckten Oszillationen der magnetischen Suszeptibilität mit dem Magnetfeld zeigen.

Unter den Metallen weist Wismut eine besonders starke Abhängigkeit von der magnetischen Induktion auf. In Einkristallen steigt im Gebiet der Helium- und Wasserstoff-Temperaturen der Betrag der Hall-Koeffizienten mit der magnetischen Induktion an; diesem Anstieg sind die de-Haas-van-Alphen-Oszillationen überlagert<sup>4</sup>). Oberhalb 70° K nimmt in polykristallinem Material der Betrag des Hall-Koeffizienten mit wachsender magnetischer Induktion ab. Die Kurve R = R (B) ist konvex gegen die B-Achse gekrümmt. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Hall-Koeffizient  $R_{\perp}$  (Magnetfeld senkrecht zur trigonalen Achse) von Einkristallen.

Mit Ausnahme der Untersuchungen von Heaps<sup>5</sup>) und Klaiber<sup>6</sup>), die ein ausserordentlich starkes Anwachsen des Hall-Koeffizienten<sup>7</sup>) unterhalb 1·10<sup>-4</sup> Vs/m<sup>2</sup> als nicht reproduzierbar nachwiesen, wurden die Hall-Messungen nach der konventionellen Methode oberhalb

ca.  $2 \cdot 10^{-2} \,\mathrm{Vs/m^2}$  durchgeführt. Das Verhalten bei kleinen Induktionen und die sich für B=0 ergebenden Hall-Koeffizienten  $R_{B=0}$  sind jedoch von besonderem Interesse. Für deren Bestimmung aus konventionellen Hall-Messungen besteht folgende Möglichkeit: Wird  $RB_z = E_y/J_x = \varrho_H$ , die "résistivité de Hall" nach Perrier, als Funktion von B aufgetragen, so liefert die Neigung der Tangente im Ursprung den Wert  $R_{B=0}$ . Bei kleinen magnetischen Induktionen nimmt  $\varrho_H$  nichtlinear zu und geht dann allmählich in eine Gerade über, was bereits Becquerel<sup>8</sup>) sowie Kamerlingh Onnes und Beckmann<sup>9</sup>) erkannt haben. Die Gerade geht nicht durch den Nullpunkt des  $\varrho_H$ -B-Koordinatensystems und hat eine von  $R_{B=0}$  verschiedene Neigung.

Bei diesem Sachverhalt wird man an den Hall-Effekt in Ferromagneten erinnert, wo  $\varrho_H$  als Funktion von B im wesentlichen durch zwei Geraden dargestellt wird. Demzufolge definiert man im Anschluss an Pugh<sup>10</sup>) zwei von B unabhängige Hall-Koeffizienten  $R_0$  und  $R_1$  und setzt

$$\varrho_H = rac{E_y}{J_x} = R_0 \cdot \mu_0 \, H + R_1 \, M$$
 .

Die Gültigkeit dieser Beziehung ist nicht auf den ferromagnetischen Zustand beschränkt. Setzt man für die Magnetisierung  $M = \mu_0 \chi H$ , so kann die Temperaturabhängigkeit des Hall-Effekts auf die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  zurückgeführt werden. Dies hat Kikoin<sup>11</sup>) für paramagnetische Substanzen gezeigt. Entsprechendes scheint für das diamagnetische Wismut zu gelten, wo eine gewisse Parallele zwischen dem Temperaturverlauf der Suszeptibilitäten und der Hall-Koeffizienten besteht. Ebenso könnte für den oszillierenden Hall-Effekt in zwangloser Weise das Oszillieren der Suszeptibilität verantwortlich gemacht werden.

Von de Haas wurde darauf hingewiesen, dass der Hall-Effekt<sup>3</sup>) und die magnetische Widerstandsänderung<sup>12</sup>) mit der Magnetisierung und damit mit der magnetischen Suszeptibilität verknüpft sind. Dies scheint grundsätzlich der Fall zu sein und ist wohl weiterer experimenteller und theoretischer Nachprüfungen wert.

#### Literaturverzeichnis.

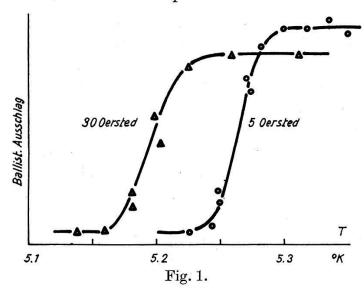
- 1) G. Busch und R. Jaggi, ZAMP 4, 425 (1953).
- <sup>2</sup>) R. Jaggi in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, 2. Band, 6. Teil, zur Zeit im Druck (Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg).
- 3) R. JAGGI und F. HULLIGER, ibid.
- 4) A. N. GERRITSEN und W. J. DE HAAS, Physica 7, 802 (1940).

- <sup>5</sup>) C. W. HEAPS, Phys. Rev. **29**, 332 (1927).
- 6) F. Klaiber, Z. Physik 43, 66 (1927).
- 7) P. H. CRAIG, Phys. Rev. 27, 772 (1926).
- 8) J. BECQUEREL, Compt. Rend. 154, 1795 (1912).
- 9) H. KAMERLINGH ONNES und B. BECKMANN, Proc. Amsterdam 15, 319 (1912) (Comm. Leiden Nr. 129c).
- <sup>10</sup>) E. M. Pugh, Phys. Rev. **36**, 1503 (1930).
- <sup>11</sup>) I. K. Kikoin, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) 10, 1242 (1940).
- <sup>12</sup>) W. J. DE HAAS, Proc. Amsterdam 16, 1110 (1914).

## Kritische Magnetfelder von supraleitendem Vanadium

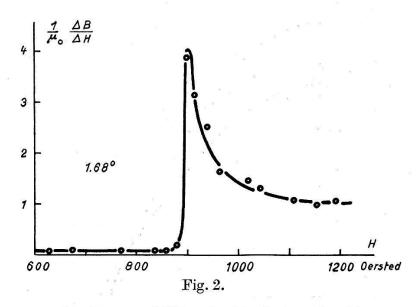
von G. Busch und J. Müller (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich).

Vanadium kommt als typischem Vertreter der sogenannten harten Supraleiter aus verschiedenen Gründen besondere Bedeutung zu<sup>1</sup>). Die Streuungen der bisherigen magnetischen Messungen<sup>2</sup>)<sup>3</sup>) über die Phasenumwandlung sind auf die Schwierigkeit zurückzuführen, in bezug auf chemische Reinheit und Spannungszustand einwandfreie Präparate darzustellen. Im Laufe unserer Untersuchungen an Legierungen harter Supraleiter haben wir 5 reine Vanadium-Proben durch thermische Dissoziation des Jodids hergestellt. Die Anlage, die speziell im Hinblick auf die Reindarstellung von Legierungen entwickelt wurde, soll in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

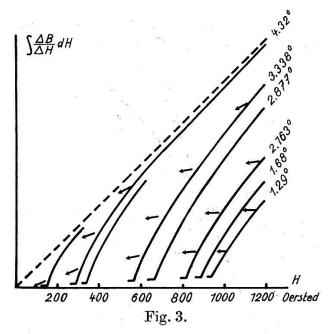


Die Proben waren an einer Wolfram-Seele von 0,05 mm Dicke bis zu einem Durchmesser von 1 bis 2 mm angewachsen. Schliffbilder zeigen eine kompakte Struktur mit Korngrössen der Kristallite von einigen <sup>1</sup>/<sub>10</sub> mm. Für die magnetischen Messungen wurden die ca. 60 mm langen zylindrischen Proben oberflächlich poliert. Der ge-

messene Restwiderstand  $R(6^{\circ} \text{ K})/R(293^{\circ} \text{ K})$  von 0,03, die mittlere, nach Elektropolieren und Ätzen bestimmte Vickers-Mikrohärte von 70 kg\*/mm² und die Sprungbreite im Feld 0 von 0,05° (Fig. 1) deuten auf eine für Vanadium beachtliche Reinheit hin.

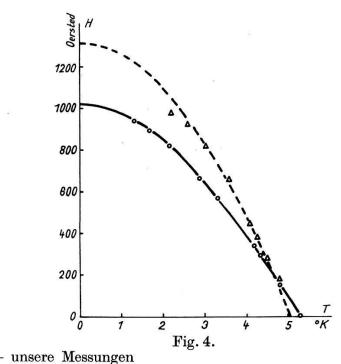


Die Messung der Permeabilität in Funktion der Temperatur und des longitudinalen Magnetfeldes erfolgte durch Einschalten eines kleinen Zusatzfeldes von 5 bis 10 Oersted und Beobachtung des



ballistischen Ausschlages über einen empfindlichen photoelektrischen Verstärker. Die Temperatur war unterhalb  $4,17^{\circ}$  K auf  $0,001^{\circ}$  und oberhalb  $4,17^{\circ}$  K auf  $0,01^{\circ}$  stabilisiert. An den verschiedenen Proben wurden im Feld 0 Sprungpunkte zwischen 5,28 und  $5,30^{\circ}$  K gemessen.

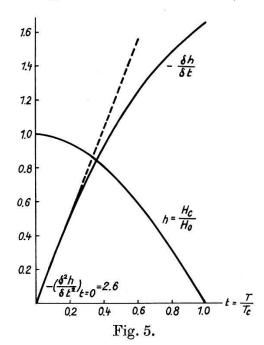
Fig. 2 zeigt eine typische Messkurve des eindringenden Feldes bei konstanter Temperatur. Durch Integration wurden daraus die B(H)-Kurven von Fig. 3 ermittelt, wobei die Pfeile die Richtung



---- Corak, Goodman, Satterthwaite und Wexler (kalorimetrisch)

\( \Delta \) Wexler und Corak (magnetisch).

der Induktion bei fallendem Magnetfeld andeuten. Daraus ist ersichtlich, dass der eingefrorene Fluss mit sinkender Temperatur



zunimmt. Fig. 4 zeigt die scharfen Eindringfelder in Funktion der Temperatur.

Auffallend ist der niedrige Wert des kritischen Feldes am absoluten Nullpunkt von 1020 Oersted sowie die starke Abweichung von der parabolischen Form, indem  $1-(T/T_c)^2-H_c/H_0$  im Maximum 0,05 erreicht. Unter Berücksichtigung der nicht-quadratischen Abhängigkeit der kritischen Felder von der Temperatur (Fig. 5) führen unsere Werte zu einer spezifischen Elektronenwärme

$$\begin{split} \gamma &= - V_m \frac{\mu_0 H_0^2}{T_c^2} \Bigg[ \frac{\partial^2 \left( \frac{H_c}{H_0} \right)}{\partial \left( \frac{T}{T_c} \right)^2} \Bigg]_{T=0}^{} = (6.4 \, \pm \, 0.2) \cdot 10^{-3} \\ &\text{Joule mol}^{-1} \, \text{grad}^{-2}, \\ \left( V_m = \text{Molvolumen} = 8.34 \, \text{cm}^3, \; \mu_0 = 4 \, \pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{V sec}}{\text{Am}} \right) \end{split}$$

die von den kalorimetrisch ermittelten Werten 8,96·10<sup>-3</sup> Joule mol<sup>-1</sup>grad<sup>-2</sup> <sup>4</sup>) bzw. 9,26·10<sup>-3</sup> Joule mol<sup>-1</sup> grad<sup>-2</sup> <sup>5</sup>) beträchtlich abweicht. Das Maximum der Elektronenwärme von Vanadium, aufgetragen als Funktion der Valenzelektronen der Übergangsmetalle<sup>6</sup>) würde demzufolge weniger ausgeprägt erscheinen. Die Frage nach dem Grund der Diskrepanz mit den kalorimetrischen Messungen muss jedoch offen gelassen werden, wobei es eventuell möglich ist, dass die magnetischen Eindringfelder nicht mit denjenigen des thermodynamischen Phasengleichgewichts identifiziert werden dürfen.

#### Literatur.

- 1) J. MÜLLER, Helv. Phys. Acta, demnächst.
- <sup>2</sup>) R. T. Webber, J. M. Reynolds und T. R. McGuire, Phys. Rev. 76, 293 (1949).
- 3) A. Wexler und W. S. Corak, Phys. Rev. 85, 85 (1952).
- 4) R. D. Worley, M. W. Zemansky und H. A. Boorse, Phys. Rev. 99, 447 (1955).
- <sup>5</sup>) W. S. Corak, B. B. Goodman, C. B. Satterthwaite und A. Wexler, Phys. Rev. **102**, 656 (1956).
- 6) N. M. Wolcott, Comm. Conférence de physique des basses températures, Paris, 286 (1955).

## A propos de l'effet Hall de l'alliage Fe<sub>3</sub>Al

par J.-P. Jan (Neuchâtel, Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères).

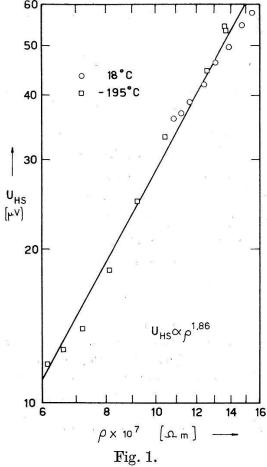
Ces dernières années, de nombreux travaux ont été publiés au sujet du coefficient de Hall extraordinaire  $R_1$  des ferromagnétiques. Expérimentalement, la variation de  $R_1$  en fonction de la température semble liée à celle de la résistivité  $\varrho$  par la relation

$$R_1 - R_0 = A \varrho^n, \tag{1}$$

où A et n sont indépendants de la température, l'exposant n étant

voisin de 2.  $R_0$  est le coefficient de Hall ordinaire, qui peut souvent être négligé par rapport à  $R_1$ . La relation (1) possède une base théorique, d'ailleurs en discussion<sup>1</sup>). Elle a été vérifiée dans des cas où  $\varrho$  varie non seulement sous l'influence de la température, mais aussi sous l'effet de traîtements mécaniques ou thermiques, ou d'adjonctions d'impuretés.

Le but de cette note est de signaler un cas de transformation ordre-désordre, dans lequel la relation (1) se vérifie. Elle se base



Variation de la f. é. m. de Hall à saturation dans l'alliage  $Fe_3Al$  en fonction de la résistivité  $\varrho$ , pour diverses valeurs du degré d'ordre; d'après les mesures d'Akulov et Cheremushkina².

sur des résultats expérimentaux obtenus par Akulov et Cheremushkina²) sur l'alliage Fe<sub>3</sub>Al. On sait que cet alliage subit une transformation ordre-désordre au voisinage de 550°C, son point de Curie étant de 597°C. Par trempe, il est possible d'obtenir, à la température du laboratoire, divers degrés d'ordre de l'alliage, auxquels correspondent diverses valeurs de la résistivité ρ. Fait remarquable, l'aimantation spontanée ne dépend pratiquement pas du degré d'ordre; au zéro absolu, l'alliage ordonné présente une aimantation spontanée supérieure de 1% seulement à celle de l'al-

liage désordonné<sup>3</sup>). L'alliage permet donc d'étudier, à température, aimantation spontanée et composition constantes, l'influence de la résistivité sur le coefficient de Hall.

Akulov et Cheremushkina²) ont mesuré la f. é. m. de Hall à saturation  $U_{Hs}$  et la résistivité  $\varrho$  à  $18^{\circ}$  C et  $-195^{\circ}$  C, pour divers degrés d'ordre de l'alliage. Ils mentionnent entre ces deux grandeurs une relation linéaire, qu'ils appuient de considérations théoriques. La Fig. 1 montre que leurs résultats satisfont également la relation (1);  $U_{Hs}$  y est représenté en fonction de  $\varrho$  sur des échelles logarithmiques. Il est remarquable que les points correspondant aux divers degrés d'ordre et aux deux températures étudiées s'alignent sur la même droite. Comme l'aimantation spontanée varie peu entre  $18^{\circ}$  C et  $-195^{\circ}$  C,  $U_{Hs}$  est pratiquement proportionnel à  $R_1$ , et le graphique donne

 $U_{Hs} \propto R_1 \propto \varrho^{1.86}$ . (2)

Il serait intéressant de poursuivre des expériences de ce genre sur d'autres alliages ferromagnétiques présentant une transformation ordre-désordre.

## Bibliographie.

- R. Karplus et J. M. Luttinger, Phys. Rev. 95, 1154 (1954); J. Smit, Physica 21, 877 (1955).
- 2) N. S. AKULOV et A. V. CHEREMUSHKINA, Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. 102, 45 (1955). Je tiens à remercier Mlle T. Kousmine, qui a bien voulu traduire cet article.
- 3) W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. (London) A 171, 525 (1939).

## Photoleitfähigkeit von Zinkoxyd bei Ohmschen und sperrenden Kontakten

von H. J. Gerritsen, W. Ruppel und A. Rose (Laboratories RCA Ltd., Zürich).

Die vorliegende Untersuchung wurde an pulverförmigem Zinkoxyd mit einer Korngrösse von ungefähr 10<sup>-5</sup> cm vorgenommen. Thermisch adsorbierter Sauerstoff nimmt aus dem Inneren des Korns Elektronen auf. Auf diese Weise werden die Teilchen zum Isolator, weil sich eine Verarmungsrandschicht, die sich vermutlich über das ganze Korn erstreckt, bildet. Es ist andererseits bekannt, dass makroskopische ZnO-Einkristalle eine hohe Leitfähigkeit haben (n-Typ)<sup>1</sup>)<sup>2</sup>).

Die Messungen wurden ausgeführt an einer 20  $\mu$  dicken Schicht von ZnO-Pulver in einem Kunstharz-Bindemittel. Das Bindemittel war wichtig, um durch Feuchtigkeit bedingte Kriechströme zu vermeiden. Im übrigen gab es keinen Beitrag zur Isolation, wie verschiedene Versuche zeigten. Die Dunkel- und Photoströme durch diese Schicht hingen stark von der Art der Elektroden ab und wurden für sperrende und Ohmsche Kontakte untersucht.

a) Sperrender Kontakt. Ein sperrender Kontakt mit der Schicht kann z. B. dadurch gemacht werden, dass negative Sauerstoffionen von einer Koronaentladung der Luft auf die Öberfläche aufgebracht werden. In dieser Weise konnte die Oberfläche der Schicht auf ungefähr - 500 Volt in bezug auf eine geerdete Elektrode auf der Rückseite der Schicht aufgeladen werden. Die Sperrwirkung rührt daher, dass das überschüssige Elektron des negativen Sauerstoffions energetisch zu tief liegt, als dass es in das Leitungsband des Zinkoxyds gelangen könnte. Eine starke Elektronen-Verarmungsschicht überlagert sich so den schon im thermischen Gleichgewicht vorhandenen lokalen Verarmungsrandschichten. Fast alle restlichen freien Elektronen fliessen hierbei ab. Der Widerstand der Schicht wurde gemessen, indem das Absinken des Potentials an der Oberfläche beobachtet wurde. Es wurde eine Relaxationszeit in der Grössenordnung von einem Tag gemessen, die einem spezifischen Widerstand von  $10^{17} \Omega$  cm entspricht.

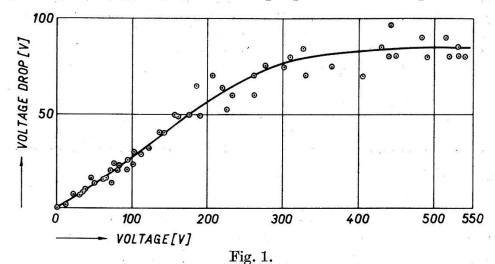
Belichtet man eine aufgeladene Schicht, so beobachtet man ein rasches Absinken des Potentials an der Oberfläche. Aus dem Potentialabfall pro Zeiteinheit wurden die Photoströme berechnet. Es wurde dabei eine Quantenausbeute nahe eins erhalten, d. h. für jedes Lichtquant, das in der negativ geladenen Oberfläche der Schicht absorbiert wird, fliesst ein Elektron zur Erde ab. Es wurde stark absorbierte ultraviolette Strahlung, entsprechend dem Bandabstand von 3,2 eV für Zinkoxyd, verwendet.

Ein zweites bemerkenswertes Ergebnis war, dass für die Photoströme durch die Schicht oberhalb einer bestimmten Spannung Sättigung eintritt. (Fig. 1.) Die Quantenausbeute nahe eins tritt im Sättigungsgebiet auf. Dieses Verhalten ist bezeichnend für den primären Photoeffekt, der normalerweise nur in guten Einkristallen oder extrem dünnen polykristallinen Schichten gefunden wird<sup>3</sup>)<sup>4</sup>).

b) Ohmscher Kontakt. Die bekannteren sekundären Photoeffekte wurden auch in diesen Schichten beobachtet, indem nämlich metallische Kontakte auf die Oberfläche aufgebracht wurden. Wenn an die Metallelektroden eine Spannung gelegt wurde, wurde nur ein vernachlässigbar kleiner Teil der Spannung an den Kontakten verbraucht, um Elektronen aus dem Metall in das Leitungsband des Zinkoxyds zu treiben. Ohmsches Verhalten wurde beobachtet bis zu Feldstärken von  $10^4$  Volt/cm bei einem spezifischen Widerstand von  $10^{13} \Omega$  cm.

Der gleiche spezifische Widerstand wurde erhalten mittels einer Kondensator-Relaxations-Methode mit der ZnO-Schicht als Dielektrikum. Es ist nach diesen Messungen wahrscheinlich, dass  $10^{13}\,\Omega$  cm der spezifische Widerstand der ZnO-Partikel im thermischen Gleichgewicht ist.

Wenn die Schicht zwischen den Metallelektroden belichtet wurde, wurde ein Photostrom beobachtet, der keine Sättigung mit der angelegten Spannung zeigte, sondern proportional zur Spannung und



Abhängigkeit des Spannungsabfalls von der Anfangsspannung nach Belichtung mit 7.10<sup>11</sup> Lichtquanten/cm<sup>2</sup> der Wellenlänge 3680 Å.

umgekehrt proportional zum Quadrat des Elektrodenabstands anstieg. Bei kleinem Elektrodenabstand wurde eine Quantenausbeute  $\gg 1$  gemessen. Bei diesem Versuch wurde eine Elektronen-Lebensdauer von  $10^{-4}$  sec erhalten. Dieses Verhalten ist bezeichnend für den sekundären Photoeffekt.

c) Abklingzeiten der Photoströme. Messungen der Abklingzeiten der sekundären und primären Photoströme ergaben für diese ein Verhältnis von  $10^4$  bei gleicher Konzentration der freien Ladungsträger, wobei die Abklingzeit der sekundären Photoströme mehrere Stunden betrug. Das gleiche Verhältnis wurde gefunden für die Lebensdauern der freien Ladungsträger. Die Lebensdauer im Falle des primären Photostromes ist die Laufzeit durch die  $20~\mu$  dicke Schicht, die bei  $500~{\rm Volt}~10^{-8}$  sec beträgt.

Mittels der Beziehung<sup>6</sup>)

$$\boldsymbol{\tau_0} = \frac{n_t}{n_f} \boldsymbol{\tau_l}$$

 $au_0=$  An- und Abklingzeit der Photoströme.

 $\tau_l = \text{Lebensdauer}$ der freien Ladungsträger.

 $n_t = ext{Konzentration der in Haftstellen gebundenen Ladungsträger}$  in einem kT-breiten Energiebereich nahe dem Ferminiveau.

 $n_t = \text{Konzentration der freien Ladungsträger.}$ 

wird der grosse Unterschied zwischen Abklingzeiten und Lebensdauern, während ihre Verhältnisse gleich sind, durch eine Haftstellendichte von  $10^{14}/\text{cm}^3$  in einem kT-breiten Energiebereich nahe dem Ferminiveau in beiden Prozessen erklärt.

#### Literaturverzeichnis.

- 1) E. Mollwo, Photoconductivity Conference Atlantic City 1954.
- 2) P. H. MILLER, Jr., Photoconductivity Conference Atlantic City 1954.
- 3) B. Gudden und R. W. Pohl, Z. Physik 6, 248 (1921); 16, 170 (1923).
- <sup>4</sup>) W. J. PIETENPOL, Phys. Rev. **82**, 120 (1951).
- <sup>5</sup>) W. E. SPEAR, Proc. Phys. Soc. **443** B, 1139 (1956).
- 6) A. Rose, RCA Review, 12, 362 (1951).

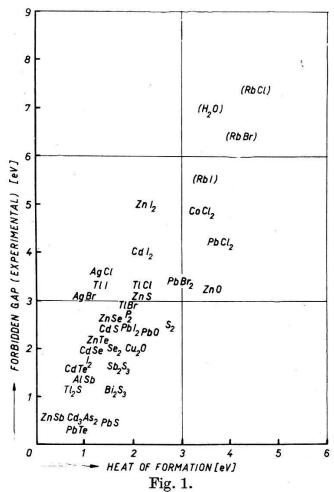
# Versuch einer chemischen Deutung der Energieniveaux in Festkörpern von W. Ruppel, A. Rose und H. J. Gerritsen (Laboratories RCA Ltd., Zürich).

Die blosse Existenz von erlaubten und verbotenen Energiebändern in Festkörpern ergibt sich daraus, dass die Atome dicht benachbart sind, wobei sie nicht notwendigerweise in einer periodischen Struktur angeordnet sein müssen. Die erlaubten Energieniveaux der freien Einzelatome verbreitern sich zu erlaubten Bändern, wenn die Atome dicht aneinandergebracht werden. So spiegelt auch die verbotene Zone im Festkörper die diskrete Energiestruktur der einzelnen Atome wider. Die feinen Einzelheiten der Bandstruktur jedoch, die die effektive Masse der Elektronen und Defektelektronen sowie Zahl und Lage der Täler in den Bandrändern bedingen, hängen von der jeweiligen Kristallstruktur ab. Für viele Probleme benötigt man nur einen angenäherten Wert für den Bandabstand eines Stoffes, und darum wäre eine einfache Methode, die schnell eine Abschätzung der Lage der Energieniveaux liefert, von erheblicher Bedeutung.

Man sollte erwarten, dass die vielen bekannten Daten über die Chemie der Festkörper und der Einzelatome einen ersten Aufschluss über die Lage der Energieniveaux in Festkörpern und Flüssigkeiten geben. Zwei solche Zuordnungen werden hier gegeben. Die erste Beziehung (Fig. 1) ist wohl die einfachste, die man erwarten kann. Die experimentellen Werte für die verbotene Zone einer Reihe von Festkörpern sind aufgetragen gegen die Bildungswärmen der Substanzen<sup>1</sup>). Man erkennt, dass die verbotenen Zonen (in eVolt angegeben) meistens zwischen den einfachen und doppelten ebenfalls in eVolt aufgetragenen Bildungswärmen liegen. Unter den in Fig. 1

eingezeichneten Verbindungen sind solche mit Ionenbindung und kovalenter Bindung, ferner sind Verbindungen von verschiedener Wertigkeit und unterschiedlicher Zahl der Atome in der Verbindung aufgenommen worden.

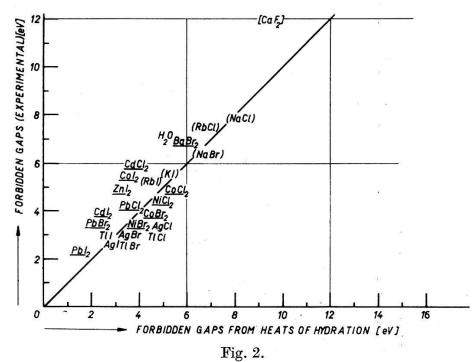
Eine zweite Beziehung zwischen Bandabstand und chemischen Daten, die jedoch nur für Ionenverbindungen gilt, ist in Fig. 2 dargestellt. Die Bandabstände für eine Anzahl von Ionenverbindungen wurden hier aus der Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität und der Hydratationswärme der einzelnen Atome berechnet.



Zuordnung des experimentell bestimmten Bandabstandes zu der Bildungswärme aus dem Normalzustand der Elemente (für S<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub> und P<sub>2</sub> aus der Gasphase).

Der Grund dafür, die Hydratationswärme zu benutzen, um die Grösse des Bandabstands in den festen Ionenverbindungen abzuschätzen, liegt darin, dass die Bildungswärmen von Ionenkristallen in vielen Fällen fast gleich sind denen in wässeriger Lösung. Das ist deswegen bemerkenswert, weil die Bildungswärme für den Kristall normalerweise berechnet wird mittels der Madelung-Energie, die die Kristallstruktur und die Wechselwirkung zwischen den Ionen

betont. Im Gegensatz dazu ist die Bildungswärme in wässeriger Lösung die Summe der unabhängig voneinander bestimmten Bildungswärmen in wässeriger Lösung für die Einzelatome. Weder die Kristallstruktur noch die Wechselwirkung zwischen den Ionen geht in die Bildungswärme in wässeriger Lösung ein. Indem man von der empirischen Tatsache ausgeht, dass die Bildungswärmen für den Kristallzustand und für die wässerige Lösung fast gleich sind, kann man eine Beziehung zwischen der Energiestruktur im kristallinen Zustand und dem in wässeriger Lösung aufstellen.



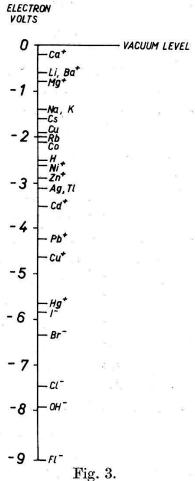
Zuordnung des experimentell bestimmten Bandabstandes zu dem mittels der Hydratationswärmen der Einzelionen berechneten Bandabstand.

Eingeklammerte Werte: Experimenteller Wert des ersten Absorptionsmaximums. Unterstrichene Werte: Unsicherheit des experimentellen Wertes ungefähr 1 eVolt.

Die berechneten und in Fig. 2 eingetragenen Bandabstände sind die Differenzen der Energieniveaux, die für die Einzelatome (oder Ionen) berechnet wurden (Fig. 3). Das Energieniveau für Na z. B. (Fig. 3) stellt die Energie dar, die man aufwenden muss, um ein Elektron von einem in Wasser eingetauchten Na-Atom ins Vakuum zu befördern. Diese Energie ist gleich der Ionisierungsenergie des Na-Atoms minus seiner Hydratationsenergie. Die Lösungswärme des neutralen Na-Atoms wird vernachlässigt.

In ähnlicher Weise bezeichnet das Energieniveau für Cl- diejenige Energie, die man aufwenden muss, um ein Elektron von in Wasser eingetauchtem Cl- ins Vakuum zu bringen. Diese ist gleich der Elektronenaffinität des Cl<sup>-</sup> plus seiner Hydratationswärme. Für Mg<sup>+</sup> hat man die Energie zu berechnen, die nötig ist, um ein Elektron von in Wasser eingetauchtem Mg<sup>+</sup> (nicht neutralem Mg) ins Vakuum zu bringen.

Da der optische Übergang so schnell erfolgt, dass die Polarisation des Wassers nicht folgt, und die Hydratationsenergien für den



Energieniveaux gegenüber Vakuum von in Wasser eingetauchten Ionen. Es ist die Arbeit (in eVolt) angegeben, die aufzuwenden ist, um von dem Element im angegebenen Ionisierungszustand ein weiteres Elektron ins Vakuum zu bringen.

Hydratationsprozess im thermischen Gleichgewicht bestimmt sind, wurde eine Franck-Condon Korrektur (ein bis zwei eVolt) für die Alkalihalogenide berechnet und bei ihren in Fig. 2 aufgetragenen berechneten Bandabständen hinzugefügt.

#### Literatur.

Die meisten Werte für die verbotenen Zonen wurden entnommen: H. FESEFELDT,
 Z. f. Physik 64, 741 (1930); T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. Sec. B 63, 167 (1950).

#### Maximum Performance of Photoconductors

by A. Rose (Laboratories RCA Ltd., Zurich).

The sensitivity of a photoconductive cell is measured by the number of electron charges passed through the cell for each photon absorbed by the cell. This ratio is called the "gain". The *maximum* value of the gain for a simple photoconductive cell is shown here to be:

 $G_{\max} = \tau_0 / \tau_r \tag{1}$ 

where  $\tau_0$  is the photo response time, that is, the rise or decay time of the photo currents and  $\tau_r$  is the ohmic relaxation time, that is, the time for an electric field to be dissipated by conduction processes. Equ. 1 is valid for photocurrents in the neighborhood of the "dark" current. For photo currents in excess of the dark current, the maximum gain increases slowly, approximately as the natural logarithm of the ratio of photocurrent to dark current. Equ. 1 is also valid for an n-p-n junction photocell for voltages just sufficient to saturate the photocurrent. At higher voltages, the maximum gain in terms of equ. 1 increases approximately as  $(eV/kT)^{\frac{1}{2}}$ .

Equ. 1 is remarkable in that it does not depend explicitly on any of the complex array of internal parameters of a photoconductor: namely, the density, energy distribution and capture crossections of traps, the life times and mobilities of free carriers, nor on the geometry of the photoconductor. On the contrary, the two parameters in equ. 1 are just the observables that are needed to design a photoconductor for a given application.

The maximum gain for simple photo conductors with ohmic contacts<sup>2</sup>) is determined by space-charge-limited currents occurring at high fields. An outline of the argument leading to equ. 1 follows.

The definition of gain for a photo-conductor is generally<sup>1</sup>):

$$G = \tau_l / T_r \tag{2}$$

where  $\tau_l$  is the life time of a free carrier and  $T_r$  is its transit time between electrodes. The transit time is

$$T_r = L^2/V\mu \tag{3}$$

where L is the electrode spacing, V the applied voltage and  $\mu$  the mobility of free carriers. Inserting equ. (3) into equ. (2), one gets:

$$G = \tau_l \, \frac{V\mu}{L^2} \,. \tag{4}$$

As the applied voltage is increased the gain increases linearly at

first according to equ. 4. At some higher voltage (assumed to be below the breakdown voltage) space-charge limited currents set in and become equal to the photo current. Maximum gain is achieved at this point since further increase in voltage causes the lifetime of a photo excited carrier to decrease faster than the voltage increases. The decrease in lifetime results from the increased density of free carriers and the corresponding increased rate of recombination.

The condition for equality of space-charge-limited current and photocurrent for photocurrents in the neighborhood of the dark current is<sup>3</sup>):  $VC = e n_t LA \tag{5}$ 

where C is the total capacitance of the interior space of the photo-conductor,  $n_t$  is the density of traps in a slice of energy kT wide near the Fermi level, A is the crossectional area of the photo-conductor and e is the electron charge. Let this value of voltage be called  $V_{\max}$  and be inserted in equ. 4 to give:

$$G_{\text{max}} = \tau_l \frac{n_t e \mu A}{LC}$$

$$= \left(\tau_l \frac{n_t}{n_0}\right) \frac{n_0 e \mu A}{LC}$$

$$= \tau_0 \frac{1}{RC}$$

$$= \tau_0 / \tau_r.$$
(6)

In the above development  $n_0$  is the density of free carriers and R the resistance of the photoconductor. Use is made of the relation  $\tau_0 = \tau_t \, n_t / n_0$  derived in an earlier paper<sup>1</sup>).

When eq. 1 is applied to the normal operation of photoconductive devices such as Vidicons, Electrofax and Xerography which depend for their operation upon the storage of a charge pattern, the resultant maximum operating gain is only unity. A simple way of seeing this is to take  $\tau_0$  equal to the time for one picture. Then, if  $\tau_r$  is taken to be less than  $\tau_0$ , the loss of charge storage efficiency just balances the increase of photogain (equ. 1) so that the operating gain remains unity. This result has thus far been confirmed by extensive experience with all three devices.

## References.

<sup>1</sup>) A. Rose, RCA Rev. 12, 362 (1951).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) A similar expression for the maximum gain of a trap-free, photoconductor having "neutral" contacts has been derived recently by F. STÖCKMANN, Z. f. Phys. 147, 544 (1957). The introduction of traps leads directly to equ. 1. It is

interesting that while the physical properties of neutral contacts are quite different from those of the ohmic contacts assumed in this paper, the results for the maximum photoconductive gain are the same. Neutral contacts lead to the extraction of carriers at high fields, whereas ohmic contacts lead to the injection of carriers.

<sup>3</sup>) A. Rose, Phys. Rev. **97**, 1538 (1955).

## Schwärzung von ZnS und CdS-Einkristallen durch Licht

von Walter J. Merz (Laboratories R.C.A. Ltd., Zürich).

Die Tatsache, dass mikrokristallines ZnS-Pulver sich in ultraviolettem Licht verfärbt, ist eine bekannte Erscheinung und wird damit erklärt, dass die schwarze Farbe der Oberfläche durch einen Film von metallischem Zink bedingt ist. Lenard), Job und Emschwiller<sup>2</sup>) berichten, dass Schwärzung durch Licht nur unter folgenden Bedingungen eintreten kann: 1. Das ZnS muss lumineszenzfähig sein, 2. es muss einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt sein, und 3. die Wellenlänge des Lichtes muss kürzer sein als diejenige, die Lumineszenz und Photoleitung hervorruft. Seitz<sup>3</sup>)<sup>4</sup>) hat diese experimentellen Ergebnisse durch einen Zwei-Quanten-Prozess zu erklären versucht, an welchem Zink-Atome oder auch Kupfer- und Silber-Atome (Verunreinigungen) auf Zwischengitterplätzen wesentlich beteiligt sind.

Im Verlaufe einiger experimenteller Untersuchungen der Photoleitung in ZnS Einkristallen haben wir Beobachtungen über die Schwärzung gemacht, über die wir hier berichten wollen. In ultraviolettem Licht können die Kristalle in einigen Sekunden oder Minuten sich so stark verfärben, dass sie absolut undurchsichtig werden. Dabei nimmt die elektrische Oberflächenleitung beträchtlich zu. Durch Röntgenaufnahmen kann der schwarze Film auf der Oberfläche eindeutig als metallisches Zink identifiziert werden. In Übereinstimmung mit der Literatur finden wir eine sehr grosse Verstärkung der Schwärzungsfähigkeit bei Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf. Hingegen können wir keinen Zusammenhang zwischen Schwärzung und Lumineszenz feststellen. Obwohl unsere Kristalle äusserst rein und deshalb nicht lumineszenzfähig sind, kann man in kurzer Zeit eine starke Verfärbung erhalten.

Im Falle von ZnS tritt nur dann eine Schwärzung ein, wenn die Wellenlänge des Lichtes kleiner als ca. 3400 Å ist. (Die Hg-Linie von 3650 Å ergibt keine, die Hg-Linie von 3130 Å dagegen eine starke Schwärzung.) Da die Breite der verbotenen Zone in ZnS 3,7 eV beträgt, entsprechend einer Wellenlänge von 3400 Å, ist es

sehr naheliegend die Schwärzung mit der Grundgitterabsorption in Zusammenhang zu bringen. Diese Folgerung ist aber nicht zwingend, denn viele photochemische Prozesse vollziehen sich im Ultravioletten.

Wir haben deshalb, ähnlich den Versuchen von Niekisch, Pflaum und Rompe<sup>5</sup>), die gleichen Experimente an CdS-Kristallen ausgeführt. Dieses Material hat eine verbotene Zone von 2,4 eV, entsprechend einer Wellenlänge von 5200 Å (grün). Tatsächlich finden wir auch in diesem Fall einen Zusammenhang mit der Grundgitterabsorption, indem die 4920 Å Hg-Linie eine Schwärzung hervorruft, während die 5400 Å Hg-Linie ineffektiv ist. Ferner haben wir festgestellt, dass keine Verfärbung auftritt, wenn ein zweiter ZnS resp. CdS-Kristall als Filter gebraucht wird.

Diese Resultate zeigen eindeutig, dass in beiden Materialien die Schwärzung der Oberfläche durch die Grundgitterabsorption hervorgerufen wird. Im Gegensatz zur Zwei-Quanten-Theorie von Seitz glauben wir, dass der Schwärzungsprozess durch direkte Anregung von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband durch Photonen mit der Energie der verbotenen Zone erklärt werden kann. Die Anregung eines Elektrons in das Leitungsband bedeutet aber nichts anderes als eine Befreiung desselben aus der Zn - Soder Cd — S-Bindung, wobei diese so geschwächt wird, dass sie in der Folge bricht. Der Reduktionsprozess spielt sich natürlich nur an der Oberfläche des Kristalles ab, da die Photonen mit der Energie des verbotenen Bandes dort stark absorbiert werden. Als Folge des Bruches der Zn-S- und Cd-S-Bindungen verlässt Schwefel den Kristall, Zink (Cadmium) bleibt an der Oberfläche zurück und gibt Anlass zur Bildung eines metallischen Films. In dieser photochemischen Reaktion scheint das Wasser die Rolle eines Katalysators zu spielen. Im Falle des CdS ist die katalytische Wirkung jedoch viel wichtiger als beim ZnS, da eine Schwärzung von CdS nur in der Anwesenheit von Wasser beobachtet werden kann.

Dieses Modell der direkten Anregung von Valenzelektronen ins Leitungsband erklärt auch die Tatsache, dass der Kristall nicht lumineszenzfähig sein muss und keine Verunreinigungen auf Zwischengitterplätzen zu enthalten braucht, um Verfärbung zu zeigen. Zudem können wir leicht verstehen, warum in unseren reinen Kristallen sowohl die Schwärzung als auch die Photoleitung bei der gleichen Wellenlänge, nämlich der der Grundgitterabsorption, eintritt. Wir benötigen deshalb keinen Zwei-Quanten-Prozess.

Der Schwärzungsprozess ist nicht reversibel, und die Bleichungseffekte, die man beobachten kann, wenn der Kristall im Dunkeln oder bei langwelligem Licht aufbewahrt wird, sind nicht durch eine Umkehr des Prozesses, sondern durch die Bildung von ZnO resp. CdO bedingt. Es erscheint uns durchaus möglich, dass viele der Alterungserscheinungen, die man in CdS- und ZnS-Photozellen beobachtet, durch diesen irreversiblen Reduktionsprozess durch Licht erklärt werden können. Dies wirft natürlich die Frage auf, ob in anderen Substanzen mit ähnlichen Bindungsverhältnissen eine irreversible photochemische Reaktion an der Oberfläche stattfinden kann, speziell in Fällen, in denen der Kristall kurzwelligem Licht für lange Zeit ausgesetzt ist.

#### Literatur.

- 1) P. LENARD, Handbuch der Experimentalphysik 23, 649 (1928).
- 2) A. Job und G. Emschwiller, Comptes rendus 177, 313 (1923).
- 3) N. T. GORDON, F. SEITZ und F. QUINLAND, J. Chem. Phys. 7, 4 (1938).
- 4) F. Seitz, J. Appl. Physics 13, 639 (1942).
- <sup>5</sup>) E. A. Niekisch, U. Pflaum und R. Rompe, Z. f. phys. Chem., Leipzig **205**, 146 (1956).

## Abhängigkeit des Kristallformfaktors von der Elektronengeschwindigkeit bei Feinstrahlbeugung an kleinen Einkristallen.

von M. Gribi und L. Wegmann (Trüb, Täuber & Co. A.-G., Zürich).

Die Theorie der Beugungserscheinungen von Elektronen an kleinen Einkristallen mit ebenen Begrenzungsflächen (Laue<sup>1</sup>)<sup>2</sup>)) hat den Kristallformfaktor eingeführt und gezeigt, dass der Intensitäts-

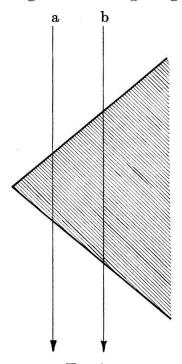
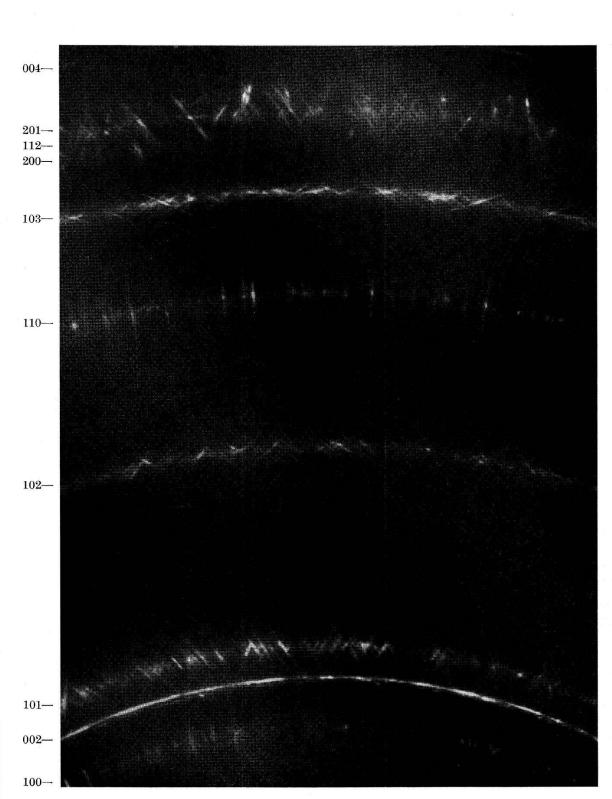


Fig. 1.

Abhängigkeit der Durchstrahlbarkeitsgrenze von der Strahlspannung:

a) Grenze bei 20 kV,
b) Grenze bei 50 kV.



 ${\bf Fig.~2.}$  Feinstrahlbeugung an ZnO bei 50 kV Elektronengeschwindigkeit.

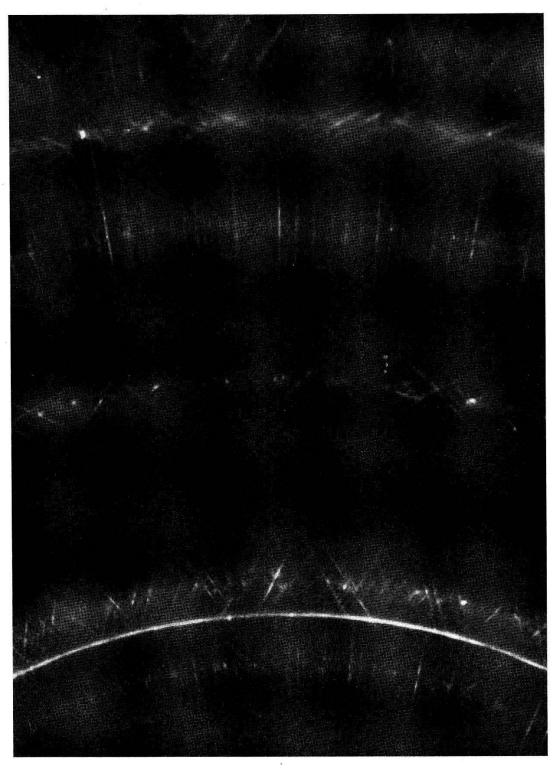


Fig. 3. Feinstrahlbeugung an ZnO mit 20 kV-Elektronen.

bereich im reziproken Gitter die Form eines Stachels annehmen kann. Der Bereich ist immer, auch für unsymmetrische Kristalle, symmetrisch; es tritt also immer mindestens ein Doppelstachel auf. Die Richtung des Stachels liegt senkrecht zur ebenen Begrenzungsfläche des Kristalls; sind mehrere Grenzflächen vorhanden, so treten ebensoviele Doppelstacheln auf (Sterne). Parallele Grenzflächen geben nur zu einem Doppelstachel Anlass. Die Länge des Stachels nimmt zu mit abnehmender Breite des Kristalls. Weist der Kristall in seiner Gestalt ein Symmetriezentrum auf, so gibt es im Intensitätsbereich Flächen verschwindender Intensität: die Stacheln zeigen eine Interferenzstruktur.

Verschiedene Autoren (vgl. insbesondere Cowley³) und HonJo⁴)) konnten seither diese Stacheln in sehr reiner Form experimentell nachweisen. Dazu ist eine Beugungsapparatur hoher Auflösung
und mit sehr feinem Strahl notwendig. Starke Divergenz des
Strahles verwischt die Effekte. Als Kristalle stehen hauptsächlich
gewisse durch Verbrennung an der Luft entstehende Metalloxyde
(MgO, ZnO usw.) zur Verfügung, welche eine den gestellten Bedingungen entsprechende Grösse und Durchstrahlbarkeit annehmen.

Wir haben uns dafür interessiert, wie sich die Intensitätsbereiche verhalten bei nicht vollständig durchstrahlten Kristallen. Bekanntlich sind die erwähnten Metalloxyde meist für 50 kV-Elektronen nicht an allen Stellen durchstrahlbar. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Beugungserscheinungen nur von den durchstrahlbaren Bereichen in der Nähe der Kanten und Spitzen herrühren können. In diesem Falle ist nur eine seitliche Begrenzung der Kristalle wirklich reell vorhanden; die andere Begrenzungsfläche wird gebildet durch den Übergang von der durchstrahlbaren zur nicht durchstrahlbaren Zone. Die Ausdehnung des Intensitätsbereiches und damit der Stacheln hängt dann nicht mehr von der Breite des ganzen Kristalls, sondern nur von der Breite des durchstrahlbaren Bereiches ab. Bei LAUE (a. a. O. 2), p. 180) findet sich eine Andeutung dieses Verhaltens, indem dort der Effekt für Teile von Oktaedern, welche aus einer planen Fläche hervorstehen, betrachtet wird. Dabei ist jedoch der Übergang in den nichtdurchstrahlbaren Bereich sehr viel schärfer als bei den uns interessierenden Kriställchen. Wenn der Intensitätsbereich von der durchstrahlbaren Breite abhängig ist, so muss er sich aber mit der Elektronengeschwindigkeit ändern. Und zwar nimmt die durchstrahlbare Breite mit abnehmender Geschwindigkeit ab; die Stacheln müssen also bei kleinerer Beschleunigungsspannung grössere Länge annehmen (vgl. Fig. 1).

Es ist uns gelungen, an ZnO-Kriställchen diesen Effekt nachzuweisen. Fig. 2 und 3 zeigen je ein Feinstrahldiagramm von ZnO bei verschiedener Beschleunigungsspannung. Es handelt sich bei beiden Aufnahmen um dasselbe Präparat, wenn auch die Stelle im Präparat nicht für beide Aufnahmen genau identisch ist. Die Aufnahmen wurden in einem Trüb-Täuber-Diffraktographen Typ KD3 gemacht, bei einer Kameralänge von 410 mm und einer apparativen Linienbreite von  $10~\mu$  bei Fokussierung auf dem Leuchtschirm. Die Bilder sind photographisch nachvergrössert, und zwar mit verschiedenen Faktoren, so dass die Ringdurchmesser auf ungefähr gleiche Grösse kommen und die allein durch die Wellenlängenänderung bedingte Verlängerung der Stacheln eliminiert wird.

Die Aufnahmen zeigen vorerst sehr schön die Identität der Stachelrichtungen für verwandte Netzebenen, so z. B. tangentielle Richtung für OOl, radiale für hkO usw. Die sichtbaren kleinen Abweichungen von der allgemeinen Richtung lassen sich leicht dadurch erklären, dass ja bei einer Nadel, wie sie die ZnO-Kristalle darstellen, die Begrenzung und die Durchdringungsgrenze nicht immer genau einer Netzebene entlanggehen können. Ganz eindeutig ist die durchschnittlich viel grössere Länge der Stacheln bei 20 kV als bei 50 kV festzustellen, was durch die verminderte Durchdringungsfähigkeit der Elektronen erklärt werden kann.

Unseres Wissens existiert eine genauere Theorie des gezeigten Effektes nicht — wir werden die Experimente auf einige weitere Kristalle ausdehnen. Herrn Cowley möchten wir für die briefliche Diskussion unsern Dank aussprechen.

#### Literatur.

- 1) M. v. Laue, Annalen d. Phys. 26 (5), 55 (1936).
- <sup>2</sup>) M. v. Laue, Materiewellen, Akad. Verlagsges., Leipzig 1944.
- 3) J. M. Cowley und A. L. G. Rees, J. Sc. Instr. 30, 33 (1953).
- 4) Honjo, J. Phys. Soc. Japan 2, 133 (1947).

#### Atomabstände in langgestreckten Farbstoffmolekülen

von H. LABHART (CIBA AG., Basel).

Die einfache Elektronengastheorie<sup>1</sup>) sowie die LCAO-MO-Methode<sup>2</sup>) liefern für Ketten konjugierter Doppelbindungen (Polyene I) das Resultat, dass die Bindungslängen der Einfach- und Doppelbindungen bei kleiner Gliederzahl verschieden, bei grösserer Gliederzahl dagegen nahezu gleich sein sollten, und dass die Wellenlänge

des langwelligsten Elektronenübergangs proportional zur Zahl der konjugierten Doppelbindungen wachsen sollte.

Entgegen dieser Erwartung zeigten Röntgenuntersuchungen<sup>3</sup>)<sup>4</sup>), dass der Unterschied zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen bei langen Ketten von derselben Grössenordnung wie bei kurzen Ketten ist. Die Wellenlänge des langwelligsten Elektronenüberganges konvergiert mit wachsender Zahl der Doppelbindungen gegen einen Grenzwert (ca. 6000 Å)<sup>5</sup>).

Kuhn<sup>1</sup>) zeigte wie diese zwei Erscheinungen zusammenhängen. Zur Behebung der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment

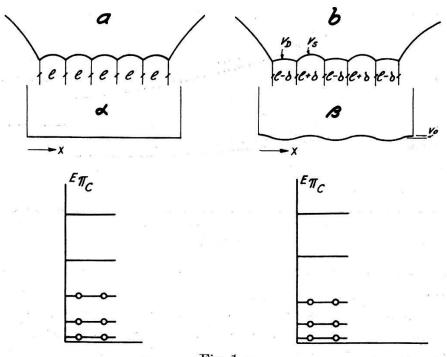


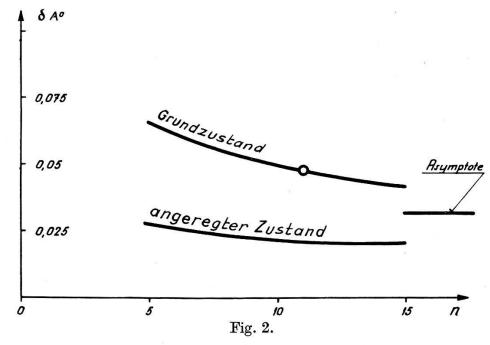
Fig. 1.

bleibt daher zu erklären, warum sich der Unterschied zwischen den Bindungslängen mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen nicht wesentlich verringert.

Wir konnten zeigen, dass dies herauskommt, sobald die  $\sigma$ -Bindungen nicht mehr als starr, sondern als elastisch betrachtet werden.

Der Gang der Überlegung ist folgender:

Ein Polyen mit N-konjugierten Doppelbindungen besitzt 2 N  $\pi$ -Elektronen. Im Falle gleicher Einfach- und Doppelbindungslängen darf man annehmen, dass sich diese entlang dem  $\sigma$ -Gerüst in einem Potential ähnlich Fig. 1a bewegen, während im Falle ungleicher Einfach- und Doppelbindungen das Potential ähnlich Fig. 1b aussehen wird. Ohne Wesentliches zu vernachlässigen, kann man diese Potentiale durch diejenigen von Fig.  $1\alpha$  bzw.  $1\beta$  annähern. Die  $\pi$ -Elektronenenergieniveaus liegen dann wie in Fig. 1 veranschaulicht. Für alle N sind alle besetzten Niveaus im Fall längerer Einfach- als Doppelbindungen erniedrigt, was bedeutet, dass die  $\pi$ -Elektronen eine möglichst unterschiedliche Länge von Einfach- und Doppelbindungen erzeugen. Dieser Tendenz wirkt die für die Verformung der in bezug auf ihre Elektronenstruktur gleichen und



daher auch ursprünglich gleich langen  $\sigma$ -Bindungen aufzuwendende Energie entgegen.

Die quantitative störungstheoretische Durchführung dieses Gedankenganges liefert die bei N=11 an das Experiment angeschlossenen Gleichgewichtswerte  $\delta$  des halben Unterschieds von Einfachund Doppelbindungslängen für den Grundzustand und für den ersten angeregten Elektronenzustand sowie den für  $N \to \infty$  angestrebten Wert (Fig. 2).

Der Unterschied  $\Delta\delta$  zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand kann experimentell nachgeprüft werden, indem die ausgeprägte Vibrationsstruktur der Absorptionsbande mit Hilfe des Franck-Condon Prinzips quantitativ auf  $\Delta\delta$  schliessen lässt. Wir

fanden so für  $\beta$ -Carotin (N=11)  $\Delta \delta_{\rm exp}=0.018$  Å in guter Übereinstimmung mit unserem theoretischen Wert  $\Delta \delta_{\rm theor}=0.026$  Å.

Die Theorie liefert für symmetrische Polymethine II mit weniger als 30 konjugierten Doppelbindungen und für Benzol lauter gleiche Bindungslängen, was ebenfalls mit dem Experiment übereinstimmt.

Die ausführliche Publikation dieser Arbeit erfolgt im Journal of Chemical Physics.

#### Literatur.

- <sup>1</sup>) H. Kuhn, J. chem. Phys. 17, 1198 (1949).
- <sup>2</sup>) J. E. LENNARD JONES, Proc. Roy. Soc. Lond. 158, 280 (1937).
- 3) W. Drenth und E. H. Wiebenga, Acta cryst. 8, 755 (1953).
- 4) E. L. EICHHORN, Thesis, Amsterdam 1956.
- <sup>5</sup>) K. HIRAYAMA, J. Am. chem. Soc. 77, 373 (1955).

## High Resolution Proton Magnetic Resonance Spectra and the Concept of Hydrogen Bonding

by Richard A. Ogg and P. Diehl. (Physikalische Anstalt der Universität Basel).

The results of the proton magnetic resonance studies of gaseous water<sup>1</sup>) and of dilute solutions in various organic solvents<sup>2</sup>) provide an illuminating series bearing on the concept of hydrogen bonding in liquid water and related compounds. When the two sets of measurements are computationally adjusted to the same frequency, there is seen a regular displacement of the proton resonance toward higher magnetic fields — that is, toward increase in electron density about the proton, in the order pure liquid water, respective solutions in HCCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub> and finally water vapor. The interpretation of these facts is most reasonably offered by a quite primitive physical model emphasizing the importance of maximal electrostatic attraction between neighboring molecules in liquids. The permanent electric dipole moment characteristic of isolated water molecules is expected to change in close proximity to another molecule. The magnitude of the increase in dipole moment (reflected in the decreased electron shielding of the protons) will obviously increase with the electric polarizability of neighbour molecules, and even more with the permanent dipole moment of such molecules. In the above series C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and CCl<sub>4</sub> have vanishing dipole moments, but the latter has the greater polarizability. The molecules of HCCl<sub>3</sub> are characterized by a permanent dipole moment, considerably less

than that of H<sub>2</sub>O. The above displacement of proton resonance between liquid and gaseous water is thus merely part of a logical sequence.

The above comments apply as well to proton resonance observed in aliphatic alcohols in the pure liquid state as well as in dilute solutions<sup>2</sup>)<sup>3</sup>). Again a smooth trend of the observed hydroxyl proton displacements is coordinated with the electric properties of the solvent molecules.

Electrostatic distortions of the type discussed above may well be expected in the case of some chemical substances containing no hydrogen.

## References.

- 1) R. A. Ogg, Helvetica Physica Acta 30, 89 (1957).
- 2) A. D. COHEN and C. REID, Journal of Chemical Physics 25, 790 (1956).
- 3) P. DIEHL, Helv. Phys. Acta 30, 90 (1957).

## Die antiferroelektrische Strukturumwandlung von Ag<sub>2</sub>H<sub>3</sub>JO<sub>6</sub> und Ag<sub>2</sub>D<sub>3</sub>JO<sub>6</sub>

von F. Herlach, D. Aboav\*), H. Gränicher und W. Petter (ETH., Zürich).

Röntgenographische Untersuchungen¹) hatten ergeben, dass die Anomalien der Dielektrizitätskonstante und der spezifischen Wärme²) des  ${\rm Ag_2H_3JO_6}$  bei etwa —  $45^{\circ}$  C durch eine Phasenumwandlung in einen antiferroelektrischen Zustand bedingt sind. Unterhalb der Umwandlungstemperatur werden Überstrukturlinien beobachtet, die einer Verdoppelung der Gitterkonstanten in allen Richtungen der hexagonalen Achsen entsprechen.

Zur genauen Abklärung dieser Strukturänderung wurden die Gitterkonstanten von Ag<sub>2</sub>H<sub>3</sub>JO<sub>6</sub> im Temperaturbereich + 20°C bis — 185°C bestimmt. Da Debye-Scherrer-Aufnahmen wegen der trigonalen Symmetrie und der Grösse der Gitterkonstanten hierzu nicht geeignet waren, wurde ein einfaches Schleifverfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die ca. 1 mm³ grossen, röntgenographisch orientierten Kristalle zu Zylinderchen von etwa 0,1 mm Durchmesser und 1 mm Länge bearbeitet werden konnten. Mit diesen Stäbchen wurden in einer 75-mm-Tieftemperaturkamera³) ca. 50 Drehkristallaufnahmen mit Cu- und Fe-K-Strahlung hergestellt.

<sup>\*)</sup> Jetzt am Istituto di Fisica dell'Università Palermo (Italia).

Die Temperaturkonstanz während der Aufnahmen war besser als  $\pm$  0,2°C; der Absolutwert der Temperatur t am Kristall wurde aber wahrscheinlich etwas zu tief gemessen, die Abweichung beträgt jedoch höchstens  $0,05 \cdot (20-t)$  °C. Zum genauen Vermessen der Lage der Interferenzen diente ein Messuhrmaßstab4). Die Exzentrizitäts- und Absorptionsfehler wurden durch ein Extrapolationsverfahren eliminiert, das durch Erweiterung der Methode von Bradley und Jay auf nichtkubische Kristallsysteme entstanden ist. (Diese Methode wurde unabhängig von uns auch von H. Weyerer gefunden und an der Physikertagung in München 1956 vorgetragen.) Mit den Wellenlängen-Werten der verwendeten Strahlung nach<sup>5</sup>) wurde für hexagonale Achsen gefunden:

$$a = (5.9366 + 0.00016 \cdot t)$$
 Å im Intervall 20° C > t > -30° C

bei einer Genauigkeit von  $4\cdot 10^{-4}$  Å. Die c-Achse bleibt zwischen  $20^{\circ}$  C und  $0^{\circ}$  C konstant auf (12, 7190  $\pm$  0,0005) Å und steigt dann an bis zu  $c = (12,722 \pm 0,001)$  Å bei  $-30^{\circ}$  C.

Bei  $-30^{\circ}$  C beginnt die Umwandlung, die sich im Auftreten der Überstrukturinterferenzen und einer Aufspaltung von Reflexen bemerkbar macht und sich bis  $-60^{\circ}$  C erstreckt. Die Aufspaltung konnte gedeutet werden durch eine Symmetrieänderung von trigonal zu monoklin pseudotrigonal. Der Übergang zur monoklinen Symmetrie erfolgt dadurch, dass der Winkel von  $120^{\circ}$  zwischen den hexagonalen a-Achen sich ändert auf  $120^{\circ} - \delta$ ;  $\delta$  steigt im Temperaturbereich  $-32^{\circ}$  C bis  $-70^{\circ}$  C von Null auf  $20.8' \pm 0.4'$ . Wir erhalten somit eine spezielle monokline Zelle (A = 2a', B = 2a', C = 2c,  $\gamma = 120^{\circ} - \delta$ ;  $1^{\text{st}}$  setting) mit folgenden Gitterkontanten bei  $-70^{\circ}$  C:

$$c = (12,751 \pm 0,002) \text{ Å}, \quad a' = (5,922 \pm 0,001) \text{ Å}.$$

Diese Struktur bleibt erhalten bis zu mindestens — 185° C, dort ist

$$\delta = 20.4', \quad a' = 5.907 \,\text{Å}.$$

Im isomorph kristallisierenden Ammoniumsalz wurde festgestellt, dass die Wasserstoffatome bei der Umwandlung eine wesentliche Rolle spielen<sup>6</sup>). Es wurden deshalb auch Ag<sub>2</sub>D<sub>3</sub>JO<sub>6</sub>-Kristalle durch Umkristallisieren von Ag<sub>2</sub>H<sub>3</sub>JO<sub>6</sub> in schwach salpetersaurem D<sub>2</sub>O hergestellt. Da angenommen werden kann, dass die D- und H-Atome sich gleichmässig auf Lösungsmittel und gelöste Anionen verteilen, ergibt sich für die Kristalle ein D-Gehalt von etwa 99 %. Sie zeigten die gelbe Farbe und den rhomboedrischen Habitus wie die wasserstoffhaltigen Kristalle.

Beim gewöhnlichen Silberperjodat war festgestellt worden, dass bei der Abkühlung beim Einsetzen der Umwandlung Domänen (Zwillinge) auftreten¹). Es wurden daher auch die  $Ag_2D_3JO_6$ -Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop untersucht und die typischen Zwillingsgrenzen parallel und unter ca. 45° zu den begrenzenden (11·0)-Kanten festgestellt. Der Beginn der Umwandlung liegt bei + 6° C. Die Verschiebung des Umwandlungspunktes beim Ersatz von H durch D beträgt somit  $\Delta T_u = 40°$  C gegenüber 15° C beim Ammonsalz. Damit ist gezeigt, dass die antiferroelektrischen Umwandlungen der Perjodate "order-disorder" Umwandlungen bezüglich der Anordnung der Wasserstoffatome im Kristallgitter sind.

Drehkristallaufnahmen eines  ${\rm Ag_2D_3JO_6}$ -Kristalls um (00·1) bei + 20° C und — 30° C zeigten, dass Isomorphie mit den entsprechenden Phasen von  ${\rm Ag_2H_3JO_6}$ , auch bezüglich der Überstruktur, vorliegt.

#### Literatur.

- 1) H. GRÄNICHER, W. M. MEIER und W. PETTER, Helv. Phys. Acta 27, 216 (1954).
- <sup>2</sup>) P. Baertschi: Helv. Phys. Acta 18, 267 (1945).
- 3) C. JACCARD, W. KÄNZIG und M. PETER, Helv. Phys. Acta 26, 521 (1953).
- 4) Ch. Hoffrogge und H. Weyerer, Z. ang. Phys. 6, 419 (1954).
- <sup>5</sup>) Acta Cryst. **3**, 400 (1950).
- 6) D. Aboav, H. Gränicher und W. Petter, Helv. Phys. Acta 28, 299 (1955).

## Un nouveau type de spectrographe Hertzien pour l'observation de la résonance électronique dans le domaine des ondes métriques et décimétriques

JEAN-PIERRE BOREL et CLAUDE MANUS (Laboratoire de Physique EPUL., Lausanne\*)).

On utilise généralement des cavités résonnantes pour l'observation de la résonance électronique dans la bande de fréquence comprise entre 100 M.Hz et 1000 M.Hz<sup>1</sup>).

Nous avons cherché à étendre la méthode de Bloch à ces fréquences en utilisant des lignes croisées.

Une première ligne dite d'émission  $(\lambda/2)$  se termine à son extrémité par un court-circuit. Dans cette région le courant est maximum et la tension minimum. C'est à cet endroit de la ligne qu'on place la substance étudiée. Une deuxième ligne, dite de réception  $(\lambda/2)$  entoure elle aussi l'échantillon. Les deux lignes sont dans des plans perpendiculaires (voir figure 1).

<sup>\*)</sup> Subside du Fonds National Suisse pour la recherche scientifique (F. N. 957).

La force électromotrice produite par la précession forcée des spins est détectée au centre de la ligne de réception, à une distance  $\lambda/4$  de l'extrémité.

L'accord de la réception ou de l'émission se fait en déplaçant un court-circuit ce qui permet un règlage très pratique.

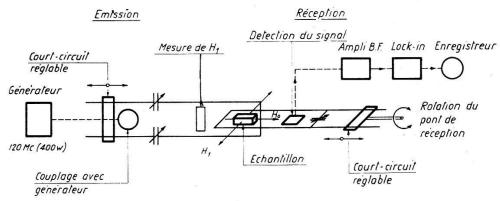


Fig. 1.

En ajoutant aux lignes des capacités localisées judicieusement placées, on peut diminuer sensiblement leur longueur ce qui est agréable lorsqu'on travaille vers 100 M.Hz.

Le problème du découplage entre l'émission et la réception se résout par une rotation du plan de la ligne de réception par rapport au plan de la ligne d'émission. La valeur optimum du découplage dépend de la précision de la construction, de la sensibilité des réglages et surtout de la bonne symétrie axiale de l'ensemble. Dans notre cas, nous avons obtenu à 125 M.Hz un taux de compensation meilleur que 10<sup>-4</sup>. Il va de soi que le réglage est extrèmement critique.

Les considérations classiques portant sur u et v se transposent facilement sur ce montage. C'est effectivement au minimum de couplage entre les deux lignes (soit en position croisée) qu'on fait apparaître la courbe de dispersion: u, ce qui est logique puisque le couplage résiduel est alors du type capacitif entre émission et réception, associé à une différence de phase  $\pi/2$ . En recouplant les deux lignes, le couplage inductif devient prédominent et on passe progressivement de u à v, c'est-à-dire de la phase  $\pi/2$  à  $\pi$ .

La figure 1 fait ressortir nettement l'aspect tridirectionnel de la méthode proposée ici, conformément aux exigences de la méthode de Bloch.

Le générateur utilisé pour alimenter notre dispositif a une puissance relativement élevée (4 W à 400 W) ce qui permet de saturer la résonance électronique du Na<sub>23</sub> ou du Li<sub>7</sub> même lorsque celui-ci contient des impuretés qui élargissent sa raie. Notons encore que la ligne d'émission est montée sur de la stéatite H. F. et que la ligne de réception est solidaire d'une plaque de polystyrène.

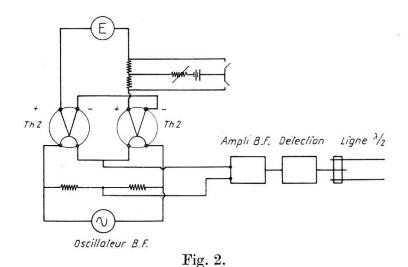
Le tout, y compris les bobines de Helmoltz (pour la production du champ continu) est monté dans un blindage et les règlages (d'accord et de découplage) se font de l'extérieur.

## Description de la détection.

Pour les raies larges, la diode de détection est couplée à la ligne capacitivement; pour les raies étroites, le couplage s'effectue par l'intermédiaire d'un amplificateur accordé qui alimente la détection.

Il convient de remarquer encore que dans notre spectrographe le L. I. n'est pas d'un type conventionnel. En effet les L. I. existants sont d'un emploi délicat <sup>2</sup>). Ici le L. I. électronique a été remplacé par deux thermocouples (Th 2 ou Th 3)<sup>3</sup>).

Soit  $i_s \cos \omega t$  le signal sortant de l'amplificateur B. F. et  $I \cos (\omega t + \varphi)$  la tension produite par l'oscillateur B. F. (voir figure 2).



A la sortie des thermocouples, il apparaı̂t les tensions  $e_1$  et  $e_2$  respectivement.

$$e_1 = K \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i_1^2 dt$$
  $e_2 = K \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i_2^2 dt$ 

où: 
$$i_1 = i_s \cos \omega t + I \cos (\omega t + \varphi)$$
  $i_2 = -i_s \cos \omega t + I \cos (\omega t + \varphi)$ 

Comme les thermocouples sont montés en opposition la tension de sortie vaut  $e=e_1-e_2$ 

$$e=2 K i_s I \cos \varphi$$
.

## Performances.

La sensibilité à 120 M.Hz, avec une fréquence de balayage de 10 K.Hz est de 2·10<sup>15</sup> radicaux libres (ayant une raie de 1 g).

Cette excellente performance est évidemment imputable au découplage considérable entre l'émission et la réception qui constitue une des caractéristiques de la méthode proposée.

## Remerciements.

Nous remercions Monsieur le professeur R. Mercier pour l'intérêt qu'il a pris à nos travaux.

## Bibliographie.

- 1) G. Feher et A. F. Kip, Physical Review 98, No. 2, 337—348 (1955).
- 2) C. Manus et G. Béné, Archives des Sciences 3, Fasc. 3 (1955).
- 3) Communication orale au colloque Ampère 1955.

## Angeregte Zustände des Be<sup>8</sup>

von V. MEYER und H. STAUB (Zürich, Universität).

Erscheint demnächst ausführlich in den Helv. Phys. Acta.

# Reaktionsmechanismus der (n, 2 n)-Reaktion an Be $^9$ und differentieller Querschnitt für $\varphi=90^\circ$ bei einer Neutronenenergie von 3,7 MeV

von P. Huber und R. Wagner (Universität Basel).

Bei der Bestrahlung von Be<sup>9</sup> mit Neutronen einiger MeV-Energie, bildet sich nach den heutigen Vorstellungen über Kernreaktionen zunächst der Zwischenkern Be<sup>10</sup> in einem angeregten Zustand. Dieser kann nach kurzer Zeit ein Neutron emittieren und Be<sup>9</sup> im Grundzustand (elastische Streuung) oder in einem angeregten Zustand zurücklassen. Liegt dieser angeregte Zustand über dem Grundzustand von Be<sup>8</sup>, so ist die Möglichkeit gegeben, dass ein weiteres Neutron emittiert wird. Es ist jedoch auch denkbar, dass beide Neutronen vom angeregten Compound-Kern simultan emittiert werden. Eine dritte Möglichkeit bestünde in einer Wechselwirkung zwischen der einfallenden Partikel und dem "Leuchtneutron" des Be<sup>9</sup>, ohne Beeinflussung des Rumpfes. Eine Entscheidung über den hier vorliegenden Reaktionsverlauf kann die Bestimmung des Neutronen-Spektrums geben. Werden die Neutronen nacheinander emit-

tiert, so müssen sich im Spektrum bestimmte Gruppen bemerkbar machen, die den angeregten Zuständen des Be<sup>9</sup> entsprechen. Erfolgt die Emission jedoch simultan, oder haben wir es mit einer Wechselwirkung mit dem "Leuchtneutron" zu tun, so ist eine kontinuierliche Energieverteilung der beiden Neutronen bis zu einer Maximalenergie vorhanden, und es sind keine ausgezeichneten Gruppen im Spektrum zu erwarten.

Es wurde ein kleiner Be<sup>9</sup>-Zylinder (Länge 4,3 cm, Durchmesser 2,2 cm) mit Neutronen aus der d-d-Reaktion bestrahlt und das Spektrum der unter  $\varphi = 90^{\circ}$  emittierten Neutronen mit Hilfe von Ilford-C<sub>2</sub>-Platten ermittelt. Im Interesse einer hohen Neutronenintensität wurde im Mittel mit  $100~\mu A$  Deuteronenstrom bestrahlt. Bei einer so hohen Belastung sinkt die Ausbeute einer feststehenden Eisschicht innerhalb von 8—10 Minuten auf die Hälfte ab, so dass die Target nach dieser Zeit immer wieder erneuert werden muss.

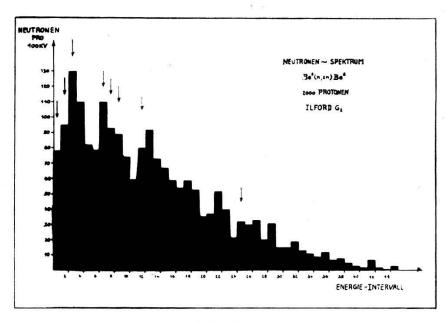


Fig. 1.

Es wurde deshalb eine rotierende Target konstruiert, für die die Ausbeute innerhalb 90 Minuten nur etwa um 3—4% sinkt. Da bei diesem Experiment mit hohem Untergrund zu rechnen ist, wurde dieser in einer zweiten Bestrahlung ebenfalls mit Ilford-C<sub>2</sub>-Platten ermittelt.

Die Auswertung der Platten erfolgte mit einem Wild-Mikroskop (1020fache Vergrösserung, Oelimmersions-Optik). Fig. 1 zeigt das unkorrigierte Neutronenspektrum der vom Be<sup>9</sup> emittierten Neutronen plus Untergrund. Fig. 2 zeigt das Untergrundspektrum. Die Anpassung der beiden Spektren erfolgt mit Hilfe von Spurenintensitäts-Messungen. Das auf den (n, p)-Querschnitt korrigierte Diffe-

renzspektrum zeigt Fig. 3. Hier sind nun diejenigen Energieintervalle durch Pfeile gekennzeichnet, in denen man auf Grund der angeregten Zustände von Be<sup>9</sup> die Neutronen erwartet. Die Tatsache, dass die ersten drei Gruppen sehr gut mit den berechneten

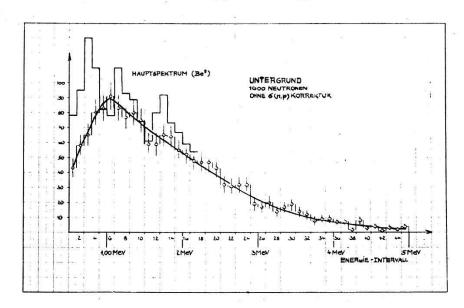


Fig. 2.

Werten koinzidieren, berechtigt zu der Annahme, dass die Reaktion über die angeregten Zustände von Be<sup>9</sup> verläuft.

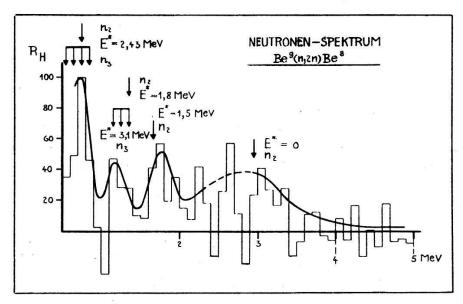


Fig. 3.

Es wurde ferner auf Grund der Spurenintensitäten der differentielle Querschnitt der Reaktion: Be $^{9}(n, 2n)$ Be $^{8}$  für  $\varphi = 90^{\circ}$  bei einer Neutronenergie von 3,7 MeV ermittelt. Er ergab sich zu:

$$\sigma_{\mathrm{Diff}}$$
 (90°) = (39  $\pm$  8) mb/sterad.

Es ist interessant, diesen Wert mit dem Resultat einer Messung von J. M. Fowler et al.\*) zu vergleichen. Bei diesem Experiment wurden die Neutronen mit zwei in Koinzidenz arbeitenden Scintillationszählern registriert. Es gaben also nur diejenigen Neutronen einen Impuls, die aus einer (n, 2n)-Reaktion stammten, d. h. man erhielt direkt den (n, 2n)-Querschnitt. Es ergab sich für die unserer Anordnung entsprechenden Einstellungen im Mittel ein Wert von  $(27 \pm 6)$  mb/sterad. Unser Wert stimmt demnach innerhalb der angegebenen Fehlerschranken mit dieser Messung überein.

## Paarproduktion durch y-Quanten im Feld des Elektrons

von Ch. Frei, H. Staub und H. Winkler (Zürich, Universität).

Erscheint demnächst ausführlich in den Helv. Phys. Acta.

## Paarerzeugung durch schnelle Protonen

VON W. E. STEPHENS und H. H. STAUB (Universität Zürich).

Der Wirkungsquerschnitt für Paarproduktion im Coulombfeld des Kernes durch energiereiche Protonen wurde von Heitler und Nordheim<sup>1</sup>) berechnet:

$$\sigma = \left(rac{r_0}{137}
ight)^2 \cdot rac{(m_0\,c^2)^2}{M_0\,c^2\,T_0}\,Z^2 \left(1 - rac{Z}{M}
ight)^2$$

dabei ist  $r_0$  der Elektronenradius,  $m_0$  die Ruhemasse des Elektrons,  $M_0$ ,  $T_0$  bedeuten Masse und kinetische Energie des einfallenden Protons, M, Z Masse und Ladung des Targetkerns. Für Protonen von 1, 5 MeV auf Tantal, berechnet sich der Wirkungsquerschnitt zu ungefähr  $1.5 \times 10^{-30}$  cm<sup>2</sup>.

Eine Untersuchung für diese Positronenerzeugung wurde unternommen, indem eine dicke Tantaltarget mit 20  $\mu$  Amp. Protonen mit einer Energie bis zu 1,5 MeV bestrahlt wurde. Die Annihilationsstrahlung der Positronen wurde durch Koinzidenzmessung in zwei NaI-Kristallen registriert, deren Kanäle auf 511 KeV eingestellt waren. Nach Korrektur für die Positronenaktivität (besonders N<sup>13</sup> von C<sup>12</sup>(p,  $\gamma$ ) und F<sup>17</sup> von O<sup>16</sup>(p,  $\gamma$ )) sowie Reduktion der prompten Positronenerzeugung (besonders infolge von Fluorverunreinigung

<sup>\*)</sup> J. M. Fowler, private Mitteilung.

durch F<sup>19</sup>(p,  $\alpha$ ) O<sup>16\*</sup>  $\beta$  +), ergibt sich, dass die beobachtete Positronenerzeugung, falls sie durch den beschriebenen Mechanismus zustande kommt, sicher einen Wirkungsquerschnitt hat, der bei  $E_p = 1.5$  MeV kleiner ist als  $2 \times 10^{-32}$  cm<sup>2</sup>.

#### Literatur.

1) W. Heitler und L. Nordheim, Journal de Physique et Radium 5, 449 (1934).

## Richtungskorrelationsmessungen an Eu<sup>152</sup>

von P. Debrunner und W. Kündig (Physikalisches Institut der ETH., Zürich).

Erscheint demnächst in den Helv. Phys. Acta.

## Nachweis der Paritätsverletzung durch $\beta$ - $\gamma$ -Polarisationskorrelation an Co<sup>60</sup>

von P. Debrunner und W. Kündig (Physikalisches Institut der ETH., Zürich).

Lee und Yang<sup>1</sup>) haben zur Prüfung ihrer Hypothese der Nichterhaltung der Parität beim  $\beta$ -Zerfall verschiedene Experimente vorgeschlagen. Nachdem diese nun eindeutig zugunsten der Nichterhaltung entschieden haben<sup>2</sup>)<sup>3</sup>)<sup>4</sup>), haben wir versucht, durch die Messung der  $\beta - \gamma$  Polarisationskorrelation an Co<sup>60</sup> Aussagen über die Kopplungskonstanten  $C_T$  und  $C_T$  zu erhalten.

Beim Zerfall des 5,2 y Co<sup>60</sup> <sup>5</sup>) handelt es sich um einen Gamow-Teller-Übergang 5<sup>+</sup>  $\rightarrow$  4<sup>+</sup>, gefolgt von zwei reinen E2-Übergängen 4<sup>+</sup>  $\rightarrow$  2<sup>+</sup>,  $\gamma_1 = 1,17$  MeV und 2<sup>+</sup>  $\rightarrow$  0<sup>+</sup>,  $\gamma_2 = 1,33$  MeV. Nach Alder, Stech und Winther<sup>6</sup>) gilt für beide Kaskaden  $\beta - \gamma_1$  und  $\beta - \gamma_2$ 

$$W(\boldsymbol{\varTheta}, \boldsymbol{\tau}) = \frac{1}{4} \left| \int \beta \, \vec{\boldsymbol{\sigma}} \, \right|^2 \left\{ |\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{T}}|^2 + |\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{T}}'|^2 + \boldsymbol{\tau} \, \frac{1}{3} \, \left( \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{T}} \, \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{T}}'^* + \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{T}}^* \, \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{T}}' \right) \frac{p}{E} \, \cos \, \boldsymbol{\varTheta} \right\}$$

au=+1bzw. au=-1für rechts bzw. links zirkulare Polarisation. Man definiert als Polarisationsgrad P die Grösse

$$P = \frac{W(\Theta, +1) - W(\Theta, -1)}{W(\Theta, +1) + W(\Theta, -1)} = \alpha \frac{p}{E} \cos \Theta; \quad \alpha = \frac{1}{3} \frac{C_T C_T'^* + C_T' C_T'}{|C_T|^2 + |C_T'|^2}$$

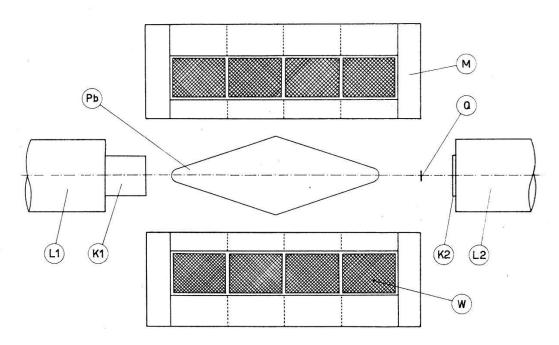
Speziell gilt für die Zweikomponententheorie<sup>7</sup>)<sup>8</sup>)

$$C_x = \pm C_x'$$
  $\alpha = -1/3.$ 

Zum Nachweis der zirkularen Polarisation der  $\gamma$ -Quanten verwendet man die Compton-Streuung an polarisierten Elektronen in magnetisiertem Eisen<sup>9</sup>). Das Verhältnis des polarisationsabhängigen zum polarisationsunabhängigen Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{\rm pol}/(d\sigma/d\Omega))_{\rm 0}$  wurde nach Lipps und Tolhoek<sup>10</sup>) berechnet. Das "Armco"-Eisen, das wir als Streukörper verwendeten, besitzt eine Sättigungsmagnetisierung von 21,35 Kilogauss, d. h. es werden  $n_{\rm pol}/n_0=8,3\,\%$  der Elektronen polarisiert.

Der elektronische Teil der Apparatur bestand je aus einem linearen Verstärker und einem Diskriminator ( $E_{\beta} \ge 115$  KeV,  $E_{\gamma} \ge 300$  KeV) und aus der Koinzidenzstufe von 0,25  $\mu$  sec Auflösungszeit.

#### PARITÄTSEXPERIMENT Co60



0 1 2 3 4 5 cm

Fig. 1.

Längsschnitt der rotationssymmetrischen Anordnung. Q Quelle, K1 1" $\times$ 1"  $\varnothing$  NaJ, K2 1,7 mm $\times$ 1"  $\varnothing$  Anthracen, L1, L2 Lichtleiter, M Magnet, W Wicklung, Pb Bleiabsorber.

Um apparative Schwankungen auszumitteln wurden Messintervalle von je 5 min gebildet mit abwechselnd positivem und negativem Magnetstrom. Bei positivem Strom ist das Magnetfeld gegen den  $\gamma$ -Detektor gerichtet.

Da die  $\gamma$ -Stosszahl beim Umpolen infolge des Streufeldes um 1% variierte, dividierten wir die Zahl der Koinzidenzen durch die beiden Einzelstosszahlen. Die so erhaltenen Koinzidenzraten KR (+) und KR(—) bzw. KR(z) (zufällige) sind von den Schwankungen der

Einzelstosszahlen unabhängig. Daraus bekommt man die Messgrösse

$$y_{\rm exp} = \frac{KR(-) - KR(+)}{\frac{1}{2}(KR(-) + KR(+)) - KR(z)} = (1.52 \pm 0.36) \cdot 10^{-2}$$

bzw. mit Raumwinkelkorrektur

$$y_{\mathrm{korr}} = (1.65 \pm 0.39) \cdot 10^{-2}$$
.

Dieser Wert ist zu vergleichen mit dem durch graphische Mittelung über den Raumwinkel und durch Mittelung über die  $\beta$ -Energien gefundenen Wert

$$\begin{split} y_{\rm theor} = & \left< 2 \; P \cdot \left( \frac{d \, \sigma}{d \, \omega} \right)_{\rm pol} \middle/ \left( \frac{d \, \sigma}{d \, \omega} \right)_{\rm 0} \cdot \frac{n_{\rm pol}}{n_{\rm 0}} \right> \\ &= 2 \; \alpha \; \frac{n_{\rm pol}}{n_{\rm 0}} \left< \frac{P}{E} \right> \middle< \cos \; \Theta \left( \frac{d \, \sigma}{d \, \omega} \right)_{\rm pol} \middle/ \left( \frac{d \, \sigma}{d \, \omega} \right)_{\rm 0} \right> \\ &= - \; \alpha_{\rm theor} \cdot 0.048 \, = \, 0.016 \; . \end{split}$$

Daraus folgt  $\alpha_{\rm exp} = -0.344 \pm 0.09$  in Übereinstimmung mit Schoppers Resultat³)  $\alpha = -0.41 \pm 0.07$  und dem Wert, den die Zweikomponententheorie<sup>7</sup>)<sup>8</sup>) liefert.

Den Herren Prof. P. Scherrer, Prof. R. Jost und Dr. Ch. Enz danken wir herzlich für die Anregung und die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur.

- 1) T. D. LEE und C. N. YANG, Phys. Rev. 104, 254 (1956).
- <sup>2</sup>) C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes und R. P. Hudson, Phys. Rev. **105**, 1413 (1957).
- <sup>3</sup>) H. Schopper, Phil. Mag. 2, 710 (1957).
- 4) H. Postma, W. J. Huiskamp, A. R. Miedema, M. J. Steenland, H. A. Tolhoek und C. J. Gorter, Physica 23, 259 (1957).
- 5) O. J. POPPEMA, M. J. STEENLAND, J. A. BEUN und C. J. GORTER, Physica 21, 233 (1955).
- 6) K. Alder, B. Stech und A. Winther, Preprint.
- 7) T. D. LEE und C. N. YANG, Phys. Rev. 105, 1671 (1957).
- 8) L. LANDAU, Nucl. Phys. 3, 127 (1957).
- 9) J. C. Wheatley, W. J. Huiskamp, A. N. Diddens, M. J. Steenland und H. A. Tolhoek, Physica 21, 841 (1955).
- <sup>10</sup>) F. W. LIPPS und H. A. TOLHOEK, Physica 20, 85, 395 (1954).

## Über die Spin-Bahn-Kopplung

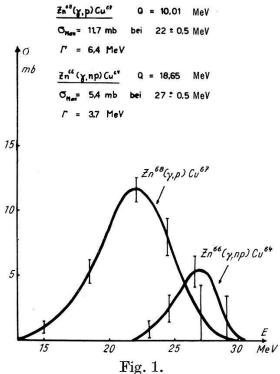
von K. Bleuler (Neuchâtel, Universität).

Erscheint demnächst in den Helv. Phys. Acta.

## $(\gamma, np)$ -Prozesse am Mo<sup>92</sup> und Zn<sup>66</sup>

von A. El Sioufi, P. Erdös und P. Stoll (ETH., Zürich).

Bei Kernphotoprozessen, bei denen zwei oder mehrere Teilchen emittiert werden, ist es naheliegend, für die theoretische Berechnung der rel. Wirkungsquerschnitte die statistische Theorie beizuziehen. Cohen und Newman¹) haben anderseits überraschend gezeigt, dass bei Protoneneinfangsprozessen an einigen Kernen von Ti bis As die (p, pn)-Querschnitte wesentlich grösser als diejenigen der (p, 2n)-Reaktionen sind. Die Berücksichtigung verschiedener Niveaudichten bei g-g- und u-u-Kernen sowie die Annahme einer inelastischen Streuung der einfallenden Protonen mit Neutronenzerfall des angeregten Zwischenkerns vermögen die Diskrepanz nicht völlig zu beseitigen. Der bei Aktivitätsmessungen nicht zu trennende Anteil der (p, d)-Reaktion soll sehr klein¹) sein. Um die verschiedenen Argumente abzuklären, wurden die W. Q. der fraglichen Mehrteilchenreaktionen an den Kernen Zn<sup>66</sup> und Mo<sup>92</sup>



Wirkungsquerschnittsverlauf der Reaktionen  $Zn^{66}(\gamma,np)Cu^{64}$  und  $Zn^{68}(\gamma,p)Cu^{67}$ . mit Gammaanregung gemessen. Ältere Messungen<sup>2</sup>)<sup>3</sup>) des integrierten Querschnittes der  $Zn^{66}(\gamma,np)Cu^{66}$  und  $Mo^{92}(\gamma,np)Nb^{90}$  mit Hilfe eines 70 MeV Synchrotons geben Werte, die analog wie die (p,pn)-Reaktionen nicht mit der stat. Theorie erklärt werden können.

Chemisch reines Zn- resp. Mo-Pulver wurde mit mehreren 15  $\mu$  dicken Cu-Monitorfolien zusammen am 32 MeV Betatron bestrahlt.

Nach der chemischen Abtrennung (trägerlose Präparate) von Cubzw. Nb wird die Aktivität des Restkernes gemessen. Die auf Rückstreuung und Absorption korrigierten Ausbeuten werden mit denjenigen der Cu-Folien (Cu<sup>65</sup>( $\gamma$ , n)Cu<sup>66</sup>) verglichen.

$$\int_{0}^{32 \text{MeV}} \sigma \, dE = 0.98 \text{ MeV barn}^4$$
.

Das W. Q.-Verhältnis  $\sigma_{\text{Cu}^{65}(\gamma, \, \text{n})}/\sigma_{\text{Zn}^{66}(\gamma, \, \text{np})}$  lässt sich besonders genau bestimmen, da die Endkerne  $\text{Cu}^{66}$  identisch sind und daher die Fehler, die aus der ungenauen Kenntnis des Zerfallschemas, Rückstreuung und Absorption herrühren könnten, wegfallen. Mit Hilfe der Photon-Differenzenmethode ist eine Anregungskurve der  $\text{Zn}^{66}(\gamma, \, \text{np})$ -Reaktion aufgenommen worden.

Die bedeutende Störaktivität der Zn<sup>66</sup>(n, p)-Reaktion wird abgezogen. (Bestimmung durch Bestrahlungen unter der Schwellenenergie der  $(\gamma, np)$ -Reaktion.)

Tabelle 1. Zusammenstellung der gem. W. Q.

Reaktion	$Q ext{-Wert}$ MeV	MeV barn	Verhältnis der Querschnitte
$egin{aligned} &  ext{Zn}^{66}(\gamma, ext{np}) ext{Cu}^{64*}) \ &  ext{Zn}^{68}(\gamma, ext{p}) ext{Cu}^{67**})^5) \ &  ext{Zn}^{64}(\gamma, ext{2n}) ext{Zn}^{62} \ &  ext{Mo}^{92}(\gamma, ext{np}) ext{Nb}^{90} \end{aligned}$	18,65 10,01 20,82 19,5	0,02 0,08 0,08 0,02	$egin{aligned} rac{\sigma_{ m Zn^{68}(\gamma,p)}}{\sigma_{ m Zn^{66}(\gamma,np)}} = 3,6 \pm 0,5 \ & \ rac{\sigma_{ m Zn^{66}(\gamma,np)}}{\sigma_{ m Zn^{64}(\gamma,2n)}} = 0,25 \end{aligned}$
$\mathrm{Mo}^{98}(\gamma,  \mathrm{p})\mathrm{Nb}^{97}$		0,09	$rac{\sigma_{\mathrm{Mo}^{98}(\gamma,\mathrm{p})}}{\sigma_{\mathrm{Mo}^{92}(\gamma,\mathrm{np})}}=4{,}5$
*) $\sigma_{ m max}\colon \ 5.3 \ { m mb} \ { m bei} \ E_{\gamma} = 27 \pm 0.5 \ { m MeV} \ \ \Gamma = 3.7 \ { m MeV}.$ **) $\sigma_{ m max}\colon \ 11.5 \ { m mb} \ { m bei} \ E_{\gamma} = 22 \pm 0.5 \ { m MeV} \ \ \Gamma = 6.4 \ { m MeV}.$			

Die  $(\gamma, np)$ -Querschnitte sind kleiner als diejenigen der  $(\gamma, 2n)$ -Reaktionen, wie es nach dem statistischen Modell unter Berücksichtigung der Gammaabsorptionskurven zu erwarten ist. Die bei den (p, pn)-Prozessen am  $Zn^{66}$  gefundenen Abweichungen hängen demnach mit dem Protoneneinfang zusammen.

#### Literatur.

- <sup>1</sup>) B. L. Cohen, E. Newman, Phys. Rev. **99**, 718 (1955).
- <sup>2</sup>) L. S. Edwards, F. A. MacMillan, Phys. Rev. 87, 377 (1952).
- 3) R. SAGANE, Phys. Rev. 85, 926 (1952).
- 4) A. I. Berman, K. L. Brown, Phys. Rev. 96, 83 (1954).
- <sup>5</sup>) Zerfallsschema Cu<sup>67</sup>: W. Beusch, P. Erdös, D. Maeder und P. Stoll. Helv. Phys. Acta **30**, 268 (1957).

#### Der $(\gamma, \alpha)$ -Prozess an Thallium

von A. El Sioufi, P. Erdös und P. Stoll (ETH., Zürich).

Unter den Kernphotoeffekten zeichnen sich die  $(\gamma, \alpha)$ -Reaktionen durch sehr kleine Wirkungsquerschnitte aus. Der Vergleich der Anzahl emittierter Teilchen y pro Mol Substanz und pro Röntgen Bremsstrahlung von 32 MeV Grenzenergie ergibt für die Elemente mit hohen Kernladungszahlen die folgenden Verhältnisse:

$$y(\text{Alpha})/y(\text{Proton})/y(\text{Neutron}) = 1:10^2:10^5$$

Nachdem die Anregungskurven der Reaktionen  $Cu^{65}(\gamma,\alpha)Co^{61}$  und  $Rb^{87}(\gamma,\alpha)Br^{83}$  bekannt  $sind^{1})^{2}$ ) haben wir mit Hilfe eines 32-MeV-Betatrons die Anregungskurven der Reaktionen  $Tl^{205}(\gamma,\alpha)$  Au<sup>201</sup> und  $Tl^{205}(\gamma,n\alpha)Au^{200}$  untersucht. Es wurde die Aktivität des durch Gammabestrahlung erzeugten und chemisch abgetrennten Goldes gemessen. Es zeigte sich, dass der  $(\gamma,\alpha)$ -Prozess an Thallium einen resonanzartigen Wirkungsquerschnittsverlauf aufweist. Ein solcher Verlauf ist nicht von vorneherein zu erwarten, da der Einfangsquerschnitt für Gammastrahlen in diesem Energiebereich einen monotonen Verlauf hat. Der Einsatz des  $(\gamma,n\alpha)$ -Prozesses kann für den Abfall des  $(\gamma,\alpha)$ -Querschnittes bei höheren Photonenenergien verantwortlich sein. Tabelle 1 zeigt die Charakteristika der bekannten  $(\gamma,\alpha)$ -Anregungskurven. Bemerkenswert ist, dass der maximale Wirkungsquerschnitt für Thallium nicht kleiner ist, als derjenige von Rubidium.

Tabelle 1.

Charakteristische Daten bekannter  $(\gamma, \alpha)$ -Anregungskurven.  $E_0$ : Einsatzenergie.  $E_{\max}$ : Gammaenergie beim Wirkungsquerschnittsmaximum in MeV.  $\sigma_{\max}$ : Maximaler Wirkungsquerschnitt in Mikrobarns.

	$egin{array}{c} E_0 \ \mathrm{MeV} \end{array}$	$E_{ m max} \ { m MeV}$	$ ho_{ ext{max}} \  ho  ext{b}$
Cu <sup>65</sup>	13	21	1500
$\mathrm{Rb^{87}}$	15	22	100
$Tl^{205}$	20	26	100

Literatur.

<sup>1)</sup> R. N. H. HASLAM, H. M. SKARSGARD, Phys. Rev. 81, 479 (1951).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Haslam, Smith und Taylor, Phys. Rev. 84, 840 (1951).

## Spin und magnetisches Moment von Zr<sup>91</sup>)

von E. Brun, J. Oeser und H. H. Staub (Universität Zürich).

Mit einem Blochschen Kerninduktions-Spektrometer von grosser Empfindlichkeit konnte das Kerninduktionssignal von  $Zr^{91}$  in einer 0,7 molaren Lösung von  $(NH_4)_2$   $ZrF_6$  in  $D_2O$  ohne paramagnetische Zusätze empfangen und für das Verhältnis der Resonanzfrequenzen der magnetischen Momente von  $Zr^{91}$  und  $D^2$  bei demselben Magnetfeld der Wert

$$v(\text{Zr}^{91})/v(\text{D}^2) = 0.60557 \pm 0.00001$$

gemessen werden. Aus einem Vergleich der Signale von Zr<sup>91</sup> und O<sup>17</sup> ergab sich ein negatives Vorzeichen für das magnetische Moment von Zr<sup>91</sup>; sein Spin wurde aus dem Verhältnis der Signalgrössen von Zr<sup>91</sup> und Cl<sup>35</sup> in wässerigen Lösungen mit wohldefinierter Molarität und bei optimaler Modulationsamplitude zu I(Zr<sup>91</sup>) = 5/2 bestimmt, was mit dem aus optischen Hyperfeinstrukturuntersuchungen an ZrI von Arroe und Mack<sup>2</sup>) erhaltenen Wert übereinstimmt. Damit ergibt sich als diamagnetisch unkorrigiertes magnetisches Moment des Zr<sup>91</sup> in Einheiten des Kernmagnetons  $\mu(Zr^{91}) = -1.29802 + 0.00002$  n. m., innerhalb der Fehlergrenzen derselbe Wert, wie ihn Suwa<sup>3</sup>) aus der optischen Hyperfeinstruktur erhielt:  $\mu(Zr^{91}) = -1.3 \pm 0.3$  n. m. Der von Murakawa<sup>4</sup>) bestimmte Wert  $\mu(Zr^{91}) = -1.9 \pm 0.2$  n. m. liegt hingegen weit ausserhalb der Fehlergrenzen. Die ziemlich kurze Relaxationszeit  $T_1 = 10^{-4}$  : 10<sup>-3</sup> sec zeigt, dass Zr<sup>91</sup> ein beachtliches elektrisches Quadrupolmoment besitzen muss.

#### Literatur.

- 1) E. Brun, J. Oeser und H. H. Staub, Phys. Rev. 105, 1929 (1957).
- <sup>2</sup>) H. Arroe and J. E. Mack, Phys. Rev. **76**, 873 (1941).
- <sup>3</sup>) S. Suwa, J. Phys. Soc. (Japan) 8, 734 (1953).
- 4) K. Murakawa, Phys. Rev. 100, 1369 (1955).

#### Fortschritte mit der Gasblasenkammer

von B. Hahn (Fribourg, Universität).

Eine ausführliche Arbeit wird später erscheinen.

#### Reine und thalliumaktivierte CsJ-Szintillatoren

von H. Knoepfel, E. Loepfe und P. Stoll (ETH., Zürich).

Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Helv. Phys. Acta.

## Über den Zerfall von Cu<sup>67</sup>

von W. Beusch, P. Erdös, D. Maeder und P. Stoll (ETH., Zürich).

Bei der Bestimmung der Wirkungsquerschnitte der (γ, np)-Reaktion an Mo<sup>92</sup> und Zn<sup>66</sup> ) ergab sich die Gelegenheit, eine Unsicherheit im Zerfallsschema des Cu<sup>67</sup> abzuklären. Frühere spektroskopische Messungen<sup>2</sup>)<sup>3</sup>) konnten einen Betazerfall auf das 388-keV-Niveau nicht mit Sicherheit nachweisen, z. T. deshalb, weil nach dem Herstellungsprozess Verunreinigungen von Ga<sup>67</sup> nicht ganz ausgeschlossen waren.

Das von uns verwendete Präparat entstand durch die Reaktion  $\mathrm{Zn^{68}}(\gamma,\,\mathrm{p})\mathrm{Cu^{67}}$ . Es wurden jeweils 20 g chemisch reines Zink, worin  $\mathrm{Zn^{68}}$  zu  $18\,\%$  vorkommt, im Betatron des Kantonsspitals Zürich bei  $E_{\mathrm{max}}=31~\mathrm{MeV}$  12 Stunden bestrahlt und daraus das radioaktive Kupfer chemisch abgetrennt. Die Isotope  $\mathrm{Cu^{67}}$  und  $\mathrm{Cu^{64}}$  konnten an Hand der  $\gamma$ -Energien und der Halbwertszeiten von 59,

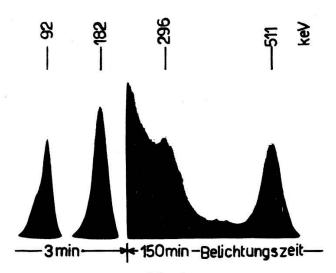


Fig. 1.  $\gamma$ -Spektrum von  $Cu^{67} + Cu^{64}$ .

Spitze des Untergrundes beim Belichtungssprung durch Streulicht vorgetäuscht.

bzw. 12,8 Stunden einwandfrei nachgewiesen werden. Die Produktion von Isotopen höherer Kernladungszahl als Zn, insbesondere Ga<sup>67</sup>, ist ausgeschlossen.

Als Detektor für die  $\gamma$ -Quanten wurde ein NaJ-Kristall von je 38 mm Durchmesser und Länge verwendet. Das Impulsspektrum wurde mit einem Spektrographen mit photographischer Registrierung aufgenommen (Fig. 1). Die Grenzen von 5 Zählkanälen waren so zwischen die Linien eingestellt, dass in jedem Kanal im wesentlichen die zu einer Linie gehörenden Impulse erfasst wurden. Die Auswertung ergab folgende relative Intensitäten: 90 und 92 keV

(nicht aufgelöst):  $56 \pm 4$ , 182 keV: 100, 296 keV:  $1.4 \pm 0.3$ , 388 keV als Andeutung. Die 511-keV-Linie ist dem Cu<sup>64</sup> zuzuordnen; ihre Halbwertszeit von 12,8 Stunden wurde identifiziert.

Verwendet man für die weitere Auswertung das Niveauschema des  $Zn^{67}$  (Fig. 2), das aus dem Zerfall von  $Ga^{67}$  sehr gut bekannt ist<sup>4</sup>), so findet man ein Verzweigungsverhältnis von  $(0.64 \pm 0.2)\%$ 

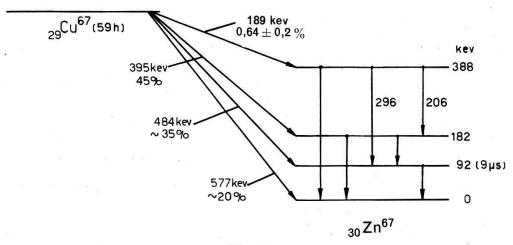


Fig. 2.Zerfallsschema des Cu<sup>67</sup>.

für den Betazerfall auf das 388-keV-Niveau und, nach Berücksichtigung der Konversion, Übereinstimmung der übrigen Intensitätsverhältnisse mit den Angaben von Easterday<sup>3</sup>). Für den erwähnten Betazerfall berechnet man log ft = 6,2.

Bei Anregung des 388-keV-Niveaus in Zn<sup>67</sup> müsste man prompte Koinzidenzen zwischen γ-Quanten von 206 und 182 keV, 206 und 90 keV, und verzögerte Koinzidenzen zwischen 296 und 92 keV finden (Fig. 2). Sie wurden tatsächlich gefunden und die relativen Intensitäten entsprechen innerhalb des statistischen Fehlers dem Schema<sup>4</sup>).

#### Literatur.

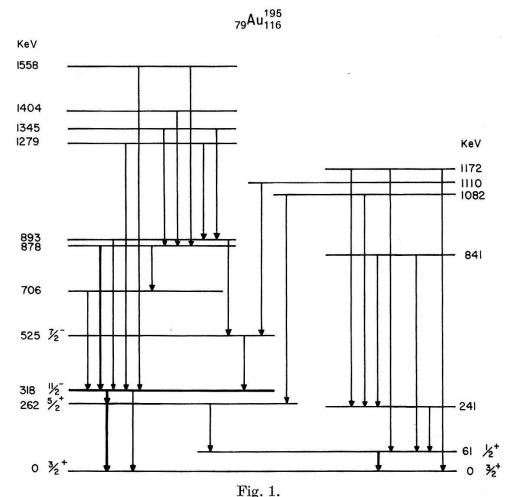
- 1) A. El Sioufi, P. Erdös und P. Stoll, Helv. Phys. Acta. 30, 264 (1957).
- <sup>2</sup>) R. H. Nussbaum, A. H. Wapstra und N. F. Verster, Physica 19, 131 (1953).
- 3) H. T. EASTERDAY, Phys. Rev. 91, 653 (1953).
- 4) L. H. RIETJENS und H. J. VAN DEN BOLD, Physica 21, 701 (1955).

## Die Zerfallsschemata von $Hg-Au^{195}$ und $Hg-Au^{193}$

von J. Brunner, J. Halter und Ch. Perdrisat (ETH., Zürich).

In einer frühern Arbeit<sup>1</sup>) sind Energien und  $\beta$ -Konversionsintensitäten neu gefundener  $\gamma$ -Übergänge in den Zerfällen von Hg<sup>195</sup> und Hg<sup>193</sup> zusammengestellt. Zur Einordnung dieser und anderer bisher

noch nicht zugeordneter  $\gamma$ -Linien in die Zerfallsschemata<sup>2</sup>)<sup>3</sup>) führten wir mit dem Linsenspektrometer  $\beta$ - $\beta$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen aus. Das Resultat dieser Messungen, das Niveauschema von Au<sup>195</sup> und eine Erweiterung desjenigen von Au<sup>193</sup>, ist in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Der Niveauaufbau in den beiden Isotopen zeigt eine weitgehende Analogie in dem Teil des Spektrums, der vom Isomer

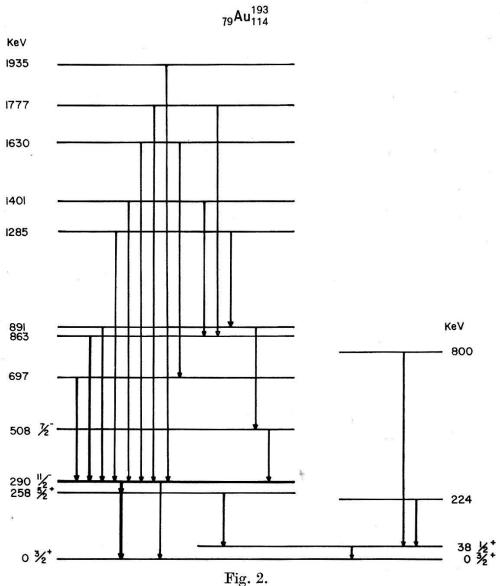


Niveauschema von Au<sup>195</sup>. Links aufgeführte Energien bedeuten Niveaux, die vom Isomer in Hg<sup>195</sup> aus angeregt werden; rechts aufgeführte solche vom Grundzustand her.

des Hg angeregt wird. Aus den Koinzidenzmessungen lässt sich auf einen ähnlichen Aufbau auch im Zweig des Spektrums, der auf den Grundzustand des Hg folgt, schliessen, doch ist beim Au<sup>193</sup> die Intensität der hochenergetischen Linien so schwach, dass eine eindeutige Energiebestimmung bisher nicht möglich war.

Eine Wiederholung der in <sup>1</sup>) erwähnten Messung der Positronen von Hg<sup>193</sup> ergab in Bestätigung der Stockholmer Messungen ein dreifaches Positronenspektrum mit den Grenzenergien  $2,22 \pm 0,05$  MeV,  $1,17 \pm 0,03$  MeV und  $\sim 0,42$  MeV. Die Halbwertszeiten lassen darauf schliessen, dass das oberste Spektrum zum Übergang

Au<sup>192</sup> — Pt<sup>192</sup> <sup>4</sup>) gehört, während das mittlere dem Übergang Hg<sup>193</sup> m—Au<sup>193</sup> m zuzuordnen ist. Das unterste Spektrum lässt sich als Superposition der Übergänge vom Isomer in Hg<sup>193</sup> zu den verschiedenen höher angeregten Niveaux in Au<sup>193</sup> erklären.



Niveauschema von Au<sup>193</sup>.

Eine ausführliche zusammenfassende Arbeit soll nach Abschluss der Auswertungen in den Helv. Phys. Acta erscheinen.

## Literatur.

- 1) J. Brunner, J. Halter und H. J. Leisi, Helv. Phys. Acta 29, 237 (1956).
- <sup>2</sup>) R. Joly, J. Brunner, J. Halter und O. Huber, Helv. Phys. Acta 28, 405 (1955).
- 3) L. P. GILLON, K. GOPALAKRISHNAN, A. DE-SHALIT und J. W. MIHELICH, Phys. Rev. 93, 124 (1954).
- 4) G. Wilkinson, Phys. Rev. 75, 1019 (1949).

## Zum Zerfallsschema des AcX (Ra<sup>223</sup>)

von H. Paul und H. Warhanek (Institut für Radiumforschung und Kernphysik, Wien).

Es wurden mit Hilfe eines Koinzidenzszintillationsspektrometers¹) die Strahlungen des AcX untersucht. Zunächst wurde mit einem NaJ-Kristall das Gammaspektrum des AcX im Gleichgewicht mit allen Folgeprodukten gemessen. Dabei erhält man unter Berücksichtigung der Nichtlinearität des Kristalls die in Tabelle 1 angeführten Energiewerte (Genauigkeit:  $\pm$  3 keV). Subtrahiert man von diesem Spektrum nach Normalisierung mit Hilfe der 828-keV-Linie des AcB das Gammaspektrum des aktiven Niederschlages (AcB und Folgeprodukte), so bleibt das Spektrum von AcX + An übrig (da AcA vermutlich keine Gammastrahlung emittiert). Durch Vergleich mit der Intensität der 354-keV-Linie des AcC³) ergeben sich die Intensitäten in Spalten 2 und 3 von Tabelle 1. Dabei wurde die Aufteilung der 268-keV-Linie in ihre AcX- und An-Anteile aus  $\alpha - \gamma$ -Koinzidenzmessungen entnommen.

Es wurde auch das Gamma-Spektrum in Koinzidenz mit der Alpha-Strahlung des AcX (unter Ausschluss der Folgeprodukte) gemessen; als Alpha-Detektor diente ein KJ(Tl)-Spaltstück mit 0,4 MeV Halbwertsbreite. Die so erhaltenen Gamma-Intensitäten sind in der letzten Spalte der Tabelle 1 angeführt. Die von Bayman und Ross<sup>2</sup>) in Photoplatten gemessenen Intensitäten stimmen mit unseren innerhalb eines Faktors 2 überein, sind aber durchwegs kleiner als unsere Werte.

Der Vergleich des Alpha-Einzelspektrums mit dem in Koinzidenz mit der Gamma-Strahlung von 268 keV gemessenen Alpha-Spektrum ergibt, dass die 268-keV-Linie des AcX einer Alpha-Strahlung von 5,60 ± 0,02 MeV folgt (wenn man die Energie der intensivsten Alpha-Linie nach Rosenblum mit 5,704 MeV annimmt). Damit ist bewiesen, dass diese Gamma-Strahlung auf die in Fig. 1 (Zerfallsschema "a" nach Bayman und Ross²)) mit 24% bezeichnete Alpha-Linie von 5,592 MeV folgt; ausserdem ist damit die Existenz des tiefsten Zustandes in Fig. 1 bestätigt, der direkt durch eine nur von Rosenblum gefundene "schwache" Alpha-Linie erreicht wird. Dieselbe Messmethode, auf die 330-keV-Gamma-Strahlung angewendet, ergab ebenfalls Übereinstimmung mit dem Zerfallsschema Fig. 1, allerdings nur mit einer Messgenauigkeit von 0,1 MeV.

Aus der Summe aller gemessenen elektromagnetischen Intensitäten (Tabelle 1) folgt, dass der tiefste Zustand in Fig. 1 entweder

Tabelle 1.

Energie (keV)		Gamma-Intensität (pro Zerfall)				
Energie (kev)	γ-Einz	elspektrum	$\alpha-\gamma$ Koinzidenzspektrum			
84 (Röntgen)	0,53 (AcX)	0,06 (An usw.)	~0,5 (AcX)			
148	0,12 (AcX)		0,15 (AeX)			
(180-210)			<0.01 (AcX)			
268	0,15 (AcX)	0,11 (An)	0,15 (AeX)			
330	0,09 (AcX)		$0,063 \; (AcX)$			
354		<b>0,144</b> (AcC)				
395		0,10 (An)	*			
828		0,05 (AcB)				
Summe	0,89	(80)	~0,9			

selbst der Grundzustand ist oder höchstens 20—30 keV über dem Grundzustand liegt, wie an anderer Stelle näher ausgeführt wird<sup>4</sup>).

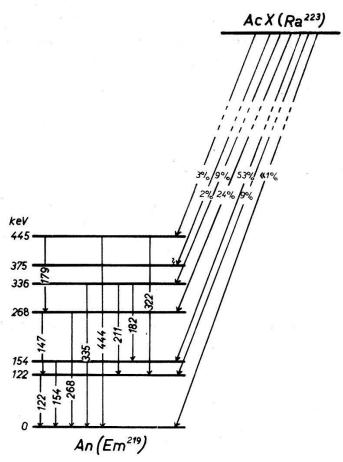


Fig. 1.

Es wurden schliesslich  $\gamma - \gamma$ -Koinzidenzen zwischen dem niederenergetischen Anteil des komplexen Maximums bei 148 keV und Linien von 120, 186 und 239 keV gefunden; doch könnten diese z. T. auch dem Übergang An  $\rightarrow$  AcA zugehören.

#### Literatur.

- 1) P. WEINZIERL, R. PATZELT und H. WARHANEK, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 165, 169 (1956).
- <sup>2</sup>) B. F. BAYMAN and M. A. S. Ross, Proc. Phys. Soc. A 68, 110 (1955).
- 3) J. TEILLAC, P. FALK-VAIRANT und C. VICTOR, Comptes Rendues 234, 1051 (1952).
- 4) H. Paul, Anzeiger d. Wiener Akad. d. Wiss. (in Vorbereitung).

## Massenspektrometrischer Nachweis von ${ m Hf^{176}}$ als Zerfallsprodukt von ${ m Lu^{176}}$

von P. EBERHARDT und P. SIGNER (Physikalisches Institut der Universität Bern). von W. HERR und E. MERZ (Max-Plank-Institut für Chemie, Mainz).

Eine ausführliche Beschreibung der Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Naturforschung.

# Messungen von Tritium, $\mathrm{He^3}$ und $\mathrm{A^{38}}$ in Steinmeteoriten und Strahlungsalter von Meteoriten

von F. Begemann (Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies. The University of Chicago, Chicago (Illinois) USA.). von J. Geiss (Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies.

The University of Chicago und Physikalisches Institut der Universität Bern). von D. C. Hess (Argonne National Laboratory, Lemont (Illinois) USA.).

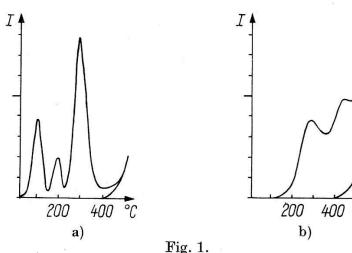
Eine ausführliche Beschreibung der Arbeit erscheint demnächst in der Physical Review und in den Geochimica et Cosmochimica Acta.

## Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der Temperaturund Strahlungsgeschichte von Mineralien und Gesteinen

von F. G. HOUTERMANS und H. STAUFFER (Physikalisches Institut der Universität Bern).

Ionisierende Strahlen sind imstande Elektrontraps in Kristallen anzuregen. Die spontane Rückkehr von Elektronen in den Grundzustand ist in vielen Fällen nur auf dem Umwege über das höher liegende Leitfähigkeitsband möglich. Ist E die Energiedifferenz zwischen dem unteren Rande des Leitfähigkeitsbandes und der Energie des Elektrontraps, so ist die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung des Elektrons in das Leitfähigkeitsband und damit Rückkehr aus diesem in einen tieferen Zustand unter Lichtemission, also

die Leuchtintensität des Phosphors bei der Temperatur T durch einen Boltzmann-Faktor der Form  $\exp(-E/kT)$  gegeben. Durch langsames Aufheizen eines Kristalls nach Bestrahlung erhält man eine Leuchtkurve (Glowkurve) der Leuchtintensität des Phosphors in Abhängigkeit der Temperatur, deren Form sich als Funktion des Trap-Spektrums und der Aufheizgeschwindigkeit berechnen lässt. Farrington Daniels¹) und seine Mitarbeiter haben auf die Bedeutung der Aufnahme von Glowkurven zur Erforschung der Strahlungsgeschichte von natürlichen Mineralien hingewiesen und zahlreiche Glowkurven von künstlich und natürlich bestrahlten Mineralien aufgenommen. Dabei wurden meist Aufheizgeschwindigkeiten von einigen Zehntel °C/sec benutzt. Dabei sind aber, wegen des relativ geringen Gehaltes natürlicher Mineralien an radioaktiven Elementen nur verhältnismässig wenige Stoffe der Messung zugänglich. Es wurde nun in Zusammenarbeit mit Dr. E. Jäger\*)



Blauer Wölsendorfer-Flusspat.

- a) Glow-Kurve eines ausgeglühten und anschliessend mit  $10^3 r$  bestrahlten Präparates.
- b) Natürliche Glow-Kurve, 10mal abgeschwächt gegenüber a).

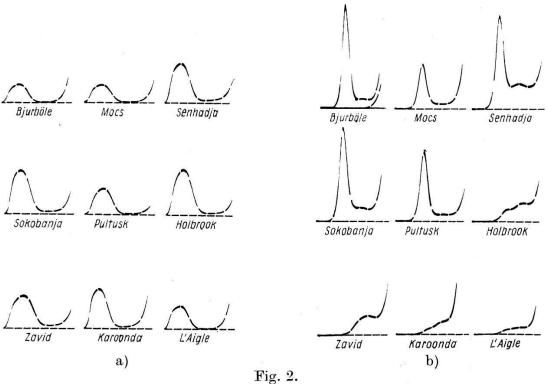
und Prof. M. Schön\*\*2) sowie Dr. Евекнакот und Dr. Geiss, eine Methode entwickelt, die es gestattet, auch bei sehr schwacher Thermolumineszenz Glowkurven natürlich oder künstlich bestrahlter Mineralien zu messen. Diese besteht darin, dass das Mineralpulver auf ein geeignet geformtes Blech aufgebracht wird, das durch einen Strom von ca. 50 Amp. im Laufe von etwa 5—10 sec von Zimmertemperatur auf etwa 500° C aufgeheizt wird. Die Leuchtintensität wird durch einen Multiplier nach Gleichstromverstärkung auf die Y-Ablenkplatten eines Kathodenstrahloszillographen ge-

<sup>\*)</sup> Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern.

<sup>\*\*)</sup> Institut für angewandte Physik der Technischen Hochschule München.

geben, dessen X-Ablenkplatten durch den Temperaturanstieg gesteuert werden. Die Glowkurve kann auf diese Weise auf einem Oszillographenrohr direkt photographiert werden, so lange bis das thermische Leuchten die Messung verhindert. Als Beispiel soll die Glowkurve des Wölsendorfer-Flusspats bei natürlicher und künstlicher Anregung gegeben werden (Fig. 1). Die Thermolumineszenz ist dabei für einige Materialien so intensiv, dass sie für Zwecke der Dosimetrie für Strahlungsdosen zwischen 1 r und 100 000 r verwendet werden kann. Dabei besteht bis zu etwa 15 000 r strenge Proportionalität zwischen Strahlungsdosis und Höhe der Maxima der Glowkurve.

Als interessanteste Anwendung dieser Methode hat sich bisher die Messung der Thermolumineszenz an der Silikatphase von Steinmeteoriten erwiesen. Die Figuren 2a und 2b geben die Glowkurven



Verschiedene Steinmeteoriten.

- a) Glow-Kurven von ausgeglühten und anschliessend mit  $3\cdot 10^4~r$  bestrahlten Präparaten.
- b) Natürliche Glow-Kurven.

von einigen Meteoriten-Pulvern wieder, 2a bei künstlicher Anregung, 2b die Glowkurven auf Grund der Bestrahlung, die die Meteoriten, deren eigene Radioaktivität bekanntlich äusserst gering ist, erfahren haben. Die Strahlungsdosis, die ein Meteorit im interplanetarischen Raum durch die kosmische Strahlung erfährt, lässt sich ungefähr abschätzen und ergibt sich zu etwa 0,1—10 r/Jahr bis zu

Tiefen von etwa 200 g/cm² unter derjenigen Oberfläche, die der Meteorit vor dem Durchgang durch die Atmosphäre hatte. Auffallend ist, dass die verschiedenen Meteoriten bei künstlicher Anregung ziemlich ähnliche Glowkurven zeigen, wobei freilich Unterschiede in ihrer Empfindlichkeit um Faktoren bis zu 10 auftreten. Die natürlichen Glowkurven zeigen dabei durchaus erhebliche Unterschiede, die auf eine verschiedene Strahlungsgeschichte oder thermische Geschichte hinweisen. Auffallend ist vor allem, dass der Anfang der Glowkurve, der bei künstlicher Bestrahlung auftritt, in der natürlichen Kurve fehlt, da diese Elektron-Traps infolge der Temperaturbedingungen im interplanetarischen Raum nicht angeregt werden können. Aus den natürlichen Glowkurven lassen sich zwei Schlüsse ziehen: 1. in dem höheren Teil der Glowkurve zeigen die Meteoriten Sättigungsanregung, die einer Strahlendosis von etwa 4·10<sup>5</sup> r entsprechen, also einem Mindestalter der Strahlung von 40000 bis etwa 1 Mio Jahren; 2. es lässt sich eine Maximaltemperatur angeben, die das Meteoritenmaterial im Laufe seiner Strahlungsgeschichte auch nicht für einige Sekunden überschritten haben kann. Dieses liegt bei  $T_{\rm max}\sim 150-180^{\rm o}$  C. Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Beurteilung der Frage, ob der zur Altersbestimmung dienende Gehalt an Argon, Helium und Tritium durch Gasabgabe verfälscht ist<sup>3</sup>). In einigen Fällen liess sich sogar der Temperaturgradient beim Durchgang des Meteoriten durch die Atmosphäre aus der Änderung der Glowkurve mit der Tiefe unter der heutigen Kruste bestimmen. Hierbei ergab sich, dass beim Durchgang durch die Atmosphäre nur die äussere Kruste abbrennt und die Temperaturwelle während des Falls nicht Zeit hat bis zu einer Tiefe von ca. 15 mm durchzudringen.

#### Literatur.

- <sup>1)</sup> F. Daniels, Ch. A. Boyd und D. F. Saunders, Science 117 (1953), 343 ff., Thermoluminescence as a Research Tool".
- <sup>2</sup>) F. G. Houtermans, E. Jäger, M. Schön und H. Stauffer: "Messungen der Thermoluminiszenz als Mittel zur Untersuchung der thermischen und Strahlungsgeschichte von natürlichen Mineralien und Gesteinen", Annalen der Physik (im Druck).
  - F. G. HOUTERMANS, "Le applicazioni delle misure di deboli termoluminescenze alla geologia e alla mineralogia". Atti del I<sup>o</sup> Convegno di Geologia Nucleare, Roma 1955, 9—12.
- 3) F. Begemann, J. Geiss und D. G. Hess, "The Radiation Age of a Meteorite from Cosmic Ray Produced He<sup>3</sup> and H<sup>3</sup>". Phys. Rev. (im Druck).
  - J. Geiss und D. C. Hess, "Argon-Potassium Ages and the Isotopic Composition of Argon from Meteorites". Astrophys. J. (im Druck).

#### Multiple Meson Production in the Cosmic Radiation

von E. Lohrmann (Hochspannungslaboratorium Hechingen (Deutschland) und Physikalisches Institut der Universität Bern).

Die ausführliche Arbeit wird im Nuovo Cimento veröffentlicht.

## Summary.

6 jets were selected from about 250 found in cosmic ray plates with the aim to get events representing nucleon-nucleon collisions as closely as possible. Scattering measurements on the shower particles showed that the mean total energy of the mesons in the center of mass system was 0,35 BeV for about 100 BeV primary energy and 0,4 to 1 BeV for primary energies of 1000 BeV and more. A large fraction of the particles has small energies in the c. m. — system, thus favouring the Heisenberg theory of multiple meson production. No relation between the anisotropy of the angular distribution in the c. m. — system and the inelasticity was found. The inelasticity seems to vary within wide limits.

An analysis of the angular distribution of 6 further jets presumably produced by mesons originating from a primary jet of type 20 + 56 p was carried out. The mean energy of these 6 jets was 200 BeV. This energy is compatible with the energy deduced from the development of the soft cascade. The angular distribution in the c. m.-system is isotropic within the limits of error.

## Formation des traces de paires d'électrons de haute énergie dans l'émulsion photographique

par R. Weill, M. Gailloud et Ph. Rosselet (Lausanne, EPUL).

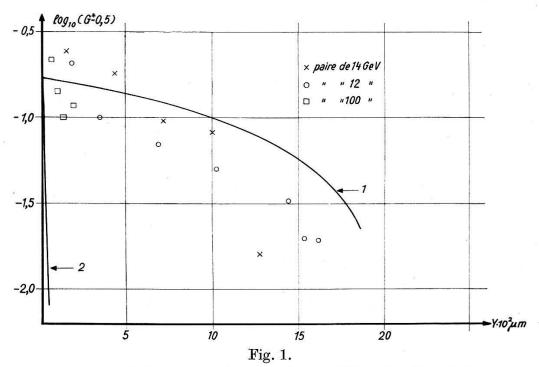
Summary. It was found that a three dimensional model of track formation in nuclear emulsion accounts for the ionisation variation observed at the beginning of electron pairs of more than 10 GeV, whose energies are measured by relative multiple scattering.

Energies evaluated on the base of dipole effect theory are overestimated 50 to 100 times.

La détermination de l'énergie des paires d'électrons dans l'émulsion nucléaire peut être effectuée soit à partir de la mesure de la diffusion multiple relative, soit à partir de celle de leur angle d'ouverture. La première méthode est souvent inapplicable dans le cas des paires d'énergie supérieure à environ 20 Gev., la longueur disponible étant insuffisante par suite de la multiplication rapide des

tridents qui apparaissent sur les trajectoires initiales. D'autre part la mesure directe de l'angle d'ouverture perd sa signification pour des énergies supérieures à 20 Gev., la composante de l'écartement due à la diffusion multiple devenant supérieure à celle provenant de l'ouverture initiale des trajectoires. Pour les paires de plus de 20 Gev., une mesure relative de leur angle d'ouverture peut être effectuée à partir de la variation de l'ionisation le long de leur trace initiale<sup>1</sup>).

La figure ci-contre donne la longueur moyenne de lacunes  $G^*$ , relative à celle au plateau, pour 3 paires dont les énergies ont été déterminées par mesure de diffusion multiple relative. En abscisse on



Longueur moyenne de lacunes relative au plateau,  $G^*$ , en fonction de l'écartement des paires d'électrons  $y_{\mu m}$ . Valeurs calculées sur la base du modèle tridimensionnel de formation des traces: courbe 1; de l'effet dipôle: courbe 2.

a reporté l'écartement y des trajectoires calculé à partir de la relation de Borsellino.  $G^*$  atteint la valeur de 0,5 pour des séparations de 0,2 à 0,3  $\mu$ m. Les calculs de  $\check{C}$ UDAKOV²) sur l'effet dipôle donnent cette même valeur pour une séparation de  $6\cdot 10^{-3}~\mu$ m, ce qui est incompatible avec nos résultats expérimentaux.

Nous avons cherché à rendre compte de la variation mesurée de l'ionisation à l'aide d'un modèle tridimensionnel de formation des traces, dont le principe est le suivant\*):

<sup>\*)</sup> Le calcul détaillé sera publié prochainement.

Les centres des grains sont distribués suivant une loi de Poisson tronquée dans des plans perpendiculaires aux deux trajectoires; ces plans sont répartis, selon une loi du même type, le long des trajectoires. Soit  $\pi$  la probabilité pour un grain touché par un électron d'être rendu développable ( $\pi$  se détermine expérimentalement). y étant la distance des 2 trajectoires, on calcule la probabilité  $P_{2d}(\pi,y)$  d'avoir le centre d'un ou deux grains développables dans un même plan, ce qui permet de déduire la longueur moyenne de lacunes en fonction de y (voir courbe 1 de la figure). La courbe 2 donne la variation de y d'après les calculs de Čudakov. Les valeurs calculées sur la base du modèle tridimensionnel s'accordent avec les résultats expérimentaux, alors que l'effet dipôle ne permet pas de rendre compte de ceux-ci.

L'énergie des paires d'électrons mesurée soit par diffusion multiple relative soit à partir de l'ionisation est donc correcte. Par contre les déterminations faites sur la base de la théorie de l'effet dipôle conduisent à une surestimation de l'énergie de 50 à 100 fois.

#### Bibliographie.

- 1) R. Weill, M. Gailloud, Ph. Rosselet, sous presse au Nuovo Cimento.
- <sup>2</sup>) A. E. Ćudakov, Comptes Rendus Acad. des Sci., U.R.S.S. 19, 651 (1955).

Mesures de libres parcours moyens de production directe de paires d'électrons par les électrons de grande énergie. II. Correction pour faux tridents<sup>1</sup>)

par M. GAILLOUD, R. WEILL et PH. ROSSELET (Lausanne, EPUL).

Summary. We describe a new method to eliminate the unresolvable "Bremsstrahlung" pairs. Thus we can determine more precisely than earlier the mean free path for direct pair production by electrons. Disagreement between measured and Bhabha's theoretical values grows with energy.

Poursuivant nos recherches sur la production directe de paires d'électrons par les électrons de grande énergie, nous avons étudié présentement neuf cascades électro-photoniques de plus de 20 GeV, identifiées dans un paquet de 108 émulsions pelées ayant participé au vol du Texas (1955). La classification des trajectoires étudiées d'après l'énergie des électrons a été légèrement modifiée par suite de l'enrichissement de la statistique: les limites des deux classes inférieures restent inchangées: 2 et 8 GeV, 8 et 32 GeV; par contre, celles de la classe supérieure, ont été étendues à 32 GeV et 150 GeV. Un électron ayant l'énergie supérieure d'une classe parcourt en moyenne environ 4 cm dans l'émulsion avant d'atteindre la limite

inférieure de cette classe. Les techniques utilisées pour la mesure de l'énergie des électrons ont été décrites ailleurs (voir article cidessus). Une nouvelle méthode de correction pour faux tridents a été établie: nous avons calculé\*), sur la base des sections efficaces de rayonnement et de conversion données par Bethe-Heitler, le nombre moyen  $v_{fi}$  de photons de rayonnement matérialisés sur la trace d'un électron, en fonction de l'énergie E de celui-ci et de la distance qu'il parcourt  $l_i$ . La limite admise pour la résolution spatiale d'une paire d'électrons est de  $0,2 \mu m$  dans le plan de l'émulsion et de  $0,44 \mu m$  dans le plan perpendiculaire, en raison de la contraction (facteur de contraction = 2,2 pour nos émulsions Ilford G5). Si  $N_i$  est le nombre de tridents (vrais et faux) observés sur le tronçon  $l_i$ , le libre parcours moyen de vrais tridents est:

$$\lambda = rac{\sum\limits_{i}^{L}l_{i}}{\sum\limits_{i}(N_{i}-
u_{fi})}\,.$$

Cette méthode évite les inconvénients inhérents à la méthode de Koshiba et Kaplon²) utilisée jusqu'ici, qui entraîne à une surestimation de  $\lambda$  par suite de la présence des paires d'électrons produites à partir d'électrons secondaires. Par ailleurs, le calcul approché de Koshiba et Kaplon donne des valeurs trop élevées pour la fraction des photons de rayonnement convertis en faux tridents; cette seconde erreur, de l'ordre de 30%, s'ajoute à l'erreur de méthode indiquée auparavant.

Nos valeurs sont consignées dans le tableau suivant:

Energies E	L	N	$v_f$	$\lambda_{ m mes}$	$\lambda_{ m th}$
2— 8 GeV 8— 32 GeV 32—150 GeV	105,0 cm 67,8 cm 26,4 cm	10 18 19	3,6 8,3 10,8	$egin{array}{c} 5,6\pm1,8 \ 2,4\pm0,6 \ 1,1\pm0,3 \ \end{array}$	$egin{array}{ll} 14 < \lambda < 25 \ 8 < \lambda < 14 \ 5 < \lambda < 8 \ \end{array}$

ou:

L=longueur totale des trajectoires étudiées, par classe d'énergie.

N= nombre total de tridents, par classe d'énergie.

 $v_f$  = nombre total de faux tridents, par classe d'énergie.

 $\lambda_{\rm mes} = {
m valeur \ mesur\'ee}$ 

 $\lambda_{\rm th}$  = valeur calculée par intégration des sections efficaces, sans effet d'écran, données par Bhabha<sup>3</sup>)<sup>4</sup>)

du libre parcours moyen de création directe de paires par des électrons de grande énergie dans l'émulsion Ilford G5.

<sup>\*)</sup> Le détail du calcul sera publié prochainement.

 $\lambda_{\text{mes}}$  et  $\lambda_{\text{th}}$  sont exprimés en longueurs de rayonnement (2,9 cm dans l'émulsion Ilford G5). L'erreur indiquée est calculée pour un intervalle de confiance de 68%.

Nous avions déjà signalé, en accord avec d'autres expérimentateurs, que les libres parcours moyens mesurés ( $\lambda_{mes}$ ) pour les énergies dépassant 2 GeV sont inférieurs à ceux ( $\lambda_{th}$ ) prévus par la théorie de Bhabha. Les résultats ci-dessus, plus précis que ceux précédemment publiés, indiquent que le désaccord s'accentue au fur et à mesure que l'énergie E croît.

Nous remercions M. le Professeur Ch. Haenny qui a dirigé ce travail. Nous avons bénéficié de subventions accordées par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, auquel nous disons notre gratitude.

## Bibliographie.

- 1) R. Weill, M. Gailloud, Ph. Rosselet, Helv. Phys. Acta 29, 438 (1956).
- <sup>2</sup>) Koshiba et Kaplon, Phys. Rev. **97**, 193 (1955) et **100**, 327 (1955).
- <sup>3</sup>) Внавна, Н., Proc. Roy. Soc. London, E 152, 559 (1935).
- 4) Block, M. M., King, D. T. et Wada, W. W., Phys. Rev. 96, 1627 (1954).

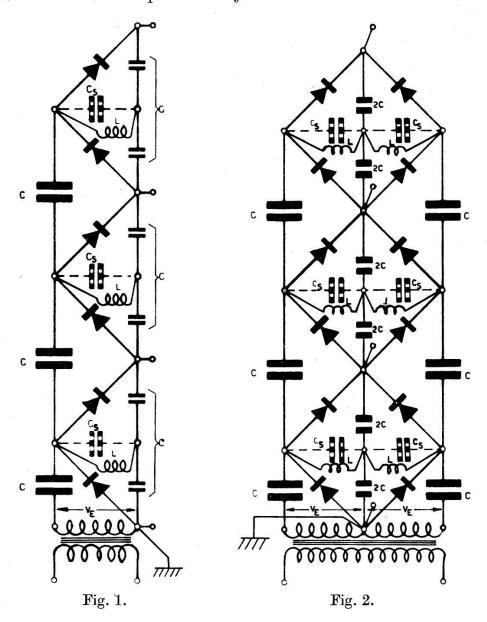
## Kompensations-Drosselspulen hoher Güte für Kaskadengeneratoren

von E. Baldinger (Universität Basel) und W. Heilpern (Emil Haefely & Cie. AG.).

In einer früheren Arbeit¹) wurde eine Schaltung beschrieben, welche es ermöglicht, Kaskadengeneratoren für hohe Spannungen mit sehr kleiner Welligkeit herzustellen. Schon damals wurde aber darauf hingewiesen, dass wenn die Welligkeit auf 0,1 % oder weniger herabgesetzt werden soll, als weitere Massnahme die Betriebsfrequenz weit über das übliche Mass hinaus erhöht werden muss. Dies ist auch deshalb nötig, weil sonst der Spannungsabfall, der wegen des Ladungstransports in den Kondensatoren entsteht, viel zu grosse Werte annehmen würde. Eine grosse Stufenzahl ist aber bei Einbau des Kaskadengleichrichters in einen Drucktank aus konstruktiven Gründen erforderlich.

Mit steigender Betriebsfrequenz wachsen die durch die Streukapazitäten verursachten Blindströme zu beträchtlichen Werten an, besonders dann, wenn bei Einbau des Gleichrichters in einen Drucktank der Abstand zwischen den Kondensatorsäulen klein ist.

In der normalen Kaskadenschaltung<sup>2</sup>) der Fig. 1, die aus Gründen der Platzersparnis mit nur 3 Stufen dargestellt ist, sind die Streukapazitäten  $(C_s)$  gestrichelt eingezeichnet. Da die Horizontaldistanz zwischen den Kondensatorsäulen konstant ist und praktisch die Kapazität allein bestimmt, während die Kapazität der übrigen Bauteile, z. B. der Gleichrichterventile, dagegen vernachlässigt werden kann, hat die Streukapazität in jeder Stufe denselben Wert.



In der Fig. 2 sind in analoger Weise die Streukapazitäten in der symmetrischen Kaskadenschaltung dargestellt.

Durch die kapazitiven Ströme werden in beiden Schaltungen die Schubkondensatoren zusätzlich belastet, wobei die untersten Kondensatoren von dem grössten Strom durchflossen werden.

Als Zahlenbeispiel wird im folgenden ein im Bau befindlicher Kaskadengleichrichter für 4 MV angeführt, bei dem die symmetrische Schaltung verwendet wird. Er hat 20 Stufen, die Betriebsfrequenz beträgt 10 kHz, die Kapazität der Schubkondensatoren pro Stufe  $C=0.007~\mu F$ , die Streukapazität zwischen jeder Schubsäule und der Glättungssäule pro Stufe wurde auf Grund eines Modellversuchs zu  $C_s=30~\rm pF$  angenommen. Um eine Ausgangsspannung von 4 MV zu erhalten, ist eine Eingangsspannung von  $V_E=70~\rm kV$  eff. nötig (bei Vernachlässigung des Spannungsabfalls an den Kondensatoren und Gleichrichtern).

Nach der Theorie von Everhart und Lorrain³) lässt sich der Spannungsabfall im Leerlauf  $\Delta V_c$  und der Eingangsstrom der Kaskade im Leerlauf  $i_0$ , der durch die untersten Schubkondensatoren fliesst, berechnen. Daraus ergibt sich die gesamte Blindleistung  $N_0$  und die die untersten Schubkondensatoren belastende Blindleistung  $N_c$ . Man erhält:

$$i_{\rm 0}=2{,}64$$
 Amp.;  $N_{\rm 0}=370~{\rm kVA}$   $N_c=14{,}5~{\rm kVA}$  ;  $\varDelta V_c=1{,}24~{\rm MV*})$  .

Es ergibt sich, dass von den angegebenen Grössen  $N_c$  diejenige ist, die beim Entwurf des Gleichrichters besonders berücksichtigt werden muss. Denn für die üblicherweise benutzten Hochspannungskondensatoren ist wegen der darin auftretenden Verluste nur eine wesentlich kleinere Blindleistung erlaubt, zumal wenn ihre Dimensionen klein gehalten werden sollen.

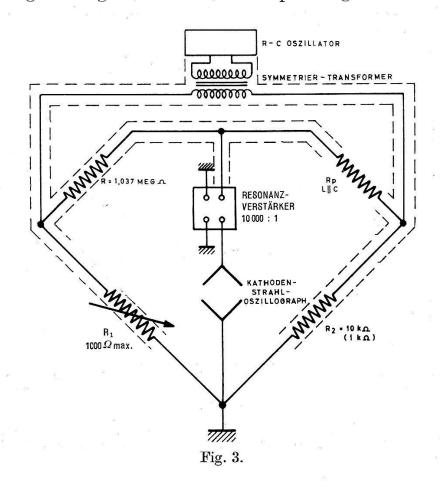
Von Lorrain und Mitarbeitern<sup>4</sup>)<sup>5</sup>) wurde nun vorgeschlagen, die Blindströme und den Spannungsabfall dadurch zu kompensieren, dass stufenweise Drosselspulen vorgesehen werden, die sich mit der Streukapazität pro Stufe in Parallelresonanz befinden. (In Fig. 1 und Fig. 2 mit L bezeichnet.) Diese Methode wurde zwar von den Autoren nicht angewendet, da sie es nicht für möglich hielten, solche Spulen mit einem Gütefaktor grösser als 20 herzustellen. Es wurden noch zwei andere Kompensationsmethoden angegeben, die aber im vorliegenden Fall nicht zum Ziel führen.

Es ist leicht einzusehen, dass der Q-Wert von 20 für die Parallel-Drosselspulen nicht ausreichend ist. Da  $N_0=370~\rm kVA$  ist, müsste im Kaskadengleichrichter eine zusätzliche Verlustleistung von 19 kW als Wärme abgeführt werden. Für jede der 40 Spulen, die zwischen die Schubsäulen und die Glättungssäulen geschaltet werden, ist eine Induktivität  $L=8.5~\rm Hy$  nötig. Solche Spulen (Q=20), in denen nahezu 500 W als Wärme erzeugt werden, können sicher nicht mit passenden Dimensionen gebaut werden.

<sup>\*)</sup> Die Werte  $i_0$ ,  $N_0$  und  $N_c$  wurden unter der Annahme berechnet, dass die Eingangsspannung so vergrössert wird, dass der Spannungsabfall  $\Delta V_c$  ausgeglichen wird.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass es doch möglich ist, Drosselspulen mit den geeigneten elektrischen Eigenschaften und geometrischen Abmessungen herzustellen, deren Güte den Wert Q=100 überschreitet.

Eine solche Luft-Drosselspule, welche auf jeder Stufe zwischen je eine Schubsäule und die Glättungssäule geschaltet wird, ist zur Verminderung der Eigenkapazität (welche auf diese Weise unter 1 pF gehalten werden kann) aus 35 Scheibenspulen aufgebaut. Die Wickellänge beträgt 45 cm für eine Spannung von 70 kV, der

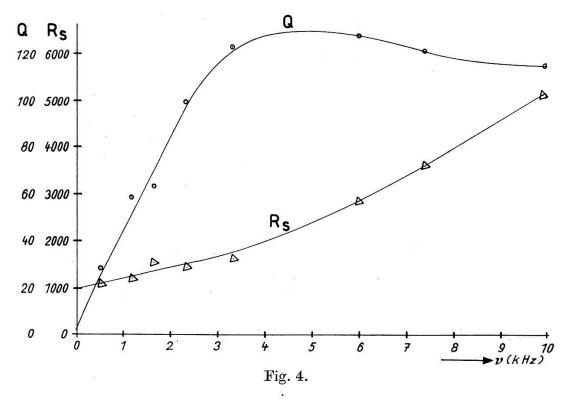


Aussendurchmesser 10 cm und der Innendurchmesser 6,5 cm, die Windungszahl 28175. Die Induktivität wurde zu  $9,48\pm0,05$  Hybestimmt.

Die zur Messung des Q-Wertes benötigte Brückenschaltung ist in Fig. 3 dargestellt. Dem als Nullindikator benutzten Kathodenstrahloszillograph wurde ein abgestimmter Verstärker vorgeschaltet, der die störende Netzfrequenz fernhielt. Die Spule wurde mit einem kleinen praktisch verlustfreien Drehkondensator, bzw. ebensolchen keramischen Kondensatoren auf Parallelresonanz abgestimmt, so dass nur ihr Parallel-Verlustwiderstand  $R_p$  in Erscheinung trat.

Da für einen Q-Wert von 100 bei 10 kHz ein  $R_p$  von ungefähr 70 MOhm zu erwarten ist, ein Wert, welcher der Impedanz eines Kondensators von nur 0,23 pF entspricht, musste auf die sorgfältigste Abschirmung der Schaltung besonderer Wert gelegt werden. Durch geeignete Testversuche wurde das einwandfreie Arbeiten der Brücke selbst für so hohe Resonanzwiderstände sichergestellt.

Der Parallel-Verlustwiderstand  $R_p$  der Spule wurde als Funktion der Frequenz bestimmt, und daraus die Güte der Spule  $Q = R_p/L$  und ihr Serie-Verlustwiderstand  $R_s = (\omega L)^2/R_p$  berechnet. Aus der Fig. 4 sieht man, dass für kleine Frequenzen Q, wie es sein muss,



gegen 1 und  $R_s$  gegen den Gleichstromwiderstand  $R_g(1024 \text{ Ohm})$  strebt.

Die Resultate der Messungen des Q-Wertes bei ungefähr 10 kHz sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Ausser den 7 Messungen ist der Mittelwert der Frequenz und der Q-Werte, jeder mit seinem mittleren Fehler, angegeben.

Wie man sieht, haben die Drosselspulen die geforderte hohe Güte; dem Wert von Q = 115 entspricht ein Gesamtverlust aller Spulen im Gleichrichter von nur 3 kW.

Das Ergebnis kann mit einer theoretischen Untersuchung über die Güte von unendlich langen mehrlagigen Spulen verglichen werden, die von E. Hamburger<sup>6</sup>) angestellt wurde.

Die Autorin berechnet darin den sogenannten Foucault-Faktor  $f_F = R_s/R_g$  der Spule.

Tabelle 1. Messung von Q.  $L=9{,}48\pm0{,}05$  Henry.

Frequenz (kHz)	Q
10,12 $\pm$ 0,005	117
9,96	123
10,05	121
9,91	106
10,17	123
10,19	112
10,00	106
Mittelwert $10,06\pm0,04$	$\overline{115\pm3}$
2	

Mittels der dafür angegebenen Formeln erhält man  $f_F = 4.85$  bzw. 5,35; je nachdem, ob man für die darin enthaltene Grösse  $\delta$  die mittlere Entfernung zwischen zwei benachbarten Windungen für die ganze Spule einsetzt, d. h. das Mittel auch über den grösseren Abstand zwischen zwei Scheibenspulen erstreckt, oder nur die Entfernung zwischen den Folgewindungen einer Scheibenspule in die Formeln einsetzt.

Aus den vorliegenden Messungen erhält man  $f_F = 5.06$ , also eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit der Rechnung.

#### Literatur.

- <sup>1</sup>) W. Heilpern, Helv. Phys. Acta 28, 485 (1955).
- <sup>2</sup>) H. Greinacher, Z. f. Phys. 4, 195 (1921).
- 3) E. EVERHART und P. LORRAIN, Rev. Sci. Instr. 24, 221 (1953).
- 4) P. LORRAIN, Rev. Sci. Instr. 20, 216 (1949).
- <sup>5</sup>) P. Lorrain und Mitarbeiter, A high-frequency 500 kV Cockcroft-Walton Accelerator, Institut de Physique, Université de Montréal, Canada, Februar 1956.
- 6) E. Hamburger, Contribution à l'étude des pertes par courants de Foucault dans les bobines cylindriques à une ou plusieurs couches, Diss. Lausanne, 1937.

#### Stabilité d'étalons de fréquence à NH3

par J. Bonanomi, J. De Prins\*), J. Herrmann et P. Kartaschoff (Institut de Physique de l'Université et L. S. R. H., Neuchâtel).

Pour les 2 installations «Maser» que nous avons construites<sup>1</sup>)<sup>2</sup>), la détermination de la fréquence d'oscillation s'est faite à partir des deux critères suivants<sup>3</sup>):

- 1. Critère de disparition de l'oscillation de part et d'autre de l'accord optimum de la cavité (modes étudiées:  $TM_{010}$ ,  $TE_{211}$ ,  $TM_{111}$  et  $TE_{011}$ ). La fréquence, obtenue comme moyenne des deux fréquences de l'oscillation au moment où elle cesse, est reproductible avec une erreur inférieure à  $5\cdot 10^{-10}$ .
- 2. Critère du saut de fréquence, applicable quand la raie spectrale est dédoublée par effet Doppler (modes étudiés:  $TM_{012}$ ,  $TE_{013}$ ). La fréquence, moyenne des fréquences avant et après le saut, présente une reproductibilité supérieure à  $2 \cdot 10^{-10}$ .

Les paramètres les plus importants, influençant la fréquence d'oscillation ainsi déterminée, sont:

- 1. Longueur de la cavité: La fréquence augmente avec la longueur  $(\Delta v/v \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ par cm})$ . Cet effet, important pour les cavités oscillant sur un mode dont l'indice nodal suivant l'axe n=0 ou 1, semble beaucoup moins marqué pour les cavités à n>1. Dans ce dernier cas, la fréquence de 4 cavités (10 cm < L < 20 cm) étaient identiques à  $10^{-9}$  près. L'effet observé n'est pas dû à la présence d'ondes progressives<sup>1</sup>), qui provoqueraient une variation de sens opposé.
  - 2. Tension du focaliseur:  $\Delta v/v \approx 3 \cdot 10^{-10}$  par kV.
  - 3. Nombre de molécules dans le jet.

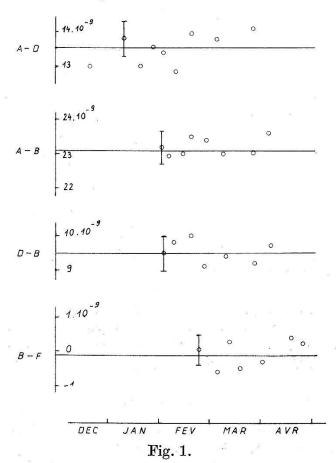
La raie employée (J=K=3) étant multiple<sup>1</sup>), nous pensons pouvoir attribuer ces effets à des variations d'intensité des différentes composantes de la raie centrale.

Nos mesures ont portés essentiellement sur la détermination des caractéristiques suivantes:

- 1. Fréquence moléculaire naturelle: Toutes les fréquences données par les différentes installations tombent, à 10<sup>-8</sup> près, dans le voisinage de la même fréquence<sup>2</sup>).
- 2. Concordance de fréquence pour des Masers mécaniquement identiques: Nous retrouvons la même fréquence à 10<sup>-9</sup> près.

<sup>\*)</sup> Stagiaire du Centre Belge de Navigation.

3. Reproductibilité de la mesure de fréquence pour un Maser donné: Etude par comparaison des différents Masers entre eux (fig. 1). Nous pouvons assurer une stabilité à longue durée meilleure que  $4\cdot 10^{-10}$ ; des améliorations récentes dans la technique de ces mesures, nous permettent déjà de réduire cette limite à environ  $2\cdot 10^{-10}$ .



Comparaison de fréquence entre 4 Maser en fonction du temps.

 $A = \text{Installation N}^0 \text{ I}$  avec une cavité  $\text{TM}_{010}$  (L = 30 cm).

 $B = \text{Installation N}^{0} \text{ I}$  avec une cavité  $\text{TM}_{012}$  (L = 10,6 cm).

 $D = \text{Installation N}^0 \text{ II avec une cavit\'e TM}_{010} \ (L = 16 \text{ cm}).$ 

 $F={
m Installation~N^0~II}$  avec une cavité  ${
m TE_{013}}$  ( $L=18,3~{
m cm}$ ).

En ordonnée est reportée la différence relative de fréquence ( $10^{-9} = 24 \text{ Hz}$ ).

L'application du Maser à la conservation du temps est des plus importante. Les fréquences fournies par les Masers en opération ont été régulièrement comparées à une horloge à quartz dont la marche était contrôlée, à son tour, par l'observatoire de Neuchâtel (fig. 2).

Actuellement, il ne parait pas essentiel, dans un système gardetemps, de faire fonctionner en permanence l'oscillateur moléculaire pour l'intégration temporelle. On peut confier ce rôle aux horloges à quartz, dont la stabilité à courte durée (10<sup>-10</sup> en 24 h) est suffisante et contrôler leur marche périodiquement au moyen du Maser. Nos remerciements vont au professeur J. Rossel pour l'intérêt constant qu'il a manifesté à ce travail, ainsi qu'au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour l'aide financière accordée.

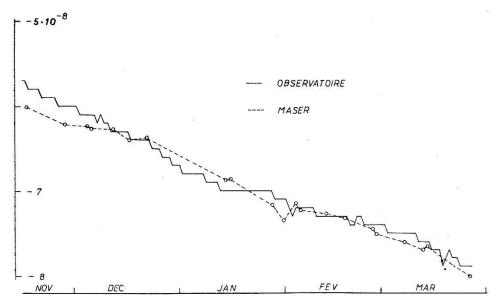


Fig. 2.

Fréquence d'une horloge à quartz mesurée par un Maser (— —) et par l'Observatoire de Neuchâtel (—). L'Observatoire communiquait chaque jour, la correction moyenne de la journée, en  $\mathrm{TU}_2$ , arrondie à  $10^{-9}$ . Les mesures avec Maser ont été faites, en  $^{1}/_{2}$  heure, à un moment quelconque de la journée.

#### Bibliographie.

- J. P. GORDON, H. J. ZEIGER and C. H. TOWNES, Phys. Rev. 99, 1264 (1955);
   J. P. GORDON, Phys. Rev. 99, 1253 (1955);
   K. SHIMODA, T. C. WANG and C. H. TOWNES, Phys. Rev. 102, 1308 (1956).
- <sup>2</sup>) J. Bonanomi et J. Herrmann, Helv. Phys. Acta 29, 451 (1956).
- 3) J. Bonanomi, J. De Prins, J. Herrmann, P. Kartaschoff et J. Rossel, Archives des Sciences Naturelles de Genève (sous presse).

#### Mikrowellenspektrograph hoher Auflösung

von J. Bonanomi, J. De Prins, J. Herrmann und P. Kartaschoff (Phys. Inst. der Universität und L.S.R.H., Neuchâtel).

Bei Linienbreiten wie sie mit dem NH<sub>3</sub>-Maser erreicht werden können, genügt die Frequenzstabilität der Klystron-Oszillatoren nicht mehr<sup>1</sup>)<sup>2</sup>), man braucht nämlich Stabilitäten von besser als 10<sup>-8</sup>.

Diese können erreicht werden, indem man die ganze Anlage mittels eines *Quarzoszillators* steuert (Fig. 1). Die Frequenz des Steuer-

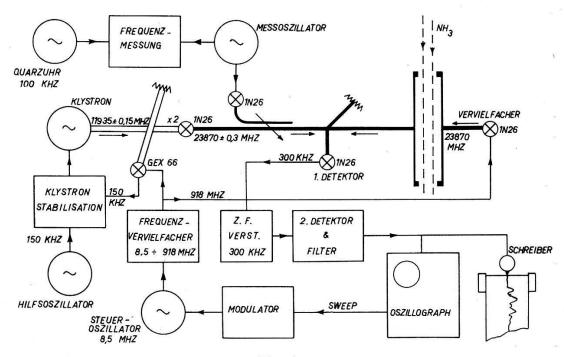


Fig. 1.

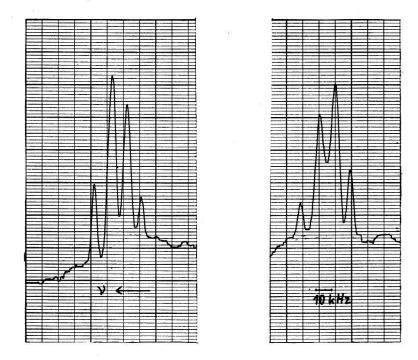


Fig. 2. Inversionsspektrum des  $\mathrm{NH_3}$ ; magnetische Satelliten ( $\Delta F_1=0$ ;  $\Delta F=\pm 1$ ) der Linie J=K=3.

oszillators wird mit der Sägezahnspannung des Kathodenstrahloszillographen moduliert. Dazu dient ein elektromagnetischer Modulator, der auf dem Prinzip der Sättigung des Ferritkernes einer Spule beruht. Der maximale Frequenzhub im K-Band beträgt einige hundert kHz, die maximale Abtastfrequenz 20 Hz.

Das Lokaloszillatorsignal wird von dem auf halber Frequenz im X-Band arbeitenden Klystron durch Frequenzverdoppelung erhalten. Vom 918 MHz-Steuersignal wird ein Teil abgezweigt und dessen 13. Harmonische (11935 MHz) mit dem Klystronsignal überlagert. Die entstehende Differenzfrequenz wird mit dem Signal eines 150 kHz-Hilfsoszillators verglichen und eine der *Phasendifferenz* proportionale Regelspannung auf den Reflektor des Klystrons gegeben, wodurch eine starre Synchronisierung erzielt wird<sup>3</sup>). Der Haltebereich beträgt ein Mehrfaches des Frequenzhubes.

Die Zwischenfrequenz ist durch den Hilfsoszillator gegeben und der ZF-Verstärker kann sehr selektiv gemacht werden (Bandbreite 1 kHz bei 300 kHz). Trotz des niedrigen Wertes der ZF bleibt das Verhältnis von Signal zu Rauschen ebenso gut wie bei den sonst allgemein verwendeten höheren Frequenzen (30 MHz) und entsprechend grösserer Bandbreite. Nach der Gleichrichtung gelangt das Signal über ein Filter mit variabler Zeitkonstante zur Beobachtung.

Fig. 2 zeigt mit der beschriebenen Apparatur aufgenommene Spektrallinien.

#### Literatur.

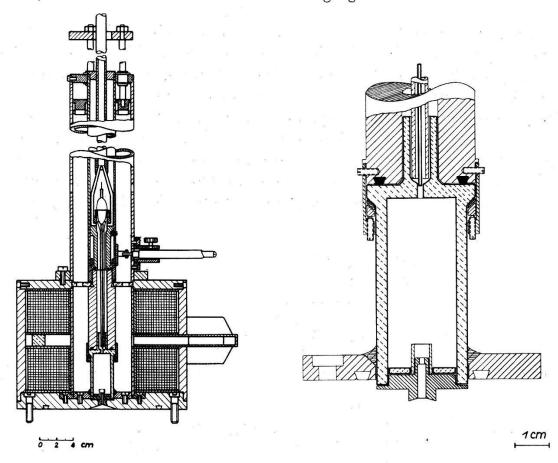
- 1) J. P. GORDON, Phys. Rev. 99, 1253 (1955).
- <sup>2</sup>) G. R. Gunther-Mohr, R. L. White, A. L. Schawlow, W. E. Good and D. K. Coles, Phys. Rev. **94**, 1184 (1954).
- 3) M. Peter and M. W. P. Strandberg, Proc. IRE 43, 869 (1955).

#### Eine Hochfrequenzionenquelle mit geringem Leistungsbedarf

von M. Bloom, A. Rytz und H. Staub, Zürich. Physikalisches Institut der Universität.

Die an diesem Institut entwickelte<sup>1</sup>) und inzwischen noch verbesserte Ionenquelle ist wegen ihres geringen Leistungsbedarfs und Gasverbrauchs sowie ihrer Betriebssicherheit und langen Lebensdauer bei hoher Protonenausbeute sehr geeignet zur Verwendung in Bandgeneratoren.

<sup>1)</sup> M. Bloom, Diss., Univ. Zürich, 1955.



Jonenguelle : Gesamtansicht

Fig. 1.

Jonenquelle : Entladungsgefäss Fig. 2.

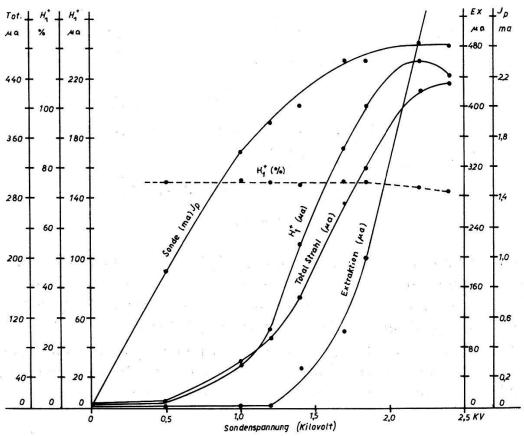


Fig. 3.

Die Quelle besteht im wesentlichen aus einem Viertelwellen-Koaxialresonator (Fig. 1), der durch ein kleines Entladungsgefäss aus Pyrexglas abgeschlossen ist. Dieses befindet sich in einem konstanten longitudinalen Magnetfeld von ca. 500 Oerstedt, das etwas inhomogen ist und axiale Symmetrie aufweist. Der Kanal am oberen Ende enthält die um 3,5 mm aus dem Entladungsraum zurückgezogene Sonde aus Wolframdraht und führt den Wasserstoff zu. Gegenüber liegt (Fig. 2) die durch ein Quarzröhrchen geschützte Kathode aus Reinaluminium (Kanaldurchmesser: 1,6 mm), gegen

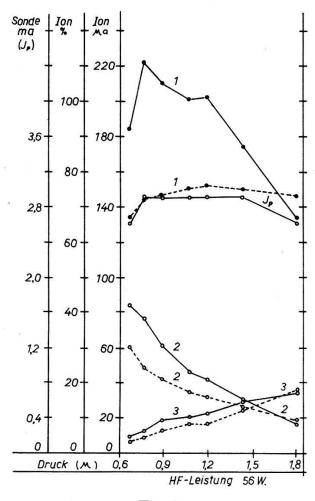


Fig. 4a

die die Sonde die positive Spannung  $V_p$  trägt, welche die Ionen aus dem Plasma ins Beschleunigungsrohr treibt. Die HF-Spannung (150 MHz) wird von einem Gegentaktsender (QQE 04/20) mit sehr lose angekoppeltem Verstärker (829 B) geliefert.

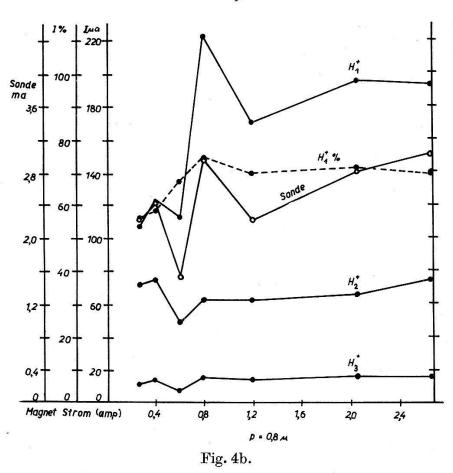
Zur Einstellung der gewünschten Ionenströme werden Druck, Magnetfeld und Sondenspannung passend gewählt. Aus den Fig. 3 und 4 lässt sich ablesen, wie die Ionenquelle darauf reagiert. Die Verbindungslinien der einzelnen Messpunkte, die nicht in allen Parameterwerten übereinstimmen, dienen nur zur Verdeutlichung des Bildes.

Die normalen Betriebsdaten lauten nunmehr:

Gleichstrom am Endverstärker  $\left\{ egin{array}{ll} V_{
m HF}\colon & 400\ {
m V} \\ I_{
m HF}\colon & 170\ {
m mA} \end{array} \right.$ 

HF-Leistung in der Entladung: ca. 30 Watt

 $\operatorname{Sonde} \left\{ \begin{matrix} \boldsymbol{V}_{\mathfrak{p}} & : \ 1500 \ \mathrm{V} \\ \boldsymbol{I}_{\mathfrak{p}} & : \ \ 2 \ \mathrm{mA} \end{matrix} \right.$ 



Magnetstrom: 0,8 A, Gasverbrauch ca. 2 cm³/h, Druck ca. 10<sup>-3</sup> mm Hg. Bemerkenswert ist der kleine Leistungsbedarf:

 $\begin{array}{ccc} \text{HF-Generator} & & 115 \text{ Watt} \\ \text{Magnet} & & 12 \text{ Watt} \\ \text{Sonde} & & 3 \text{ Watt} \\ \text{Netzanschlussgeräte usw.} & 70 \text{ Watt} \end{array} \right\} \text{total 200 Watt}$ 

Bei diesen Bedingungen beträgt der totale fokussierte Ionenstrom 200  $\mu$ A; davon sind mindestens 65% Protonen.

Damit die Quelle leicht zerlegt werden kann, wurden drei O-Ringdichtungen vorgesehen. Um auf die unzuverlässigen Dichtungen gegen Zylinderflächen verzichten zu können, wurde die Sonde mittels Kovardurchführung eingelötet und das Entladungsgefäss mit kalthärtendem Araldit in seinen Flansch geklebt (Fig. 2). Nachteile ergaben sich daraus nicht. Die Erwärmung ist unbedeutend. Ausserdem sorgt ein Gebläse ausreichend für Kühlung.

Nach einer Einbrennzeit von ca. 2 h kann mit einer Lebensdauer von mindestens 200 h gerechnet werden. Das Auswechseln der der Abnützung unterworfenen Teile kann in kürzester Zeit vorgenommen werden.