NOTIZEN

Empfindlichkeit von Ilford Q₁-Platten

Von E. BURLEFINGER und H. EWALD

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. 16 a, 430—431 [1961]; eingegangen am 4. Februar 1961)

Es wurde die Empfindlichkeit der in der Massenspektroskopie verwendeten Ilford Q₁-Platten für Ionen von etwa 17,5 keV Energie in Abhängigkeit von der Masse der Ionen unter sonst gleichen Bedingungen untersucht. Als Empfindlichkeit e wurde der Quotient der Korndichte K durch die Ionendichte I für verschwindende Ionendichten definiert:

$$e = K/I \quad \text{für} \quad I \rightarrow 0.$$

Als Korndichte K bezeichnen wir die Anzahl der unter dem Mikroskop gezählten geschwärzten Körner pro Flächeneinheit (z. B. 10^{-3} mm^2), als Ionendichte I entsprechend die Anzahl der pro Flächeneinheit aufgefundenen Ionen.

Die Bestimmung von e für irgend eine Masse wurde folgendermaßen vorgenommen: Im MATTAUCH-HERZOGschen Massenspektrographen wurde die gewünschte Linie durch eine dicht vor der Bildebene befindliche Blende ausgeblendet. Ein an einer beweglichen Stange befestigter kleiner Auffänger und eine dicht daneben daran befestigte Photoplate konnten gemeinsam in der Bildebene in Richtung der Massenskala bewegt und so nach Belieben an den Ort der ausgeblendeten Linie gebracht werden (Abb. 1). Auf diese Weise konnte man

Abb. 1. Versuchsanordnung.

die Linie in kurzen Zeitabständen sowohl elektrisch messen als auch photographisch registrieren. Die Ionenströme waren von der Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-14} A und wurden mit einem Cary Vibrating Reed Electrometer und einem $10^{12} \Omega$ -Widerstand (Victoreen, auf 5% genau) gemessen. Bei optimaler Justierung blieb der von einer Elektronenstoßionenquelle gelieferte Ionenstrom über Zeiten von 10 min auf etwa 5% konstant.

Etwa auftretende Sekundärelektronen wurden magnetisch unterdrückt. Die Dimensionen des als Auffänger verwendeten Käfigs waren wesentlich größer als die Durchmesser der Kreise, welche die Elektronen im Magnetfeld beschrieben, und die sicher kleiner als 0,5 mm waren. Ein an der Rückwand herausgeschlagenes Elektron konnte also den Käfig nicht verlassen. Die Breite der Eintrittsöffnung des Käfigs (etwa 1,5 mm) wurde erheblich größer gewählt als die verwendeten Linienbreiten (etwa 0,3 mm), so daß an den Eintritts-

kanten keine Sekundärelektronen ausgelöst werden konnten. Die Belichtung der Platten geschah mit Hilfe eines magnetischen Verschlusses. Die Belichtungszeiten betrugen 1 bis 10 sec. Auf den Platten konnten nebeneinander bis zu 10 Linien aufgenommen werden. Die Platten wurden mit Ilford ID-13-Entwickler bei 14°C entwickelt, in dest. Wasser gewaschen und mit IF-2-Fixierbad ausfixiert.

Die erzeugten Körner wurden unter dem Mikroskop bei 500-facher Vergrößerung und Immersion gezählt und die Korndichte bestimmt. Von jeder Linie von etwa 3 mm Länge wurden 3 Querstreifen von 0,03 mm Breite ausgezählt, und zwar oben, unten und in der Mitte. Nur solche Linien gelangten zur Auswertung, die in allen 3 Querstreifen übereinstimmende Ergebnisse lieferten.

Die Auswertung ergab für jede Ionenmasse Proportionalität zwischen Ionen- und Korndichte. Abb. 2 zeigt dies für 3 Beispiele. Die Beziehung von KINOSHITA¹

Abb. 2. Korndichte K in Abhängigkeit von der Ionendichte I .

verlangt für die Abhängigkeit der Korndichte von der Ionendichte bei geringen Dichten, wie sie hier im Experiment vorliegen, ebenfalls Proportionalität zwischen beiden Dichten:

$$K = K_0(1 - e^{-fI})$$

bzw. für kleine Ionendichten I : $K = K_0 f I$.

Dabei bedeutet K_0 die Anzahl der von den Ionen entsprechend ihrer Energie erreichbaren ungeschwärzten Körner pro Flächeneinheit der Platte, f ist die mittlere Querschnittsfläche der ungeschwärzten Körner.

Die absolute Empfindlichkeit ist von Platte zu Platte erheblich verschieden (um etwa 20 bis 50%). Ihre Abhängigkeit von der Ionenmasse ist deshalb nur ungenau zu ermitteln. Infolgedessen wurde eine genauere Relativmessung vorgenommen. Jede Platte wurde mit Ionen der Wasserstoffmoleküle H_2^+ und daneben mit den zu untersuchenden Ionen einer anderen Masse beschossen. Als relative Empfindlichkeit der Platte für ein Ion der Masse M wurde der Quotient aus der absoluten Empfindlichkeit für das betreffende Ion und der für das Wasserstoffmolekülion angesetzt. Die absolute Empfind-

¹ S. KINOSHITA, Proc. Roy. Soc., Lond. A 83, 432 [1910].

lichkeit für H_2^+ -Ionen betrug für die Emulsionsnummern S 3299 und S 3346 der Platten im Mittel $0,31 \pm 0,03$, für H^+ -Ionen $0,42 \pm 0,04$. BRIX und DEHMELT² fanden für die Emulsionsnummer S 2039 für H^+ -Ionen $0,48 \pm 0,08$. Tab. 1 und Abb. 3 zeigen die Abhängigkeit der relativen Empfindlichkeiten von der Massen-

Ion	Masse	rel. Empfindlichkeit
Wasserstoffatom	1	$1,39 \pm 0,19$
Wasserstoffmolekül	2	1,00
Helium	4	$0,85 \pm 0,12$
Lithium	7	$0,63 \pm 0,09$
Kohlenstoff	12	$0,52 \pm 0,07$
Stickstoff	14	$0,44 \pm 0,06$
Neon	20	$0,40 \pm 0,06$
Stickstoffmolekül	28	$0,32 \pm 0,05$
Phosphor	31	$0,29 \pm 0,04$
Argon	40	$0,27 \pm 0,04$
Kalium	39	$0,22 \pm 0,03$
Zink	64	$0,16 \pm 0,02$
Krypton	84	$0,10 \pm 0,02$
Xenon	129	$0,10 \pm 0,02$

Tab. 1.

zahl für 13 verschiedene einfach geladene Ionen. Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Meßwerte belief sich auf 15%. Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß die Meßpunkte ziemlich gut dem Verlauf der ausgezogenen Kurve $\sqrt{2/M}$ folgen.

Ein Versuch zur Deutung dieser Meßergebnisse soll zurückgestellt werden, bis Ergebnisse von in Angriff genommenen Messungen der Abhängigkeit der Kornausbeuten von der Energie der Ionen vorliegen.

Abb. 3. Relative Empfindlichkeit e_{rel} in Abhängigkeit von der Massenzahl M .

² P. BRIX u. H. G. DEHMELT, Z. Phys. **126**, 728 [1949].

Concerning Xe^{129} in the Meteorite Abee¹

By P. M. JEFFERY² and J. H. REYNOLDS

Department of Physics, University of California, Berkeley
(Z. Naturforsch. **16 a**, 431—432 [1961]; eingegangen am 3. März 1961)

In a recent note under the same title³, ZÄHRINGER and GENTNER have reported the results of an experiment in which the rare gases expelled at successively higher temperatures from the powdered meteorite were examined in a mass spectrometer. They reported several important findings: (1) There is a very distinct temperature separation between radiogenic A^{40} and primordial A^{36} (and A^{38}); A^{40} evolution (which reached a peak at $400^\circ C$) was virtually over before appreciable A^{36} evolution (which reached a peak at about $1200^\circ C$) began. (2) They have confirmed that the meteorite Abee is enriched⁴ in Xe^{129} ; after careful work in suppressing atmospheric contamination, they have found the highest value yet for the Xe^{129}/Xe^{132} ratio in nature, with their value of 5.5 for this stone. (3) They found that Xe evolution from the meteorite paralleled very closely the evolution of A^{36} and showed no variation in the Xe^{129}/Xe^{132} ratio over the range of their measurements of that quantity, 700° to $1350^\circ C$. They have been led by this last finding seriously to question the simple assumption, usually made, that excess Xe^{129} in meteorites is principally due to decay of extinct I^{129} *in situ*. They suggest, on the contrary, that the excess

Xe^{129} was already mixed with Xe^{132} at the time of formation of the meteorite and thus cannot be differentiated from the primordial xenon in a heating experiment. In this picture it is necessary, of course, to find a mechanism for prolonged storage of excess Xe^{129} from iodine decay in the solar system. They suggest that regional differences in xenon in the primitive "planetary cloud" have survived the subsequent processes of meteorite and planetary condensation.

Because of the importance of this experiment and the far-reaching conclusions based upon it, we undertook to repeat the experiment. For this purpose we attached a gas extraction and purification apparatus directly to the sample system of a mass spectrometer. Two steps were taken to reduce atmospheric contamination in the experiment. First, a larger than usual sample was used, consisting of 3.3 grams of angular fragments ranging in dimensions from 1 to 5 mm. Second, a new getter of Ti foil in a stainless steel container was substituted for our previous glass enclosed Ca furnace. Direct comparison of these gettering systems—attached to the mass spectrometer—has revealed that there is a much larger release of contaminating atmospheric argon when the Ca furnace is operated than when the Ti getter is used. As has been our recent practice, provision was made for outgassing the Mo crucible and lid at the maximum available temperature before the sample, wrapped in a small piece of Al foil, was dropped (by a mechanism in the vacuum) into the crucible.

¹ Work supported in part by the U.S. Atomic Energy Commission.

² Permanent address: Department of Physics, University of Western Australia.

³ J. ZÄHRINGER, W. GENTNER, Z. Naturforsch. **16 a**, 239 [1961].

⁴ J. H. REYNOLDS, Z. Naturforsch. **15 a**, 1112 [1960].

Fig. 1. Progress, with temperature, of the evolution of rare gases from a 3.3 gram sample of 1 to 5 mm fragments of the enstatite chondrite Abbee. Heating was for 1 hour at each temperature plotted.

Pt versus Pt-Rh and W versus W-Re thermocouples were imbedded in the Mo crucible just below the sample.

Results of our experiment are shown in the figure. The heating was for one hour at each temperature. Errors in temperature measurement may be as high as 50 °C, judging from inconsistencies between different thermocouples. The plots of individual isotope yields are in arbitrary units. We have no data on which to base an estimate of variations in mass spectrometer sensitivity during the run, although care was taken to keep conditions unchanged. Judging from the smoothness of the curves and the general agreement with curves obtained by ZÄHRINGER and GENTNER the reproducibility in sensitivity probably stayed within 10 per-

cent. There was drift due to memory in most of the isotopic ratio measurements. Measurement was by the static method in all cases, so that memory effects could be monitored and corrections successfully applied.

Curves for A and for Xe^{132} evolution are in general agreement with those published by the Heidelberg group, despite the hundredfold difference in sample particle size. This independence of gas loss from particle size is a characteristic result in heating experiments with silicates. It indicates that under the laboratory conditions, the zonal dimensions for rare-gas diffusion is usually smaller than the sieve size of the sample particles. Presumably loss of gas after it reaches the margins of these microscopic zones is quite rapid.

Our curve, for the Xe^{129}/Xe^{132} ratio of the evolved gas is strikingly different from the Heidelberg result, however. Although the ratio of total Xe^{129} to total Xe^{132} is 5.3, in good agreement with their work, the ratio exhibits temperature variations which are far beyond the possible limits of experimental error—rising to 7.4 (700°) falling to 2.9 (900°) and rising to 7.2 (1200°) again before tailing off to 4.9. It is clear to us that there are phases of the meteorite in which there is a marked excess of Xe^{129} and it is most natural to suppose that these are the iodine bearing phases of the meteorite. We see no particular need to doubt that the Xe^{129} was formed from I^{129} decay *in situ*.

The 700° peak in the Xe^{129}/Xe^{132} curve occurs close to the temperature at which a yellow-brown sulfide deposit appears on the furnace wall (mentioned also by ZÄHRINGER and GENTNER); this observation suggests that one of the sulfide phases of the meteorite⁵ may be relatively rich in iodine. We are investigating this possibility further.

One of us (J. H. R.) presently holds a research appointment in the Miller Institute for Basic Research in Science of this University. We are grateful to the Institute of Geophysics of the University and to the Alfred P. Sloan Foundation for supplementary support for this research program.

⁵ K. R. DAWSON, J. A. MAXWELL, and D. E. PARSONS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **21**, 127 [1960].

Massenspektrometrische Untersuchung der Entgasungsprodukte von Wasserstoff- und Silicium-haltigem Magnesium

Von K. BORNKESSEL und J. PILOT

Institut für physikalische Chemie und Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg/Sa.
(Z. Naturforsch. **16 a**, 432–434 [1961]; eingeg. am 30. September 1961)

Im Zusammenhang mit Messungen der Atomwärme von Wasserstoff- und Silicium-haltigem Magnesium zwischen 12 und 300 °K fanden MANNCHEN und BORNKESSEL¹, daß beim Entgasen dieses Materials im Hochvakuum bei 500 °C sich mit dem Wasserstoff auch Silicium verflüchtigt. Analytische Untersuchungen ergaben,

daß dies im Verhältnis Atom-% H : Atom-% Si $\approx 2 : 1$ erfolgt. Hieraus und aus der Bildung eines schwarzbraunen Spiegels (Si) an der ersten kalten Krümmung der Pumpleitung wurde auf das Entweichen von in der Kälte in die Elemente sich zersetzendem SiH_2 geschlossen². Diese Schlußfolgerung sollte durch eine massenspektrometrische Untersuchung sichergestellt werden. Wir hofften dabei, daß eine noch nachweisbare Menge SiH_2 infolge Trägerwirkung von aus dem Magnesium ebenfalls entweichendem Wasserstoff bis zur Ionenquelle gelangen würde, falls die Entgasung unmittelbar am Massenspektrometer durchgeführt wird.

Entgast wurde bei Temperaturen zwischen 440 und 520 °C mit Hilfe der in Abb. 1 wiedergegebenen Anordnung. Die Pumpaggregate des Massenspektrometers dienten gleichzeitig zur Erzeugung des Vakuums im

¹ W. MANNCHEN u. K. BORNKESSEL, *Z. Metallkde.* **51**, 482 [1960].

² R. SCHÄFER u. W. KLEMM, *J. prakt. Chem.* **277**, 283 [1958].

Abb. 1. Entgasungseinrichtung.

Versuchsgefäß. Die Proben waren etwa 20 g schwer, ihr Wasserstoffgehalt betrug 15 ml (NPT)/100 g, der Siliciumgehalt 0,7 Gew.-%. Das verwendete Massenspektrometer war ein einfach fokussierendes Atlas-CH-3-Gerät. Die Energie der ionisierenden Elektronen betrug 40 eV. Der Untergrund wurde bei kaltem evakuiertem Entgasungsrohr ermittelt. Eichspektren von reinem O_2 , N_2 , CO , CO_2 , SiH_4 , PH_3 , H_2S , CH_4 und C_2H_6 bildeten die Grundlage bei der Auswertung der aufgenommenen Spektrogramme.

Da bei den vorliegenden Untersuchungen Silicium-Wasserstoff-Verbindungen im Blickpunkt standen, waren, wie Tab. 1 zeigt, die Massen 28 bis 34 besonders interessant (in der Tabelle blieben Isotope geringer Häufigkeit und organische Verbindungen, die als Entgasungsprodukte des Magnesiums nicht in Frage kommen, unberücksichtigt). Im wesentlichen wurden daher Massenspektrogramme in diesem Bereich ermittelt, in einzelnen Fällen auch zwischen den Massen 1 und 44 bzw. 70 und einmal zwischen 1 und 100.

Die Auswertung der Spektrogramme zeigte folgendes: Der größte Peak des Gesamtspektrums war der der Masse 2 (H_2) zuzuordnende, die nächst stärkeren die der Massen 28, 30, 31, 44 (CO_2), 18 (H_2O) und 29.

Masse							
28	N_2	CO	Si	C_2H_4			
29			SiH	C_2H_5			
30	NO		SiH_2	C_2H_6			
31			SiH_3		P		
32	O_2		SiH_4		PH	S	
33					PH_2	SH	
34					PH_3	SH_2	

Tab. 1. Elemente und Verbindungen mit den Massenzahlen 28–34.

Erstaunlicherweise waren die Peaks der interessierenden Massen 28 bis 34 schon bei der Entgasungstemperatur von $440^\circ C$ sehr groß. Mit zunehmender Entgasungstemperatur steigerten sie sich weiter, was zwanglos durch erhöhte Gasabgabe der Probe und damit verbundenem Druckanstieg im Massenspektrometer erklärt wird.

In Tab. 2 sind die relativen Intensitäten der Massen 28 bis 32 zusammengestellt, wobei der Peak der Masse 30 jeweils gleich 100 gesetzt wurde. Der vor der Messung aufgenommene Untergrund war so klein, daß er hierbei vernachlässigt werden konnte. Die Peaks der Masse 32 wurden durch Berücksichtigung von Schwefel (aus H_2S im Massenspektrometer entstanden) korrigiert.

Masse	Entgasungstemperatur in $^\circ C$							SiH_4 Spektrum
	440	460	480	490	500	510	520	
28	203	224	230	250	242	190	187	
29	45	48	51	61	55	49	50	31
30	106	100	100	100	100	100	100	100
31	80	71	78	82	78	78	76	77
32	9	11	9	10	9	7	8	7

Tab. 2. Relative Intensitäten der Massen 28 bis 32 bei verschiedenen Entgasungstemperaturen und Eichspektrum des Silans.

Es kann festgestellt werden:

1. Die Peaks der Massen 28 bis 32 können nicht durch 2-fach ionisierte Teilchen zustande kommen, da die Peaks der Massen 56–64 vernachlässigbar klein sind.

2. Ebenso wenig können sie aus Bruchstücken höherer als in Tab. 1 angegebener Verbindungen bestehen, da im allgemeinen die Peaks höherer Massen im Gesamtspektrum sehr klein sind. Eine Ausnahme bildet der 28-Peak, der zum Teil durch CO als Bruchstück von CO_2 erklärbar ist.

3. Die Intensität der Masse 30 kann in keinem Fall allein durch Äthan C_2H_6 erklärt werden, da das Intensitätsverhältnis der Massen 30 zu 28 erheblich größer gegenüber dem entsprechenden Verhältnis des Äthan-Eichspektrums ist; zudem wird noch ein Teil der 28-Intensität durch CO und N_2 bedingt.

4. Auch Stickstoffmonoxyd kann ausgeschlossen werden, da nicht anzunehmen ist, daß so große Mengen dieses Stoffes aus Quarz, Eisen oder Magnesium entweichen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß der der Masse 30 zuzuordnende Peak hauptsächlich durch SiH_2 bedingt sein muß, wobei noch nicht entschieden ist, ob es sich dabei um ein Bruchstück vom SiH_4 oder ein Entgasungsprodukt handelt. Einen Aufschluß darüber kann ein Vergleich der relativen Intensitäten der Massen 29 bis 32 mit dem Eichspektrum des Silans geben (Tab. 2).

Auffallend ist die relativ gute Übereinstimmung der Intensitäten der Massen 30, 31 und 32 der Entgasungsmassenspektrogramme mit dem SiH_4 -Eichspektrum, die den Anschein erweckt, es handle sich bei der entwei-

chenden Silicium – Wasserstoff-Verbindung um Silan. Dies kann jedoch zufälliger Natur sein, da die Masse 32 nicht eindeutig auf SiH_4 zurückzuführen ist. Auf ihr liegt auch O_2 , dessen Wert aus der Intensität der Masse 16 nur mit einem relativen Intensitätsfehler von $\pm 20\%$ ermittelt werden kann, so daß es sehr unsicher ist, ob der auf der Masse 32 liegende Intensitätswert von durchschnittlich 9 durch Silan bedingt wird.

Im Gegensatz zu den Intensitäten der Massen 30 bis 32 läßt sich die Intensität der Masse 29 nicht allein durch das Silanspektrum erklären. Da jedoch auf der Masse 29 nur SiH liegt, muß ein Teil der ermittelten Intensität (unter Annahme, Silan zähle mit zu den Entgasungsprodukten) durch SiH bedingt werden, welches entweder selbst Entgasungsprodukt ist oder aber ein Bruchstück von primären SiH_2 oder SiH_3 sein kann. Die Entscheidung zu treffen, welche der Möglichkeiten in diesem Falle zutrifft, geht über die Aussagekraft dieser massenspektrometrischen Untersuchung hinaus, da es

nicht möglich ist, SiH , SiH_2 und SiH_3 präparativ zu gewinnen und dadurch zu den Eichspektren dieser Stoffe zu gelangen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß es sich um ein Gemisch dieser Stoffe handelt. Dies würde den eingangs erwähnten analytischen Befunden durchaus nicht widersprechen, da diese nur das Bruttoverhältnis von Wasserstoffgehalt zu verflüchtigtem Si wiedergeben.

Es konnte gezeigt werden, daß ein instabiles Subhydrid, wie SiH , SiH_2 oder SiH_3 oder ein Gemisch dieser Verbindungen bei der Heißextraktion von Wasserstoff- und Silicium-haltigem Magnesium auftritt. Damit wurden die eingangs erwähnten Ergebnisse in begrenztem Umfange bestätigt.

Herrn Professor Dr. OELSNER, Direktor des Institutes für Mineralogie und Lagerstättenlehre, möchten wir dafür danken, daß wir vorliegende Untersuchung in seinem Institut durchführen konnten.

Der Potentialverlauf des tiefsten Singulett- und Triplett-Zustandes von H_2 für große Kernabstände im Rahmen der Heitler-London-Näherung

VON W. A. BINGEL, H. PREUSS UND H.-H. SCHMIDTKE

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforschg. 16 a, 434–435 [1961]; eingeg. am 23. Februar 1961)

Bei Verwendung des HEITLER-LONDONSCHEN Näherungsansatzes

$$\Psi = \varphi_a(1) \varphi_b(2) \pm \varphi_a(2) \varphi_b(1) \quad (1)$$

mit
$$\varphi_i(i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \{-r_{ii}\}$$

für die Eigenfunktion des tiefsten Singulett- und Triplett-Zustandes ergeben sich bekanntlich die entsprechenden Energien des H_2 -Moleküls zu

$$\varepsilon_S = E_S - E_0 = \frac{C+A}{1+S^2} \quad (2a)$$

und
$$\varepsilon_T = E_T - E_0 = \frac{C-A}{1-S^2} \quad (2b)$$

Dabei ist E_0 = Energie des Grundzustandes zweier H-Atome. Die Integrale C , A und S sind Funktionen des Kernabstandes R und haben folgende Form

$$C = \iint \varphi_a(1) \varphi_a(1) V_I(1, 2) \varphi_b(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (3a)$$

$$A = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(1) V_{II}(1, 2) \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (3b)$$

$$S = \int \varphi_a(i) \varphi_b(i) d\tau_i \quad (3c)$$

mit
$$V_I(1, 2) = \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}}, \quad (4a)$$

$$V_{II}(1, 2) = \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}}. \quad (4b)$$

Alle diese Integrale verschwinden exponentiell für große R .

Während C bei $R=1,38$ at. E. (atomare Einheiten) eine Nullstelle besitzt und dann für alle größeren R negativ bleibt, wechselt A zweimal das Vorzeichen. Bekanntlich ist A für $R > 0,9$ negativ, wird jedoch später bei $R=R_1=49,7$ wieder schwach positiv. Dieses Verhalten von A , zusammen mit der Tatsache, daß für Kernabstände in der Nähe des Bindungsabstandes $R_0=1,40$ at. E.

$$A < C < 0 \quad (5)$$

gilt, führt zu einer Überschneidung der beiden Kurven A und C für große R (s. Abb. 1). Dieser Schnittpunkt liegt bei $R=R_2=48,0$ at. E. und ist dadurch ausgezeich-

Abb. 1. Nichtmaßstäbliche Darstellung der Kurvenverläufe.

net, daß von dieser Stelle ab ($R > R_2$) die Energie des Triplettzustandes Gl. (2b) negativ wird und darüber hinaus bei $R=R_3=49,0$ at. E. ein Minimum durchläuft, da sich die Kurve auch der $E=0$ -Achse mit wachsendem R asymptotisch nähert.

Eine genauere Rechnung zeigt, daß sich die Kurven ε_T und ε_S bei $R=R_4=49,5$ at. E. schneiden (hier ist

$A=S^2 \times C$), so daß für Kernabstände, die größer als R_4 sind, die Kurve des Triplett-Zustandes schwach unter der des Singulett-Zustandes verläuft (s. Abb. 1).

Das hier mit der einfachen HEITLER-LONDON-Funktion errechnete Minimum ist allerdings extrem klein ($\approx 10^{-39}$ at. E.) und deswegen physikalisch ohne Bedeutung. Da aber die berechnete Energie (2b) eine obere Schranke für die exakte Triplettenergie ist, muß dieses Minimum auch bei Berechnungen mit besseren Ψ -Funktionen, die auch Polarisierungseffekte berücksichtigen, erhalten bleiben *.

Es ist bemerkenswert, daß das Minimum in der Triplettkurve bereits mit der HEITLER-LONDON-Funktion (1) erhalten wird, für die der Energieausdruck (2) keine VAN-DER-WAALSschen Anteile enthält. Aus diesem Grunde und wegen der oben diskutierten Überschneidung von Singulett- und Triplettkurve im Rahmen der Näherung (1) seien diese Ergebnisse als Kuriosum mitgeteilt.

* J. O. HIRSCHFELDER u. J. W. LINNETT, J. Chem. Phys. **18**, 130 [1950] erhalten bei $R=8,45$ at. E. ein Minimum von etwa 10^{-5} at. E.

Eine Möglichkeit zur experimentellen Trennung von Para- und Diamagnetismus der Leitungselektronen

Von E. FICK und H. J. MIKESKA

Institut für Theoretische Physik der TH München

(Z. Naturforschg. **16 a**, 435—436 [1961]; eingegangen am 11. März 1961)

Das entartete Elektronengas in einem Metall besitzt bekanntlich eine magnetische Suszeptibilität, die sich aus dem PAULISchen Spinparamagnetismus und dem LANDAUSchen Diamagnetismus zusammensetzt. Für die in praktischen Fällen meist vorliegenden Magnetfelder und Temperaturen sind diese beiden Beiträge temperatur- und magnetfeldunabhängig, so daß sie einer getrennten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich sind.

Sorgt man jedoch etwa durch eine geeignete Hochfrequenzeinstrahlung dafür, daß die Spintemperatur T_s von der Bahntemperatur T_0 verschieden gehalten wird, so kann man die energetische Wechselwirkung zwischen dem Bahn- und Spinsystem der Elektronen näherungs-

weise vernachlässigen. Es ergibt sich aber vermöge der Antimetrie der Wahrscheinlichkeitsamplitude bei Elektronenvertauschung eine nichtenergetische Kopplung zwischen dem Bahn- und Spinsystem, die im Entartungsgebiet bewirkt, daß sowohl die Besetzungszahlen als auch Bahn- und Spinenergie von *beiden* Temperaturen T_0 und T_s abhängen¹. Neben einem neuartigen thermodynamischen Verhalten solcher Systeme² findet man, daß die Spinsuszeptibilität nicht mehr temperaturunabhängig bleibt, sondern proportional zu T_0/T_s wird^{1,3}. Während bisher auf die Behandlung des Einflusses des Magnetfeldes auf die Bahnbewegung verzichtet wurde, ist nunmehr eine simultane Berechnung von Spinparamagnetismus und Diamagnetismus eines freien, entarteten Gases mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur durchgeführt worden.

Durch Verallgemeinerung der früher¹ durchgeführten quantenstatistischen Ansätze auf den nun vorliegenden Fall findet man für ein Gas des Volumens V in einem konstanten Magnetfeld H als Bahnmagnetisierung $M_0(H, V, T_s, T_0, N)$ bzw. Spinmagnetisierung $M_s(H, V, T_s, T_0, N)$

$$M_0 = -\frac{\mu_B m_{el} V}{\pi^2 \hbar^2} \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{2 \mu_B H (n + \frac{1}{2}) - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{m_{el}}}{\exp \left\{ -\nu + \frac{1}{k T_0} \left[2 \mu_B H (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2 m_{el}} \right] + m \frac{g_{el} \mu_B H}{k T_s} \right\} + 1} d\kappa, \quad (1)$$

$$M_s = -\frac{g_{el} \mu_B^2 m_{el} V H}{\pi^2 \hbar^2} \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{m}{\exp \left\{ -\nu + \frac{1}{k T_0} \left[2 \mu_B H (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2 m_{el}} \right] + m \frac{g_{el} \mu_B H}{k T_s} \right\} + 1} d\kappa, \quad (2)$$

wobei sich die Größe ν aus

$$1 = \frac{\mu_B m_{el} V H}{\pi^2 \hbar^2 N} \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{\exp \left\{ -\nu + \frac{1}{k T_0} \left[2 \mu_B H (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2 m_{el}} \right] + m \frac{g_{el} \mu_B H}{k T_s} \right\} + 1} d\kappa \quad (3)$$

¹ E. FICK, Z. Phys. **157**, 407 [1960].

² E. FICK, Physica **27** [1961], im Erscheinen.

³ J. VAN VLECK, Suppl. Nuovo Cim. **6**, 1181 [1957].

berechnet (N = Anzahl der Elektronen in V , m_{el} = Masse des Elektrons, μ_B = BOHRSCHE Magnetron, g_{el} = Anomaliefaktor ≈ 2).

Eine detaillierte Diskussion der Gln. (1) bis (3) zeigt, daß sich in dem dem Experiment zugänglichen Temperaturgebiet

$$\frac{T_0}{T_e} \ll 1, \quad \frac{T_0}{T_e} \ll 2 \left| \frac{k T_s}{g \mu_B H} \right|, \quad \left(\frac{\mu_B H}{k T_0} \right)^2 \left(\frac{T_e}{T_0} \right)^{1/2} \ll 1 \quad (4)$$

$$\left[T_e = \text{Entartungstemperatur} = \frac{2 \hbar^2 \pi}{m_{el} k} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \right]$$

weiterhin eine temperaturunabhängige Bahnsuszeptibilität χ_0 ergibt, während die Spinsuszeptibilität χ_s wieder proportional zu T_0/T_s wird. Die Gesamtsuszeptibilität des freien, entarteten Elektronengases ist in dieser Näherung gegeben durch

$$\chi = \chi_s + \chi_0 = \frac{m_{el} \mu_B^2}{\hbar^2 \pi^2} \left(3 \pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} V \left\{ \frac{T_0}{T_s} - \frac{1}{3} \right\}. \quad (5)$$

Effektive Zustandsdichten beim Tunnelleffekt

VON WALTER FRANZ

Theoretische Abteilung des Instituts für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. 16 a, 436—438 [1961]; eingeg. am 27. Februar 1961)

Die Experimente¹ über den Tunnelstrom zwischen normal- und supraleitenden Metallen bzw. zwischen zwei Supraleitern wurden zur Bestimmung der Energiestruktur des Supraleiters herangezogen unter der Annahme, daß im Grenzfall tiefer Temperatur die Charakteristik das direkte Abbild der Zustandsdichte $\rho(E)$ ist.

BARDEEN² hat versucht, diese Deutung theoretisch dadurch zu stützen, daß er plausibel macht, daß die Matricelemente des Tunnelübergangs im normalleitenden und supraleitenden Zustand dieselben sind. Diese Plausibilitätsbetrachtung erscheint jedoch problematisch, da der Übergang mit dem Stromdurchgang durch Grenzflächen verbunden ist, und die hierfür maßgebliche Gruppengeschwindigkeit der Ladungsträger im Zustand der Supraleitung grundlegend geändert wird. Deshalb wird im folgenden der Übergang in der Näherung der effektiven Massen unmittelbar berechnet. — Zwei Materialien, in welchen die Energie E in verschiedener Weise vom Impuls $\mathbf{p}$ abhängt, seien durch eine Ebene senkrecht zur x -Achse eines Koordinatensystems getrennt; für eine Einelektronen-SCHRÖDINGER-Funktion gelten dann die folgenden Grenzbedingungen:

$$\psi \text{ stetig}; \quad \frac{\partial E}{\partial (p^2)} \frac{\partial \psi}{\partial x} \text{ stetig}. \quad (1)$$

Die letzte Bedingung sorgt für die Kontinuität des Teilchenstromes senkrecht zur Grenzfläche. Wir betrachten nunmehr ein „sandwich“, bestehend aus zwei Metallen

Damit hat man die Möglichkeit durch Veränderung des Verhältnisses von T_0/T_s den Spinparamagnetismus χ_s und den Diamagnetismus χ_0 der Leitungselektronen experimentell getrennt zu bestimmen: Für $T_s = T_0$ erhält man das übliche Ergebnis, für $T_s = 3 T_0$ verschwindet die Gesamtsuszeptibilität, für $|T_s| > 3 T_0$ und für negative T_s ist χ stets negativ. Bei Sättigung ($T_s = \infty$) resultiert allein der LANDAUSCHE Diamagnetismus.

Wenn auch die vorliegenden Ergebnisse auf der Näherung eines freien Elektronengases beruhen, die in einem realen Metall durch die Wechselwirkung mit dem Gitter und die Wechselwirkung zwischen den Elektronen modifiziert werden, so kann man doch erwarten, daß sich im Experiment eine entsprechende Temperaturabhängigkeit zeigt, wodurch ein weiterer Einblick in den Magnetismus der Leitungselektronen in Metallen gegeben wäre.

1 und 2, getrennt durch eine planparallele isolierende Schicht der Dicke d , in welcher für die betrachtete Energie der Impuls eine rein imaginäre x -Komponente besitzt, eine Elektronenwelle also mit der Dämpfungskonstante $\kappa_x = i p_x / \hbar$ behaftet ist. Der Reflektionskoeffizient R und Durchlaßkoeffizient D_{12} einer aus dem Material 1 anlaufenden ebenen Welle ergibt sich dann für $\kappa_x d \gg 1$ zu

$$R = 1 - \frac{16 v_{0x}^2 v_{1x} v_{2x}}{(v_{1x}^2 + v_{0x}^2)(v_{2x}^2 + v_{0x}^2)} e^{-2 \kappa_x d}; \quad (2)$$

$$v_{2x} D_{12} = v_{1x} (1 - R).$$

Hierbei bedeutet

$$v_0 \equiv \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}}; \quad v_1 \equiv \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}_1}; \quad v_2 \equiv \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}_2}. \quad (3)$$

Der gesamte Strom von Metall 1 nach 2 abzüglich des Stromes von 2 nach 1 ergibt sich dann zu

$$I = \frac{2e}{\hbar^3} \int d^3 \mathbf{p}_1 v_{2x} D_{12} f_1 (1 - f_2) - \frac{2e}{\hbar^3} \int d^3 \mathbf{p}_2 v_{1x} D_{21} f_2 (1 - f_1). \quad (4)$$

f_1, f_2 sind die FERMISCHE Verteilungsfunktionen in Material 1 und Material 2 bei der betrachteten Energie. Die Integration über die Komponenten p_y, p_z kann näherungsweise ausgeführt werden; wegen der mit wachsendem Betrag dieser Größen rasch zunehmenden Dämpfung $\kappa_x = \sqrt{\kappa^2 + (p_y^2 + p_z^2)/\hbar^2}$ setzen wir in allen Gliedern außer der Exponentialfunktion von Gl. (2) $p_y = 0, p_z = 0$, führen dann noch an Stelle von p_x die Energie als Integrationsvariable ein mit dem Ergebnis:

$$I = \frac{2 \pi e}{\hbar^3} \int dE \kappa d (1 - R) (f_1 - f_2). \quad (5)$$

¹ J. GIAEVER, Phys. Rev., Letters 5, 147, 464 [1960]. — J. NICOL, S. SHAPIRO u. H. SMITH, Phys. Rev., Letters 5, 461 [1960].

² J. BARDEEN, Phys. Rev., Letters 6, 57 [1961].

Zu integrieren ist hier nur über diejenigen Energieintervalle, welche sowohl im Material 1 als auch im Material 2 in dem Impulsraum vorkommen, die verbotenen Energien sind also auszuschließen. Man sieht nun aus Gl. (2), daß der Faktor $1-R$ nicht genau — wie dies der BARDEENSCHEN Plausibilitätsbetrachtung entsprechen würde — proportional zu dem Produkt der beiden Zustandsdichten ist; die Zustandsdichte pro Raumvolumen und Energieintervall ist nämlich gegeben durch $\hbar^3/8\pi p^2 v$, bis auf einen in der Umgebung der FERMI-Fläche konstanten Faktor also durch

$$\varrho_1(E) = \frac{V_1}{v_1}; \quad \varrho_2(E) = \frac{V_2}{v_2}, \quad (6)$$

wo V_1, V_2 die FERMI-Geschwindigkeiten für das normalleitende Material seien. Nimmt man noch an, daß v_0 in dem betrachteten Energiebereich konstant ist, so erhält man an Stelle von Gl. (5):

$$I = A \int dE \bar{\varrho}_1 \bar{\varrho}_2 (f_1 - f_2). \quad (7)$$

Darin ist die Größe

$$A = \frac{32 \pi \kappa d v_0^2 e}{\hbar^3 V_1 V_2} e^{-2 \kappa d} \quad (8)$$

ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit, an Stelle der Zustandsdichten treten jedoch „effektive Zustandsdichten“

$$\bar{\varrho}_i \equiv \frac{\varrho_i}{1 + a_i^2 \varrho_i^2}, \quad a_i \equiv \frac{v_0}{V_i}. \quad (9)$$

Gl. (7) läßt sich nunmehr ohne Ausschluß der verbotenen Energiegebiete verwenden, wenn dort $\varrho_i = 0$ gesetzt wird. — In einem BCS-Supraleiter von der halben Energielücke ε_i ist die durch (6) definierte Zustandsdichte gegeben durch

$$\varrho_i = \left(1 - \frac{\varepsilon_i^2}{(E - \zeta)^2}\right)^{-1/2}. \quad (10)$$

Die zugehörigen effektiven Zustandsdichten für verschiedene Werte des Parameters a_i sind in Abb. 1 angegeben.

Abb. 1. Effektive Zustandsdichten im BCS-Supraleiter von der halben Energielücke ε ; a ist Kurvenparameter [s. Gl. (9)].

Rechnet man die Energie von der FERMI-Kante aus, dann erzeugt eine Spannung U den folgenden Strom:

$$I(U) = A \int_{-\infty}^{+\infty} dE \bar{\varrho}_1(E) \bar{\varrho}_2(E + eU) [f(E) - f(E + eU)]. \quad (11)$$

Sind beide Teile normalleitend, also in unserer Näherung beide $\bar{\varrho}_i$ konstant, so folgt

$$I_{nn} = A \bar{\varrho}_1 \bar{\varrho}_2 e U. \quad (12)$$

Ist nur Metall 1 supraleitend, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dI_{sn}}{dU} &= -e A \bar{\varrho}_2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \bar{\varrho}_1(E) \frac{df(E + eU)}{dE} \\ &\approx e A \bar{\varrho}_2 \bar{\varrho}_1 (-e U). \end{aligned} \quad (13)$$

Der letzte Ausdruck ergibt sich im Limes tiefer Temperatur. Die differentielle Charakteristik wird also hier proportional zur effektiven Zustandsdichte des Supraleiters. Bei endlicher Temperatur erhält man zusätzlich einen exponentiell abfallenden Ausläufer in das Gebiet $|eU| < \varepsilon_1$. — Sind beide Materialien Supraleiter mit erheblich verschiedener Sprungtemperatur, so daß also $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2 > 0$ ist, dann setzt bei der Temperatur $T=0$ der Strom erst bei $|eU| > \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ ein, hat jedoch bei endlicher Temperatur wieder für kleinere Spannungen einen exponentiell kleinen Ausläufer, an welchem besonders interessant ist, daß er im Gebiet $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 < eU < \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ zu einer negativen Charakteristik führen kann. Der Anteil zum Strom, welcher bei kleiner Temperatur von der höchsten Größenordnung ist, wird dabei

$$I_{ss} \approx A \int_{-\infty}^{-\varepsilon_2} dE \bar{\varrho}_1(E - eU) \bar{\varrho}_2(E) e^{E/kT}.$$

Hierin ist unter den gegebenen Voraussetzungen der Faktor $\bar{\varrho}_1$ verhältnismäßig langsam veränderlich, so daß er aus dem Integral herausgezogen werden kann mit dem Ergebnis

$$I_{ss} \approx A \bar{\varrho}_1(-\varepsilon_2 - eU) \int_{-\infty}^{-\varepsilon_2} dE \bar{\varrho}_2(E) e^{E/kT}. \quad (14)$$

Das Integral ist von der Spannung unabhängig, infolgedessen ist diesmal die Charakteristik (nicht wie vorhin ihre erste Ableitung) ein Abbild der effektiven Zustandsdichte $\bar{\varrho}_1(E)$ im Bereich $\varepsilon_1 < -E < \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$. Es hängt nun vom Betrag der Konstanten a_1 ab, ob wirklich gemäß Abb. 1 in diesem Energiebereich $\bar{\varrho}_1(E)$ abfällt und somit eine fallende Charakteristik für den Tunnelstrom bewirkt. Es darf deshalb nicht verwundern, wenn bei den Messungen nicht in allen Fällen eine fallende Charakteristik gefunden wird. In jedem Falle wird durch das Eintreten der effektiven Zustandsdichte der Bereich der negativen Charakteristik kleiner als $2\varepsilon_2$.

Um zu erreichen, daß sich die effektive Zustandsdichte möglichst wenig von der wahren unterscheidet (was allein eine genaue Ausmessung der Bandstruktur des Supraleiters erlaubt), muß man die Größe dE/dx klein halten. Nun befindet sich bei einem von Verunreinigungen freien isolierenden Material für sehr tiefe

Temperaturen die FERMI-Kante stets in der Mitte der Energielücke, und dort ist bei symmetrischer Struktur der Energielücke $dz/dE=0$, $v_0=\infty$, was den Tunnel-effekt unterbinden und die Zustandsdichte völlig verdrängen würde (überdies müßte dann die oben gegebene Theorie modifiziert werden). Bei unsymmetrischer Struktur der Energielücke (effektive Massen im Leitungsband und Valenzband erheblich verschieden) würde zwar v_0 an der FERMI-Grenze endlich, aber immer noch so groß, daß die effektive Zustandsdichte von der wahren erheblich abweicht. Um kleine Werte von v_0 zu erreichen,

muß man die FERMI-Kante in die Nähe der oberen und unteren Grenze der Energielücke rücken, also dafür sorgen, daß die Austrittsarbeiten für Elektronen und Löcher möglichst verschieden sind.

Man wird vermuten dürfen, daß das Ergebnis der vollständigen BCS-Theorie zwischen der hier gegebenen Einteilchen-Theorie und der BARDEENSchen Annahme liegt.

Den Herren Prof. J. BARDEEN, Prof. W. SCHOTTKY und Dr. P. PRICE habe ich für wesentliche Diskussionsbemerkungen zu danken.

Zur Deutung der Tunneldioden-Kennlinie aus ihrem Temperaturgang

Von G. WINSTEL

Mitteilung aus dem

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München
(Z. Naturforschg. 16 a, 438—440 [1961]; eingegangen am 9. März 1961)

Während das prinzipielle Verhalten von Tunnel-dioden durch die grundlegende Arbeit von ESAKI geklärt wurde¹, bestehen hinsichtlich der Einzelheiten der Kennlinie und ihres quantitativen Verlaufs noch erhebliche Unklarheiten. Es wurde versucht, durch Untersuchung des Temperaturganges der einzelnen Zweige der Kennlinie einen weiteren Einblick in den Mechanismus des Stromtransports zu gewinnen. Unsere Messungen beschränken sich auf das Temperaturintervall zwischen 100 °K und 400 °K. Phononverarmungseffekte, die bei tieferen Temperaturen die Kennlinie stark beeinflussen können², spielen daher praktisch keine Rolle.

Untersucht wurden die Kennlinien von Germanium- und Galliumarsenid-Tunneldioden. In beiden Fällen zeigte sich grundsätzlich das gleiche Verhalten, das eine Aufteilung der Kennlinie in drei durch verschiedene Stromführungsmechanismen beherrschte Bereiche nahelegt: ESAKI-Strom, Exzeßstrom $j-w$ und Diodenstrom (vgl. Abb. 1).

Für die Beurteilung des Temperaturganges ist es zweckmäßig, die einzelnen Ströme in der umgekehrten Reihenfolge zu betrachten.

1. Diodenstrom

Der Diodenstrom zeigt einen Temperaturgang proportional $T^2 \exp(-A - eU/kT)$, wie er auf Grund der sogenannten Diodentheorie folgt. Die Aktivierungsenergie A setzt sich zusammen aus dem Bandabstand ΔE und der Eindringtiefe z des FERMI-Niveaus auf einer Seite des p-n-Übergangs. Die Auswertung ergab beispielsweise für Proben mit einer Dotierung von einigen $10^{19}/\text{cm}^3$ bei Zimmertemperatur folgende Werte:

für Germanium $\Delta E + z = 0,62 \text{ eV}$,

für Galliumarsenid $\Delta E + z = 1,1 \text{ eV}$.

Für den Temperaturkoeffizienten ergibt sich im Bereich

Abb. 1. Aufteilung des Tunnel-Diodenstromes nach Stromführungs-Mechanismen.

zwischen 200 °K und 400 °K ein praktisch konstanter Wert von

$$\frac{d(\Delta E + z)}{dT} = 4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{^\circ\text{K}},$$

der fast mit dem bei schwach dotierten Proben gemessenen übereinstimmt.

Die Werte für die Aktivierungsenergie zeigen, daß der Bandabstand gegenüber seinem Wert bei schwachen Dotierungen vermindert ist. Dies kann auch theoretisch verstanden werden, wie bereits kürzlich mitgeteilt wurde³.

¹ L. ESAKI, Phys. Rev. 109, 603 [1959].

² N. HOLONYAK, Phys. Rev., Lett. 3, 167 [1959].

³ G. WINSTEL u. W. HEYWANG, Z. Naturforschg. 16a, 440 [1961]; nachstehende Arbeit.

2. Exzeßstrom

Die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit im Bereich des Exzeßstromes zeigt, daß ein Tunnelmechanismus diesen Strom durch die verbotene Zone des p-n-Übergangs führt. Man kann deshalb die Stromdichte j als Produkt aus einem Dämpfungsfaktor w und dem ESAKI-Integral J ansetzen¹:

$$j \sim w J. \quad (1)$$

Da im vorliegenden Spannungsbereich nur Terme der Bandausläufer³ und solche im Bereich des verbotenen Bandes selbst⁴ zum ESAKI-Integral beitragen, deren Besetzungszustand wegen ihres relativ großen energetischen Abstandes von der FERMI-Kante temperaturunabhängig ist, wird der Temperaturgang des Exzeßstromes allein durch den Gang des Dämpfungsfaktors w bestimmt.

Dementsprechend ergibt eine Temperaturerhöhung eine monotone Stromzunahme, die dem abnehmenden Bandabstand entspricht (Abb. 2). Für die quantitative Auswertung

Abb. 2. Temperaturgang des Stromminimums.

tung im Stromminimum muß allerdings auch dessen gleichzeitige Verschiebung zu niedrigeren Spannungen berücksichtigt werden. Der dem „Diodenstrom“ vorgelagerte ansteigende Ast des Exzeßstroms zeigt in einem großen Bereich einen Anstieg, der quantitativ durch $w \sim \exp(U/U_0)$ wiedergegeben wird, was auf eine nahezu konstante Termdichte im Bereich der Mitte des verbotenen Bandes schließen läßt. Ein bei tiefen Temperaturen — nach höheren Spannungen hin — beobachteter überexponentieller Stromanstieg kann durch eine Wiederzunahme der Termdichte (beispielsweise durch Gegendotierung) an dem am normalen Tunnelstrom nicht beteiligten Bandrand gedeutet werden.

Die Annahme, daß für den Wiederanstieg des Exzeßstroms Störterme im verbotenen Band maßgebend sind, wird sowohl durch die Streuungen der Kennlinie bei

verschiedenen Proben als auch durch Alterungseffekte bei sehr hoher Belastung und Temperung unterstützt. Dieses Ergebnis ist auch in Einklang mit beobachteten Kennlinienveränderungen nach Neutronenbestrahlung⁵.

Zusätzliche Stoßprozesse sind zur Klärung der Kennlinie nicht notwendig und erscheinen unwahrscheinlich⁶.

3. Esaki-Strom

Auch für das Tunnelstrommaximum ist der Temperaturgang des Bandabstandes⁷ wesentlich. Hinzu kommt jedoch, daß im Bereich des Maximums die Elektronen über Terme nahe der FERMI-Kante im n- und p-Bereich laufen. Ihre Dichte wird daher entsprechend der FERMI-Statistik temperaturabhängig.

Das hierfür maßgebende ESAKI-Integral J wurde bereits früher ausgewertet⁸ und führt in erster Näherung zu folgendem Ausdruck

$$J = (z_n + z_p - eU)^2 \tanh eU/4kT. \quad (2)$$

Das Temperaturverhalten ist für das Strommaximum im wesentlichen durch den Faktor $\tanh eU/4kT$ mit $U = U_p$ gegeben, da seine Spannungslage U_p nur schwach temperaturabhängig ist. Die beiden Temperaturgänge — bedingt durch Bandabstand und ESAKI-Integral — wirken so zusammen, daß im untersuchten Temperaturbereich je nach Größe von U_p entweder ein monotoner

Abb. 3. Temperaturgang des Strommaximums.

⁴ T. YAJIMA u. L. ESAKI, J. Phys. Soc., Japan **31**, 1281 [1958].

⁵ J. W. EASLEY u. R. R. BLAIR, J. Appl. Phys. **31**, 1772 [1960].

⁶ Dies ist in Übereinstimmung mit den auf andere Weise gewonnenen Ergebnissen von E. O. KANE, Bull. Phys. Soc. Ser. II **5**, 160 FA 4 [1960].

⁷ Sowohl für den Gang des ESAKI- als auch für Exzeßstrom wurde der bekannte Temperaturgang für schwach dotierte Halbleiter (z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN II/6, Elektr. Eigensch. I, S. 258 [1959]) verwendet; dies ist nach eigenen Messungen berechtigt [vgl. Abschnitt 1 „Diodenstrom“].

⁸ G. WINSTEL, Vortrag, Physikertagung Erlangen, April 1960.

Abfall oder ein Höchstwert des Maximum-Stromes auftritt. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 3). So zeigen Germaniumdioden wegen ihres kleinen U_p -Wertes eine monotone Stromabnahme, Galliumarseniddioden hingegen einen Maximalwert im Zimmertemperaturbereich. Für den quantitati-

⁹ Solche Kennlinien wurden beispielsweise von L. ESAKI u. Y. MIHARA, Solid State Electronics 1, 13 [1960], publiziert.

Zum Bandaufbau bei hochdotierten Halbleitern

Von G. WINSTEL und W. HEYWANG

Mitteilung aus dem
Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München
(Z. Naturforsch. 16 a, 440–441 [1961]; eingegangen am 9. März 1961)

In der Tunnelndiodenkennlinie steigt der „Diodenstrom“ schon bei wesentlich geringerer Spannung an, als man auf Grund des bekannten Bandabstandes des verwendeten Halbleiters erwarten sollte (Abb. 1).

Abb. 1. Kennlinie einer Ge-Tunnel diode. Vergleich: Diodentheorie bei verschiedenem Bandabstand.

Dieses Verhalten läßt sich nicht erklären unter der Annahme, daß im hochdotierten Halbleiter eine sehr hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit vorliegt. Denn in diesem Fall wird der Strom durch die thermische Nachlieferung begrenzt und die mathematische Auswertung — entsprechend der sogenannten „Diodentheo-

rien Verlauf ist allerdings der experimentell gefundene Temperaturgang von U_p mit zu berücksichtigen. Die so gerechneten Kurven sind in Abb. 3 eingetragen.

Eine analoge Kennlinienanalyse führte bei Tunnelndioden aus Silicium qualitativ zum gleichen Ergebnis wie bei Germanium⁹. Eine ausführliche Arbeit über das skizzierte Thema wird vorbereitet.

Den Herren Prof. Dr. F. Ströckmann und Dr. W. Heywang danke ich für wertvolle Diskussionen, Herrn Dr. M. Seipt für die Durchführung der Messungen.

rie“¹ — führt mit $z=100$ mV auf die in Abb. 1 für den Stromanstieg eingetragene Kurve. Die berechnete Stromstärke liegt mehr als eine Größenordnung unter den experimentell gemessenen Werten.

Aus der Tunnelndiodenkennlinie ergibt sich überdies noch eine weitere Diskrepanz mit den üblichen Vorstellungen des Bändermodells für entartete Halbleiter: Aus der Lage des Tunnelstrommaximums und -minimums folgt der Größenordnung nach, daß die FERMI-Kante um etwa $z=100$ meV in das Leitungsband eingedrungen ist. Eine solche Eindringtiefe erhält man, wenn man alle entsprechend der Dotierung vorhandenen freien Elektronen — wir beschränken uns im folgenden beispielsweise auf einen n-Typ-Halbleiter — im ungestörten, parabolischen Band unterbringt. Formal gilt

$$z = kT \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} \pi^{1/3} \left(\frac{n}{N} \right)^{2/3} = 3,64 \cdot 10^{-15} \frac{m_0}{m_{\text{eff}}} n^{2/3} \text{ eVcm}^2 \quad (1)$$

(kT = Temperaturäquivalent der Energie, n = Zahl der freien Elektronen, N = Bandgewicht des Halbleiters, m_0 = Masse des freien Elektrons, m_{eff} = effektive Masse der Träger im Kristall).

Diese Gleichung liefert beispielsweise mit

$$m_{\text{eff}} = 0,1 m_0 \quad \text{und} \quad n = 10^{19} / \text{cm}^3$$

eine Eindringtiefe der FERMI-Kante von $z=170$ meV. Liegt aber das FERMI-Niveau so weit im Leitungsband, so müssen die Störterme, die sich bei den üblichen Dotierungen im wesentlichen unterhalb des Bandrandes im sogenannten Störband befinden sollen, entsprechend der FERMI-Statistik besetzt sein. Da aber die Anzahl dieser Störterme gleich der Zahl der freien Träger selbst ist, kann das FERMI-Niveau unter dieser Annahme nicht so weit in das Leitungsband eindringen. Hieraus folgt, daß die Störterme bereits zum größten Teil im Energiebereich des Leitungsbandes liegen.

Zu einer vollständigen Klärung des aufgeworfenen Problems muß noch folgendes berücksichtigt werden: Die Terme der bandnahen Donatoren, wie sie für eine Dotierung im Bereich der Entartung verwendet werden müssen, entstehen durch Zusammenfassung von Eigenfunktion des Leitungsbandes selbst. Gemäß dem EHREN-

¹ Siehe beispielsweise SPENKE, Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 80 ff.

festen Theorem ist daher die Summe der Störstellen-terme und der Terme im Leitungsband konstant. Beim Verschmelzen des Störbandes mit dem Leitungsband tritt daher keine Überlappung ein, und das verschmolzene Gesamtsystem ist als einheitliches, jedoch verändertes Leitungsband aufzufassen. Dieses Verschmelzen erfolgt jedoch nicht durch Verbreiterung des zunächst gebildeten Störbandes allein, sondern ebenso durch ein Absinken der im Leitungsband verbliebenen Terme. Hierfür kann folgende theoretische Abschätzung gegeben werden²:

Setzt man das Potential des Störatoms an mit

$$V_s = \frac{e}{r} \exp(-r/a) \quad (2)$$

(a Abschirmkonstante), so ergibt sich eine Absenkung des Leitungsbandes von

$$\delta E = 3c \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 [\text{eV}] \quad (3)$$

(a_0 = Gitterkonstante, c = relative Konzentration der Störatome).

Für die Abschirmkonstante a ist dabei ein Wert zu setzen, der sich aus der Term Lage bei geringer Störung ergibt. Es gilt die Abschätzung

$$a = \frac{1}{4} r_H \varepsilon \frac{m_0}{m_{\text{eff}}} \quad (4)$$

Mit dem BOHRschen Wasserstoffradius $r_H = 0,58 \text{ \AA}$ erhält man beispielsweise mit $\varepsilon = 10$, $m_{\text{eff}} = 0,1 m_0$ und $a_0 = 5 \text{ \AA}$:

$$\delta E \approx 30c [\text{eV}].$$

Dies bedeutet bei Konzentrationen von 0,1–1%, wie sie bei Tunnelnioden vorliegen, eine Bandabsenkung von etwa 0,03–0,3 eV.

Einen Einblick in den Aufbau des Bandrandes selbst liefert eine Arbeit von PARMENTER³ über Bandsysteme von Legierungen. Bei statistischer Verteilung der Störstellen nimmt der scharfe Bandrand des ungestörten Halbleiters die Form eines Ausläufers in den Bereich des verbotenen Bandes hinein an. Die Ausdehnung dieses Ausläufers hängt wieder von der Störstellenkonzentration ab. Eine quantitative Abschätzung ist jedoch schwierig. Der Größenordnung nach gilt für die Eindringtiefe $\delta E'$:

$$\delta E' \approx c [\text{eV}]. \quad (5)$$

Durch Zusammenfassung der verschiedenen Einflüsse gelangt man zu dem in Abb. 2 dargestellten qualitativen Verhalten des Bandes in Abhängigkeit von der Dotierung, aus dem sich vor allem eine Abnahme des Bandabstandes ergibt.

Der skizzierte Bandaufbau vermag nun den Gesamtverlauf der Tunnelniodenkennlinie zu beschreiben, worauf in einer weiteren Arbeit⁴ näher eingegangen

Abb. 2. Änderung des Leitungsbandes bei hohen Dotierungen. Die Schnittpunkte mit der Ordinate entsprechen den im Text gegebenen theoretischen Abschätzungen. Der Kurvenverlauf selbst ist nur qualitativ.

wird. Hinsichtlich des veränderten Bandabstandes ergibt die Auswertung des Diodenastes bei verschiedenen Tunnelnioden folgende Ergebnisse (die Dotierungskonzentration lag in allen Fällen in der Nähe der Grenze der Löslichkeit für die entsprechenden Störstellen):

1. Siliciumdioden ausgewertet nach⁵

$$\Delta E + z = 1,04 \text{ eV} < 1,1 \text{ eV} = \Delta E_0,$$

2. Germaniumdioden

$$\Delta E + z = 0,62 \text{ eV} < 0,65 \text{ eV} = \Delta E_0,$$

3. Galliumarseniddioden

$$\Delta E + z = 1,1 \text{ eV} < 1,4 \text{ eV} = \Delta E_0.$$

Dabei ist ΔE der Bandabstand des entarteten Halbleiters und ΔE_0 der gewöhnliche Bandabstand bei geringen Dotierungen. Auf Grund der vorliegenden Entartung lag in allen Fällen z bei etwa 100 meV. Die Größenordnung der sich damit ergebenden Bandabstandsverminderung von 0,1–0,3 eV entspricht der oben gegebenen theoretischen Abschätzung.

² W. HEYWANG, Z. Naturforsch. **4a**, 654 [1949].

³ R. H. PARMENTER, Phys. Rev. **97**, 588 [1955].

⁴ G. WINSTEL, Z. Naturforsch. **16a**, 438 [1961]; voranstehende Arbeit.

⁵ L. ESAKI u. Y. MIHARA, Solid State Electronics **1**, 13 [1960].

Trenneffekt im Gaswirbel

Von J. STRNAD, V. DIMIC und I. KUŠČER

Physikalisches Institut der Universität Ljubljana, Jugoslawien
(Z. Naturforsch. 16 a, 442–443 [1961]; eingeg. am 20. November 1960)

Der Effekt der Druckdiffusion kann auf verschiedene Weisen für die Trennung von Gasgemischen ausgenutzt werden. Außer der Gaszentrifuge seien die BECKERSchen Trenndüsen¹ und der Versuch von NÖLLER und MÜRTZ² erwähnt. Bei diesem Versuch wird das Gas zu einer schraubenförmigen Bewegung gezwungen und dann der Gaststrom durch ein Auffangrohr in zwei Teile gespalten.

Um einige Anhaltspunkte über den Trennvorgang in einer schraubenartig strömenden Gasmischung zu gewinnen, wollen wir das Verhalten einer solchen Strömung in einem Rohr betrachten. Damit die Strömung hydrodynamisch und laminar bleibt, muß der Druck im Rohr in gewissen Schranken gehalten werden, und zwar muß man die KNUDSENSche und die REYNOLDSsche Zahl folgendermaßen begrenzen^{1,3}

$$\text{Kn} = L/2a < 0,1, \quad \text{Re} = a u_0/\nu < 110 \quad (\text{s. Anm. } ^4). \quad (1)$$

Hierbei ist L ein Mittelwert der mittleren freien Weglänge, ν der entsprechende Mittelwert der kinematischen Zähigkeit, $2a$ der Rohrdurchmesser und u_0 der Maximalwert der Umlaufgeschwindigkeit (d. i. der tangentialen Geschwindigkeitskomponente). Mit Hilfe bekannter gaskinetischer Formeln⁵ können die Bedingungen (1) in

$$0,006 \text{ Ma} < \text{Kn} < 0,1 \quad (2)$$

zusammengefaßt werden. $\text{Ma} = u_0(M/\kappa RT)^{1/2}$ ist die zu u_0 gehörige MACHSche Zahl, κ der Adiabatenexponent, T die Temperatur und M das mittlere Molekulargewicht des Gasgemisches.

Das Gasgemisch bestehe aus zwei Komponenten mit den Molekulargewichten M_1 und $M_2 = M_1 + \Delta M$. Der Molenbruch der schwereren Komponente sei n , so daß $M = M_1 + n \Delta M$ ist. Das Verhältnis der Molenbrüche ist $x = n/(1-n)$.

Um die Optimalwerte der Parameter abzuschätzen, benötigen wir einige Annahmen über das Geschwindigkeitsprofil des Gaststromes. Die Umlaufgeschwindigkeit ist eine Funktion der Radialkoordinate r und der Entfernung z von der Eintrittsstelle: $u = u(r, z)$. Da die Rotation des Gases wie bei einer zähen Flüssigkeit abgebremst wird⁶, ist ungefähr

$$\begin{aligned} u(r, z) &= u(r, 0) \exp(-z/\nu\tau), \\ u(r, 0) &= u_0 J_1(j_1 r/a)/(J_1)_{\max}. \end{aligned} \quad (3)$$

Hierbei ist $\tau = a^2/\nu j_1^2$ die Relaxationszeit für die Ab-

bremmung der Rotation, ν der Mittelwert der axialen Geschwindigkeitskomponente und $j_1 = 3,83$ die erste positive Nullstelle der BESSELSchen Funktion J_1 .

Vorläufig wollen wir den Faktor $\exp(-z/\nu\tau)$ außer acht lassen, also rechnen, als ob das Gas ständig mit dem durch $u(r, 0)$ gegebenen Geschwindigkeitsprofil rotieren würde. In diesem Falle stellt sich exponentiell mit der Relaxationszeit⁷ $\tau' = a^2/D j_1^2$ (wobei D ein Mittelwert der Diffusionskonstante ist) die folgende stationäre Verteilung ein:

$$\begin{aligned} x(r) &= x(0) \exp \left[\int_0^r (\Delta M/RT) u^2(r, 0) dr/r \right] \\ &= x(0) \exp \{ (1,48 \kappa \text{ Ma}^2 \Delta M/M) \\ &\quad \cdot [1 - J_0^2(j_1 r/a) - J_1^2(j_1 r/a)] \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Daraus ergibt sich im Falle kleiner relativer Massendifferenzen $\Delta M/M$ der Trennfaktor

$$A_0 = x(a)/x(0) = 1 + 1,24 \kappa \text{ Ma}^2 \Delta M/M. \quad (5)$$

Wegen Verlangsamung der Rotation wird der errechnete Wert (5) keineswegs erreicht. Vielmehr wächst der Trennfaktor nur bis zu einem niedrigeren Maximum an, um dann wieder gegen 1 abzunehmen, und zwar zuletzt exponentiell mit der Relaxationszeit τ . Da für alle Gase $\nu \leq D \leq 1,5 \nu$ ist⁵, sind beide Relaxationszeiten beinahe gleich und man kann eine Abhängigkeit ungefähr wie

$$A(z) - 1 = (A_0 - 1) (z/\nu\tau) \exp(-z/\nu\tau) \quad (6)$$

vermuten, wenn man annimmt, daß die Trennung erst bei $z=0$ (beim Eintritt ins Rohr) beginnt. Der Maximalwert

$$A_m = 1 + 0,45 \kappa \text{ Ma}^2 \Delta M/M \quad (7)$$

wird bei der Entfernung

$$z_m = \nu\tau = 0,04 \sqrt{\kappa(v/u_0)} (\text{Ma}/\text{Kn}) a \quad (8)$$

vom Rohreintritt erreicht.

Infolge der Durchmischung in jeder der beiden Teilströmungen ist der am Ausgang der Apparatur erreichte Trennfaktor $\bar{A} = x_2/x_1$, wobei x_2 und x_1 die Molenbruchverhältnisse in den austretenden Teilströmungen sind, etwas kleiner als A_m und hängt vom Radius a_1 des Auffangrohres ab. Der Optimalwert von a_1 ist mit der Extremalbedingung für das Trennpotential¹ festgesetzt und ergibt sich zu $a_1 = a/\sqrt{8}$, falls die relative Massendifferenz $\Delta M/M$ klein ist und im Rohr keine zu großen radialen Druckunterschiede herrschen. Mit diesen Voraussetzungen und mit einigen Vereinfachungen gelangt man für $z = z_m$ schließlich zum Resultat

$$\bar{A} = 1 + 0,27 \kappa \text{ Ma}^2 \Delta M/M. \quad (9)$$

profil (3) in Betracht zieht und dabei nur die äußere Schicht, wo $du/dr < 0$ ist, berücksichtigt.

¹ E. W. BECKER et al., Z. Naturforsch. 12 a, 609 [1957]. — G. NARDELLI u. A. REPANAI, Energia Nucleare 5, 247 [1958].

² H. G. NÖLLER u. H. J. MÜRTZ, Naturwiss. 45, 382 [1958].

³ L. PRANDTL, Strömungslehre, Vieweg, Braunschweig 1957, S. 124.

⁴ Die angegebene kritische REYNOLDSsche Zahl folgt aus der TAYLORSchen Formel³, wenn man das Geschwindigkeits-

⁵ E. H. KENNARD, Kinetic Theory of Gases, McGraw-Hill, New York 1938.

⁶ H. BATEMAN, Partial Differential Equations, Dover, New York 1944, S. 399.

⁷ J. STRNAD, Glasnik Mat. Fiz. Astr. (Zagreb) 14, 295 [1959].

Abb. 1. Längsschnitt der Apparatur.

Um die errechnete Abhängigkeit des Trenneffektes von verschiedenen Parametern experimentell zu prüfen, wurde eine Abart der Apparatur von NÖLLER und MÜRTZ² benutzt. Das Gemisch strömt aus dem Behälter durch eine LAVAL-Düse mit eingebautem schraubenförmigen Körper (Abb. 1). Der Form dieses Körpers nach sollte man ein Geschwindigkeitsverhältnis u_0/v zwischen 0,5 und 0,7 erwarten. Die Düse mündet in ein Rohr, in dessen Ende das Auffangrohr eingesetzt ist. Der achsennahe und der äußere Teil der Strömung werden von zwei Rotationspumpen (120 l/min bzw. 840 l/min Saugleistung) abgesaugt. Durch Öffnen und Schließen eines Zuleitungsventils konnte der Druck im Rohr (p) verändert werden, unter gleichzeitiger Änderung des Druckes im Behälter (p_0).

Das Gas, bestehend aus CO_2 (20 Vol.-%) und H_2 , wurde vor dem Eintritt in die Apparatur sowie nach

dem Austritt aus dem Auffangrohr chemisch analysiert. Auf diese Weise wurde statt des Trennfaktors A der etwas kleinere Anreicherungsfaktor $A' = x_0/x_1$ gemessen, wobei sich x_0 auf das Gemisch im Behälter bezieht.

Die Resultate einer Serie von Messungen bei verschiedenen Drucken p und verschiedenen Entfernungen z des Auffangrohres sind in Abb. 2 dargestellt. Der maximale Anreicherungsfaktor wurde bei $z = z_m = 1,8$ cm und bei $p = 2,6$ Torr (mit $p_0 = 53$ Torr) erreicht. Gleichzeitige Durchflußmessungen zeigten, daß dabei die MACHsche Zahl Ma die Größenordnung 1 hatte. Aus dem angegebenen Druck und der Temperatur, die wohl nicht viel unter der Zimmertemperatur lag, ergibt sich die KNUDSENSche Zahl $Kn = 0,006$, die an der unteren Grenze des Erlaubten (2) liegt. Bei merklichem Überschreiten dieser Grenze (bei $p = 4$ Torr, siehe Abb. 2) verschwindet der Trenneffekt gänzlich, was auf eintretende Turbulenz schließen läßt. Die gemessene optimale Entfernung z_m entspricht größenordnungsmäßig dem nach Gl. (8) zu erwartenden Wert.

Der maximal erreichte Trennfaktor $A = 1,4$ (entsprechend dem gemessenen Anreicherungsfaktor $A' = 1,28$) ist geringer als der von NÖLLER und MÜRTZ erzielte Faktor ($A = 2,5$), vor allem aber weitaus geringer als nach Gl. (4) zu erwarten wäre (etwa $A \approx 10$). Der Unterschied kann durch Konvektion erklärt werden, die wohl durch unerwünschte Effekte in der Düse und an deren Austritt zustande kommt. Durch bessere Konstruktion könnte man solche Effekte vielleicht zum Teil vermeiden und damit sowie durch Erhöhung der Gasgeschwindigkeit den Trenneffekt verbessern.

Herrn Dipl.-Ing. L. ŠINKOVEC, Direktor des Instituts „Jožef Stefan“, schulden wir aufrichtigen Dank dafür, daß er experimentelle Hilfsmittel zur Verfügung gestellt hat.

Abb. 2. Gemessener Anreicherungsfaktor in Abhängigkeit von der Entfernung z und vom Druck p .

+ $p = 2,6$ Torr ($p_0 = 53$ Torr); $\triangle$ $p = 2$ Torr ($p_0 = 42$ Torr);
● $p = 1$ Torr ($p_0 = 21$ Torr); ○ $p = 4$ Torr ($p_0 = 64$ Torr).

Untersuchungen von (n,p)- und (n, α)-Reaktionen in CsJ mit Neutronen von 12,1 bis 19,6 MeV*

Von M. BORMANN und R. LANGKAU

I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg

(Z. Naturforschg. 16 a, 444—445 [1961]; eingegangen am 25. März 1961)

In den letzten Jahren sind in großer Zahl (n,p)-Reaktionen mit schnellen Neutronen an Targetelementen aus dem gesamten Massenbereich untersucht worden¹. Die Analyse dieser Experimente zeigt, daß neben Verdampfungsprozessen auch direkte Wechselwirkungsvorgänge beteiligt sind. Entsprechende Untersuchungen von (n, α)-Reaktionen mit schnellen Neutronen liegen dagegen bisher nur für wenige Targetelemente im Massenbereich $A \lesssim 50$ vor, da derartige Experimente erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereiten².

Die vorliegende Notiz gibt einen vorläufigen Bericht über neuere Untersuchungen von (n,p)- und (n, α)-Reaktionen an CsJ mit Neutronen im Energiebereich von 12,1 bis 19,6 MeV. Die Eigenschaft der Teilchendifferenzierung von CsJ(Tl)-Szintillationskristallen³ ermöglicht die Registrierung von Protonen und α -Teilchen auch bei Vorhandensein eines starken γ -Untergrundes⁴. Es gelang so, mit einer geeigneten elektronischen Apparatur und einer Anordnung, bei der der CsJ-Detektorkristall gleichzeitig als Target diente, mit guter Statistik die Energieverteilungen der Protonen und α -Teilchen zu registrieren, die während des Neutronenbeschusses im Kristall selbst emittiert wurden.

Der benutzte CsJ-Kristall hatte einen Durchmesser von 1 Zoll und war ebenso hoch. Die Energieeichung erfolgte mit den Protonengruppen aus der Reaktion $B^{10}(d,p)B^{11}$ und den α -Teilchen aus der Reaktion $Li^6(d,\alpha)He^4$. Gemäß den Messungen von QUINTON⁵ wurden die Eichkurven nach höheren Energien extrapoliert. Die Neutronen wurden durch die Reaktion $H^3(d,n)He^4$ in einem dünnen Zirkon-Tritium-Target mit 3 MeV-Deutronen am VAN DE GRAAFF-Beschleuniger des II. Instituts für Experimentalphysik, Hamburg, erzeugt. Durch entsprechende Wahl des Beobachtungswinkels wurde der CsJ-Kristall mit Neutronen von 12,1 14,1; 16,0; 18,0 und 19,6 MeV beschossen. Die jeweilige Neutronenintensität wurde mit einem $Li^6J(Eu)$ -Kristall-Spektrometer unter Benutzung des bekannten Wirkungsquerschnitts für die Reaktion $Li^6(n,\alpha)H^3$ bei 14,1 MeV-Neutronen⁶ und des bekannten relativen differentiellen Wirkungsquerschnitts für die Reaktion⁷ $H^3(d,n)He^4$ absolut bestimmt. So war es auch möglich, absolute Wirkungsquerschnitte für die (n,p)- und (n, α)-Reaktionen zu messen.

Als Beispiele zeigen die Abb. 1 und 2 die α -Spektren für zwei verschiedene Neutronenenergien. Der hier im

Abb. 1. Spektrum der α -Teilchen aus der Reaktion von 14,1 MeV-Neutronen mit CsJ.

Abb. 2. Spektrum der α -Teilchen aus der Reaktion von 18,0 MeV-Neutronen mit CsJ.

hochenergetischen Bereich jeweils auftretende intensive Teil ist charakteristisch für alle von uns gemessenen α -Spektren, und er tritt in vermindertem Maße auch bei den Protonenspektren auf. Fernerhin ist Merkmal aller Spektren ein mehr oder weniger starker niederenergetischer Ausläufer. Als Wirkungsquerschnitt für die totale α -Teilchen-Ausbeute ergab sich $2,2 \pm 0,3$ mb für 14,1-MeV-Neutronen und $5,6 \pm 0,8$ mb für 18,0 MeV-Neutronen; für die totale Protonenausbeute sind die entsprechenden Wirkungsquerschnitte zu $33,8 \pm 4$ mb und $67,6 \pm 8$ mb bestimmt worden. Da Cs^{133} und J^{127} fast benachbarte Kerne sind und sich die Q -Werte für die (n,p)- und (n, α)-Reaktionen kaum unterscheiden, kann angenommen werden, daß die Reaktionsausbeuten zu gleichen Teilen vom Cs und J herrühren.

Als Ausgangspunkt einer Diskussion der Spektren

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses Kernphysik des Verb. Deutsch. Physikal. Ges., Bad Nauheim 1961.

¹ Siehe z. B. L. COLLI et al., Nuovo Cim. 13, 730 [1959].

² J. KUMABE et al., Phys. Rev. 106, 155 [1957]; J. Phys. Soc. Japan 13, 325 [1958].

³ M. BORMANN et al., Z. Naturforschg. 14 a, 681 [1959].

⁴ M. BORMANN, R. LANGKAU u. H. NEUERT, Beitrag G 3/1 zur Karlsruher Photonuclear Conference 1960; M. BORMANN et al., Nukleonik (im Druck).

⁵ A. R. QUINTON et al., Phys. Rev. 115, 886 [1959].

⁶ F. L. RIBE, Phys. Rev. 103, 741 [1956].

⁷ S. J. BAME u. J. E. PERRY JR., Bull. Amer. Phys. Soc. II 1, 93 [1956].

wurde in üblicher Weise die statistische Verdampfungstheorie von WEISSKOPF und EWING⁸ in der Darstellung von BLATT und WEISSKOPF⁹ gewählt. Diese sagt ein Verdampfungsspektrum der Form

$$N(\varepsilon) d\varepsilon = \text{const} \cdot \varepsilon \sigma_c(\varepsilon) \omega(E) \quad (1)$$

voraus. Eine gute Näherung der im FERMI-Gas-Modell hergeleiteten Niveaudichte ist⁹

$$\omega(E) = c \exp\{2\sqrt{aE}\}. \quad (2)$$

Ein anderer, häufig auftretender Niveaudichtesatz ist¹

$$\omega(E) = c e^{E/\theta} \quad (3)$$

mit der „Kerntemperatur“ θ .

Die gemessenen Spektren wurden entsprechend den beiden Niveaudichteansätzen in der Form

$$\ln \frac{N}{\varepsilon \sigma_c} = f(\sqrt{E}) \quad (4)$$

und

$$\ln \frac{N}{\varepsilon \sigma_c} = f(E) \quad (5)$$

aufgetragen, wobei zunächst für σ_c die nach der Kontinuumstheorie berechneten Werte benutzt wurden⁹. Jedes Spektrum ergibt in beiden Darstellungen jeweils 2 Geraden mit verschiedenen Anstiegen; im hochenergetischen Bereich jedoch liegen die Meßpunkte systematisch über der entsprechenden Geraden. Dieses Ergebnis legt die Deutung nahe, daß sich jedes Spektrum aus zwei Verdampfungsanteilen gemäß den Reaktionen (n, np) und (n, p) bzw. $(n, n\alpha)$ und (n, α) und einem hochenergetischen Anteil aus direkten Wechselwirkungsprozessen zusammensetzt. Da die Darstellung der Spektren gemäß (4) und (5) stets Geraden liefert, kann aus

Abb. 3. Auftragung der Spektren aus Abb. 1 und Abb. 2 nach der statistischen Theorie. E ist die Anregungsenergie des Restkerns.

dem Experiment nicht entschieden werden, welchem der beiden Niveaudichteansätze (2) und (3) der Vorzug zu geben ist. Aber eine Diskrepanz tritt insofern auf, als die sich aus dem Anstieg der jeweiligen Geraden ergebenden Werte für a bzw. θ stark mit der Neutronenenergie variieren, obwohl die jeweiligen Bereiche der Anregungsenergie des Restkerns sich nicht stark gegeneinander verschieben (siehe auch¹). Diese Diskrepanz verschwindet im Falle der α -Spektren, wenn man hier die im optischen Modell berechneten Werte für σ_c von Igo¹⁰ benutzt. Abb. 3 zeigt die α -Spektren der Abb. 1 und 2 in der Darstellung gemäß (4). Wiederum ergeben sich Bereiche der Anregungsenergie, in denen die Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Der Anstieg dieser Geraden ist für beide Spektren jetzt aber jedoch nahezu gleich. Aus dem mittleren Anstieg folgt für die Niveaudichte der Form (2) ein Koeffizient $\bar{a} = 17,5 \text{ MeV}^{-1}$. Mit diesem Wert wurden nach (1) unter Verwendung der σ_c -Werte von Igo die Verdampfungsspektren berechnet und in Abb. 1 und 2 eingetragen. Der dann verbleibende Rest der Spektren im niederenergetischen Bereich könnte wiederum $(n, n\alpha)$ Prozessen entstammen, während der übrige hochenergetische Teil von direkten Wechselwirkungsvorgängen herrührt. Auch die Darstellung der α -Spektren gemäß (5) mit den σ_c -Werten von Igo ergeben in einem gewissen Bereich der Anregungsenergien nahezu parallele Geraden, deren mittlerer Anstieg eine Kerntemperatur von $\theta = 0,7 \text{ MeV}$ liefert. Diese Kerntemperatur ist mit dem oben genannten Wert für $\bar{a}$ verknüpft durch die Beziehung

$$\bar{E} = \bar{a} \theta^2, \quad (6)$$

wobei $\bar{E}$ etwa die Mitte des gesamten Bereiches der Anregungsenergie ist, in dem der Restkern bei den verschiedenen Einschußenergien nach Verdampfung eines α -Teilchens bevorzugt zurückbleibt, nämlich $\bar{E} = 8,6 \text{ MeV}$.

Für Protonen sind bisher σ_c -Werte nach dem optischen Modell noch nicht bekannt. Die gezeigte Auswirkung der Benutzung der σ_c -Werte für α -Teilchen nach dem optischen Modell statt nach der Kontinuumstheorie läßt aber vermuten, daß auch im Fall der Protonenspektren die oben genannte Diskrepanz bei Verwendung entsprechender σ_c -Werte nach dem optischen Modell aufgehoben wird.

Eine ausführliche Darstellung und Diskussion der Messungen soll an anderer Stelle erfolgen.

⁸ V. F. WEISSKOPF u. D. H. EWING, Phys. Rev. **57**, 472 [1940].

⁹ J. M. BLATT u. V. F. WEISSKOPF, Theoretical Nuclear Physics, J. Wiley, New York 1952.

¹⁰ G. Igo, Phys. Rev. **115**, 1665 [1959].

ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 15b

Dynamische Vorgänge beim Richtungshören *

Von H. J. Frhr. v. WILMOWSKY

Der Mensch kann bekanntlich die Richtung eines Schalles durch die Laufzeit- und Lautstärkeunterschiede, mit denen der Schall an seinen Ohren eintrifft, recht gut feststellen. Über den Charakter und die Genauigkeit dieses Ortungsvermögens unter den verschiedensten Bedingungen existieren vielfältige Untersuchungen. Die Schallquelle läßt sich im allgemeinen um so besser lokalisieren, je mehr sie in der Richtung der Mittellinie des Kopfes liegt; daher ist der Mensch bestrebt, seinen Kopf in diese Richtung zu drehen. Er wird dies so lange tun, bis das Schallereignis an beiden Ohren gleich empfunden wird. Die Bewegung wird von der Abweichung von diesem Zustand kontrolliert, und es ist naheliegend zu vermuten, daß sie nach regelungstechnischen Gesichtspunkten durchgeführt wird. Auf eine Anregung von Prof. Dr.-Ing. E. h. K. KÜPFMÜLLER hin wurden nun Versuche unternommen mit dem Ziel, über die Gesetzmäßigkeiten dieser Kopfbewegung etwas aussagen zu können.

* Vgl. diese Z. 15 b, 132 [1960].

Theoretische Behandlung des Einflusses sterischer Effekte auf die Reaktivität aliphatischer Verbindungen ***II. Zum Orientierungsproblem bei bimolekularen Abspaltungsreaktionen**

Von FRIEDRICH BECKER

Die in der 1. Mitteilung beschriebene Methode wird auf das Problem der Orientierung bei bimolekularen Abspaltungsreaktionen angewandt. Eine Untersuchung der sterischen Wirksamkeit von Vergrößerungen des Raumbedarfs der Alkylreste R an der entstehenden Doppelbindung, der als Reaktionspartner im Übergangszustand angreifenden Base und der abzuspaltenden elektrophilen Gruppe X auf das Verhältnis von 1- und 2-Olefin im Reaktionsprodukt führt zu folgenden Ergebnissen:

1. Maßgeblich für die sterischen Einflüsse auf die Orientierung sind Abstoßungen zwischen den Alkylresten R und der Base, die im Übergangszustand für das 2-Olefin überwiegen.

2. Eine Zunahme des Raumbedarfs der Base verursacht eine systematische Verschiebung des Isomerenverhältnisses zugunsten des 1-Olefins.

3. Kettenverlängerungen und -verzweigungen des Alkylrestes R sind nur dann sterisch wirksam, wenn sie von dem zur elektrophilen Gruppe X γ -ständigen C-Atom ausgehen.

4. Der Raumbedarf der elektrophilen Gruppe X übt keinen sterischen Einfluß auf das Isomerenverhältnis aus.

* Vgl. diese Z. 15 b, 251 [1960].

Über eine einfache Methode zur Ableitung thermodynamischer Zusammenhänge ***I. Der Formalismus**

Von HEINZ MAUSER

In dieser Arbeit wird eine einfache Methode zur Ableitung thermodynamischer Zusammenhänge entwickelt. Der erste Teil dient dem Formalismus. Es wird gezeigt, wie man für ein beliebiges System, für welches nur das vollständige Differential der inneren Energie bekannt sein muß, alle einfachen thermodynamischen Beziehungen (Maxwellsche Beziehungen im erweiterten Sinn ohne eigentliche Rechenarbeit und ohne Tabellen findet. So wird ein wohlgeordneter Vorrat der für jede thermodynamische Untersuchung unerläßlichen Zusammenhänge geschaffen. Im zweiten Teil wird die physikalische Bedeutung untersucht. Es wird nachgewiesen, daß der Formalismus auf konkrete Probleme angewandt, unmittelbar zu physikalisch anschaulichen Ergebnissen führt.

Verglichen mit den beiden klassischen Methoden der Thermodynamik, der Methode der Kreisprozesse und der Methode der charakteristischen Funktionen, nimmt die neue Methode eine Zwischenstellung ein. Sie ist anschaulich wie die erstere, exakt wie die letztere und verführt nie zum rein formalen Denken. Wie später zu zeigen ist, kann die Methode nach geringer Abwandlung auch auf Probleme der Thermodynamik irreversibler Prozesse angewandt werden.

Die Darstellung ist bewußt einfach gehalten. Vorausgesetzt werden die Grundbegriffe der Thermodynamik, der Begriff des vollständigen Differentials sowie die einfachsten Regeln über das Rechnen mit partiellen Differentialquotienten. Der für die Begründung der Methode wichtige Begriff der Funktionaldeterminante wird in einfacher Form erläutert.

* Vgl. diese Z. 15 b, 421 [1960].

Über eine einfache Methode zur Ableitung thermodynamischer Zusammenhänge ***II. Anwendungsbeispiele**

Von HEINZ MAUSER

Der im ersten Teil entwickelte Formalismus führt zwangsläufig auf eine neue Methode zur Untersuchung thermodynamischer Probleme. Dies wird an mehreren verschiedenartigen Beispielen nachgewiesen. Diese werden zum großen Teil auch in den Lehrbüchern der Thermodynamik behandelt. So kann der Leser vergleichen und entscheiden, ob die neue Methode für ihn Vorteile bringt.

* Vgl. diese Z. 15 b, 536 [1960].