

nem Polymerisationsgrad wesentlich beeinflussen. Die Experimente liefern eine Kurve, die ungefähr so wie die von PMMA aussieht, nur der Übergang zum asymptotischen Verhalten tritt schon bei kleinerem PG auf, was aus der Kleinheit der Seitenkette leicht zu verstehen ist. So setzt das Potenzgesetz bei PMMA, Polystyrol und Polyisobutylen bei ungefähr  $M = 10^5$ ,  $10^4$  und  $6 \cdot 10^3$  ein.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Florysche Gl. (1) mit den Erweiterungen Gl. (7) und (18) den gesamten Verlauf der Viskositätskurve einer polymeren Reihe im Falle linearer und

verzweigter Ketten wiederzugeben gestattet, wenn man die richtige Abstandstatistik in der Kette bei der Berechnung des Trägheitsradius verwendet.

Charakteristisch für lineare Ketten ist der monotone Abfall der Neigung der Viskositätskurve mit dem PG, während verzweigte Ketten, wenn man vom Verhalten des Monomers und der niedrigsten Oligomere absieht, einen stetigen Anstieg zeigen. Durch Berücksichtigung eines geeigneten Eigenvolumens der Lösungsmittelmoleküle könnte man vielleicht nach Gl. (16) sogar eine Extrapolation bis zum Monomer erreichen.

## NOTIZEN

### Zur Berechnung der statischen Coulomb-Einflüsse auf $\beta$ -Spektren

Von S. Flügge und W. Jekeli

Institut für Struktur der Materie, Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **10a**, 419–420 [1955]; eingegangen am 18. April 1955)

Die Fermische Theorie des  $\beta$ -Zerfalls<sup>1</sup> führt bekanntlich zu einer Formel für die Zerfallswahrscheinlichkeit, welche konventionell geschrieben wird

$$P(W) dW = g^2/2 \pi^3 F(Z, W) (W_0 - W)^2 \sqrt{W^2 - 1} W dW.$$

Hierin wird die Fermi-Funktion  $F \equiv 1$  für  $Z=0$ .  $W$  ist die Energie des Elektrons unter Einschuß der Ruhenergie in Einheiten der letzteren, und  $W_0$  die obere Grenzenergie des  $\beta$ -Spektrums in der gleichen Normierung.

Die Funktion  $F$  ist bereits von Fermi<sup>1</sup> roh berechnet worden; dabei wurde der Mittelwert der Diracschen Wellenfunktion des Elektrons über das Kerninnere durch deren Wert an der Kernoberfläche ersetzt und für die Wellenfunktion die Dirac-Lösung im Felde eines nicht abgeschirmten punktförmigen Kernes verwendet. Da beide Voraussetzungen nicht exakt erfüllt sind und insbesondere bei schweren Kernen und kleinen Energien merklich falsch sein können, sind bereits mehrfach Korrekturen in der Literatur berechnet worden: Die Frage der endlichen Kernaushdehnung ist dabei bisher im Hintergrunde geblieben, während die Abschirmung des Kernfeldes durch die Elektronenhülle zuerst von Ch. und S. Flügge<sup>2</sup> und später von Reitz<sup>3</sup> untersucht worden ist. Entsprechend dem Interesse der damaligen Epoche wurden die Rechnungen vornehmlich oberhalb von 25 keV Elektron-Energie angestellt.

Das Thema wurde von uns wieder aufgegriffen. Die Abschirmung wurde unter Verwendung eines Tho-

mas-Fermi-Feldes durch numerische Integration der Dirac-Gleichungen für den  $S_{1/2}$ - und  $P_{1/2}$ -Zustand behandelt. Die Rechnungen wurden für  $Z=83$  ausgeführt im Hinblick auf neuere Messungen<sup>4</sup> an dem sehr weichen  $\beta$ -Strahler RaD. In Abb. 1 ist das Ergebnis im Vergleich zu den von Reitz berechneten Werten aufgetragen.  $F_C(Z, W)$  bedeutet die konventionelle Fermi-Funktion für das nicht abgeschirmte Coulomb-Feld,  $F_{TF}$  die entsprechende, im Thomas-Fermi-Feld berechnete Funktion. Man sieht, daß selbst für die kleinste Energie von 2 keV der Effekt nur 7% beträgt ( $F_{TF}/F_C = 0,930$ ), so daß von dieser Seite her kaum sehr entscheidende Verzerrungen in der Form des Spektrums, auch bei weichen  $\beta$ -Strahlern, zu erwarten sind, wenn diese auch für genauere Diskussionen berücksichtigt werden sollten.

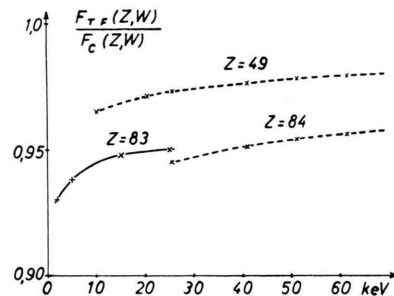


Abb. 1.

Geprüft wurde ferner der Einfluß der endlichen Ausdehnung des Atomkernes auf die Fermi-Funktion. Das Fermische Verfahren der Verwendung der Werte der Coulomb-Feld-Lösung an der Kernoberfläche schien besonders im Hinblick auf die logarithmische Singularität dieser Lösung für  $r=0$  bedenklich. Es wurde daher die Lösung der Dirac-Gleichungen für ein Po-

<sup>1</sup> E. Fermi, Z. Phys. **88**, 161 [1934].

<sup>2</sup> Ch. u. S. Flügge, Z. Naturforschg. **2a**, 6 [1947].

<sup>3</sup> J. R. Reitz, Phys. Rev. **77**, 10 [1950].

<sup>4</sup> E. Huster, Z. Phys. **136**, 303 [1953].



tentialfeld behandelt, welches im Kerninnern entweder homogener Ladungsverteilung oder einer reinen Oberflächenladung bei  $r=R$  entspricht. In beiden Fällen kann die Lösung in guter Näherung im Kerninnern bis zu 2 MeV  $\beta$ -Energie linear approximiert werden. Bei  $r=R$  wurde dann unter Erfüllung der Stetigkeitsbedingungen die vollständige, aus konfluenten Reihen aufgebaute Lösung des Außenraumes angeschlossen. Das Ergebnis besteht in dem von der Elektronen-Energie unabhängigen zusätzlichen Faktor

$$(2s/(1+s))^2 \text{ mit } s = \sqrt{1-Z^2\alpha^2}, \quad \alpha = 1/137$$

zur Fermi-Funktion, der in dieser linearen Näherung lediglich dadurch bedingt ist, daß das elektrostatische Potentialfeld bei  $r=0$  endlich bleibt und nicht mehr singulär wird wie im Falle der Punktladung. Diese Korrektur kann die Zerfallswahrscheinlichkeit zwar gegenüber der aus der Fermischen Formel entnommenen um bis zu 30% bei den schwersten Kernen herabsetzen; die Form des  $\beta$ -Spektrums bleibt jedoch unbeeinflusst davon.

## Über den elektrostatischen Anteil der Gitterenergie der Perowskit-Gitter

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft Bereich Augsburg

(Z. Naturforschg. **10a**, 420—421 [1955]; eingeg. am 26. April 1955)

Damit eine Ionenverbindung der Zusammensetzung  $ABX_3$  im Perowskit-Gitter kristallisiert, ist einmal notwendig, daß die Ionenradien die Beziehung

$$(r_A + r_X) = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$$

mit  $0,8 < t < 1$  erfüllen, und außerdem, daß die Summe der Kationenladungen gleich dem Dreifachen der Anionenladung ist. Über die Ladung der Kationen im einzelnen wird damit nichts ausgesagt. Es kann aber Fälle geben, wo sich diese Frage nicht ohne weiteres beantworten läßt. Ein Kriterium dafür wäre die Energiedifferenz  $\Delta E$  der in Betracht zu ziehenden Gitter. In erster Näherung ist  $\Delta E = I_A - I_B - (G_{mn} - G_{hk})$ , worin  $I_A$  und  $I_B$  die Ionisierungsarbeiten der Ionen A und B und  $G_{nm}$  die Gitterenergie bei Vorliegen eines  $m$ -wertigen A-Ions neben einem  $n$ -wertigen B-Ion sind, während  $G_{hk}$  die Gitterenergie bezeichnet, wenn A die Wertigkeit  $h$  und B die Wertigkeit  $k$  hätte. Natürlich ist  $m+n = h+k$ . Von den für eine rohe Berechnung der  $G$  notwendigen Madelung-Zahlen der (kubischen) Perowskit-Gitter fanden wir nur die von Sherman<sup>1</sup> berechnete für den 1-2-Perowskit (z.B.  $KMgF_3$ ) bzw. 2-4-Perowskit (z.B.  $SrTiO_3$ ). Deshalb haben wir die übrigen berechnet.

Man kann sich vorstellen, daß Perowskit-Gitter, die sich nur durch verschiedene Verteilung der Kationenladung  $m+n$  auf A und B unterscheiden, dadurch auseinander hervorgehen, daß man über den Würfel der B-Ionen ein raumzentriertes Würfelgitter (eine Art CsCl-Gitter) mit passend gewählten Punktladungen gestülpt denkt, derart, daß die Punkte der einen Sorte auf die B zu liegen kommen und die der anderen Sorte auf die A. Man braucht also nur die Potentiale an den Gitterpunkten eines Perowskit-Gitters und außerdem die Potentiale an den Gitterpunkten und dem Halbiebungspunkt der Würfelkante eines raumzentrierten

Würfelgitters mit entgegengesetzt gleichen Ladungen an Würfecken und Würfelzentrum zu kennen, um die Madelung-Zahlen  $\alpha_M$

$$\alpha_M \frac{e^2}{a} = \frac{e^2}{a} \frac{1}{2} \left\{ V_A m + V_B n + 3V_X \left( -\frac{m+n}{3} \right) \right\}$$

angeben zu können. Die Teilpotentiale wurden nach der Madelungschen Methode berechnet und dort, wo kein Vergleich mit bekannten Resultaten möglich war, nochmals nach der Methode von Frank<sup>2</sup>. Die sich ergebenden Madelung-Zahlen enthält Tab. 1.

Ladung des Ions		Beispiel	$\alpha_M/4$
A	B		
0	6	$ReO_3, (ScF_3)$	17,908
1	5	$NaTaO_3$	14,634
2	4	$SrTiO_3, (KZnF_3)$	12,377
3	3	$LaAlO_3$	11,136
4	2	$(LiBaF_3)^3$	10,918
5	1	—	11,714
6	0	—	13,529

Tab. 1. Madelung-Zahlen  $\alpha_M$  für Perowskit-Gitter.  $\alpha_M$  bezieht sich auf Gitter mit zweiwertigen Anionen; für Gitter mit einwertigen Anionen ist  $\alpha_M$  durch 4 zu dividieren.

Mit diesen Zahlen ergibt sich bei allen bekannten Substanzen, die im Perowskit-Gitter kristallisieren, ein Energie-Aufwand  $\Delta E$  immer dann, wenn man im Gedankenexperiment von den in der Natur verifizierten Kationen-Wertigkeiten abzuweichen sucht. Dabei kann — wie z.B. bei den Mn enthaltenden Doppeloxyden — die Wertigkeit des einen Ions (Mn) bei verschiedenen Substanzen verschieden sein.

Kritische Fälle kann man u. U. durch Berechnung von  $\Delta E$  entscheiden. Brous, Fankuchen und Banks<sup>4</sup> entdeckten den sehr interessanten Perowskit  $EuTiO_3$ , und sie schlossen aus geometrischen Beziehungen, daß das Eu nicht dreiwertig, wie man erwarten könnte, sondern zweiwertig sei. Das ist auch deshalb bemerkenswert, weil  $Eu_2O_3$  sich nicht zu  $EuO$  reduzieren läßt. Die Berechnung von  $\Delta E$  ergibt nun ein zu-

<sup>1</sup> J. Sherman, Chem. Rev. **11**, 93 [1932].

<sup>2</sup> F. C. Frank, Phil. Mag. (VII) **41**, 1287 [1950].

<sup>3</sup> W. L. Ludekens u. A. J. E. Welch, Acta Cryst. **5**, 841 [1952].

<sup>4</sup> J. Brous, I. Fankuchen u. E. Banks, Acta Cryst. **6**, 67 [1953].