

erstere durchaus brauchbare Relativwerte liefert und daß sie sogar in gewissen Fällen der Filtermethode überlegen ist. Es ist heute vielfach üblich, die exponierten Filter schon 1–2 Tage nach Ende der Exposition auf Spaltprodukte zu untersuchen. Es befindet sich aber dann noch ein Rest von maximal 20% der

Thoron-Folgeprodukte auf dem Filter. Da, wie unsere Untersuchungen zeigen, der Thorongehalt der Luft und die Konzentration von ThB in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren stark schwanken, wäre ein zeitlicher Abstand von mindestens 2–3 Tagen wünschenswert.

Zur dielektrischen Relaxation polarer Flüssigkeiten*

Von ROLF SCHRÖDER

Aus dem II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. 12 a, 731–735 [1957]; eingegangen am 12. Juli 1957)

Es wird der Verlauf der dielektrischen Konstanten $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$ von Lösungen von α -Brom-naphthalin in Tetrachlorkohlenstoff bei 4 Konzentrationen (1, 5, 10 und 20 Gewichtsprozente) im Wellenlängenbereich von 1 cm bis 35 cm gemessen. Dieser Bereich umfaßt den wesentlichen Teil des anomalen Dispersionsgebietes. Die gemessenen Kurven zeigen eine mit steigender Konzentration wachsende Abweichung von den aus der DEBYE-Theorie folgenden. Von 4 diskutierten Deutungsmöglichkeiten eignet sich eine von FRÖHLICH¹ angegebene Erweiterung der DEBYESchen Theorie am besten zur quantitativen Beschreibung des gemessenen Dispersionsverlaufes.

Der niederfrequente Dispersionsverlauf einer polaren Flüssigkeit läßt sich in seinen wesentlichen Zügen bekanntlich recht gut durch die DEBYE-Gleichungen² beschreiben:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2)$$

ε' und ε'' sind der Real- bzw. Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten (DK). Die 3 Parameter

ε_s = statische DK, τ = Relaxationszeit,

ε_∞ = Grenzwert der DK jenseits der reinen Rotationsdispersion,

sollten also den Dispersionsverlauf auf der niederfrequenten Seite des Spektrums vollständig beschreiben. Genaue Messungen zeigen jedoch systematische Abweichungen von dem durch die Gln. (1) und (2) gegebenen Verlauf. Besonders deutlich sind diese Abweichungen an den Absorptionskurven zu erkennen; sie verlaufen breiter und flacher als die nach Gl. (2) berechneten^{3, 4, 5} (Abb. 1).

Der wesentliche Frequenzbereich, in dem Absorption und anomale Dispersion beobachtet werden, ist relativ groß; er umfaßt 6 Oktaven. Für einen ge-

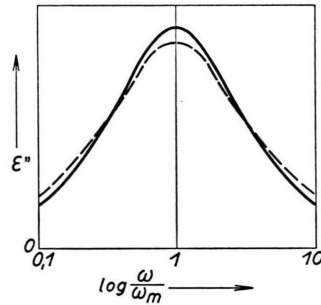


Abb. 1. $\varepsilon''(\omega)$ nach Gl. (2) (ausgezogen) und typische experimentell ermittelte Kurve. $\omega_m = 1/\tau$.

nauen Vergleich der experimentellen Meßwerte mit theoretischen Kurven sollte der gesamte Absorptionsbereich durch möglichst dicht liegende Meßpunkte überdeckt werden. Bisher liegen nur sehr wenige derartige Messungen vor. Es ist das Ziel dieser Arbeit, den genauen Absorptions- und Dispersionsverlauf einer speziellen polaren Molekel auszumessen. Um zwischen mehreren Deutungsmöglichkeiten

* Auszug aus einer der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin eingereichten Dissertation.

¹ H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1949.

² P. DEBYE, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.

³ K. S. COLE u. R. H. COLE, J. Chem. Phys. 9, 341 [1941].

⁴ E. J. HENNELLY, W. M. HESTON jr. u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4102 [1948].

⁵ W. MECKBACH, Z. Phys. 131, 331 [1952].



für die erwarteten Abweichungen von der DEBYESchen Theorie zu entscheiden, könnte z. B. eine Mischung einer polaren Substanz in einem unpolaren Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit wird bei fester Temperatur die Konzentration variiert.

Als polare Molekel wurde α -Bromnaphthalin gewählt. Für die Wahl dieser Substanz sprechen folgende Gründe: Das interessierende Dispersionsgebiet liegt in einem experimentell zugänglichen Spektralbereich. Die Molekel ist relativ einfach gebaut, besitzt keine frei beweglichen Dipolgruppen und zeigt keine störende Assoziation. Genaue Messungen am reinen α -Bromnaphthalin liegen bereits vor⁵. Als möglichst indifferentes Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff gewählt.

1. Zur Theorie

Der aus der Theorie folgende Absorptions- und Dispersionsverlauf hängt wesentlich vom gewählten Flüssigkeitsmodell ab. DEBYE behandelte die Flüssigkeit als ein auch noch im Mikroskopischen kontinuierliches Medium, dem eine „Zähigkeit“ zugeschrieben werden kann. Nach neueren Ergebnissen der Strukturforschung besitzt die Flüssigkeit eine kristalline Nahordnung. Von diesem Modell ausgehend konnte FRÖHLICH¹ ebenfalls die Gln. (1) und (2) ableiten. Er stellte sich vor, daß eine Molekel mehrere durch Potentialwälle gleicher Höhe voneinander getrennte Gleichgewichtslagen einnehmen kann. Verschiedene Gleichgewichtslagen entsprechen verschiedenen räumlichen Orientierungen der Molekelachse.

Die Höhe der Potentialwälle muß groß gegenüber der mittleren thermischen Energie der Molekeln sein. Eine Richtungsänderung der Molekelachse erfolgt dann nicht durch kontinuierliches Drehen, sondern durch eine sprunghafte Veränderung der Lage.

Dieses Modell bietet eine einfache Möglichkeit der Verallgemeinerung, die zu einem Verständnis von im Vergleich zu Gl. (2) verbreiterten Absorptionskurven führt. FRÖHLICH trägt der ständig wechselnden Anordnung nächster Nachbarn in einer Flüssigkeit dadurch Rechnung, daß er die Höhe der die Gleichgewichtslagen trennenden Potentialwälle geringfügig variieren läßt. Das hat zur Folge, daß sich an Stelle einer einzigen Relaxationszeit τ ein τ -Spektrum ergibt. Beträgt die Variationsbreite der Potentialwallhöhen v und sind innerhalb dieses Intervalles alle Höhen gleich wahrscheinlich, so erhält man für $\varepsilon''(\omega)$ nach FRÖHLICH den Ausdruck:

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\arctg \omega \tau_1 - \arctg \omega \tau_0}{\ln \tau_1 - \ln \tau_0} \quad (3)$$

$$\text{mit} \quad \frac{\tau_1}{\tau_0} = e^{v/kT}. \quad (4)$$

Im Gegensatz zu den DEBYE-Gleichungen, die den Relaxationsprozeß durch die 3 Parameter ε_s , ε_∞ und τ beschreiben, treten jetzt die 4 Konstanten ε_s , ε_∞ , τ_0 und τ_1 auf. τ_0 und τ_1 bilden die Grenzen des kontinuierlichen Spektrums der Relaxationszeiten ($\tau_0 < \tau < \tau_1$). τ_0 und τ_1 , und damit auch die Variationsbreite v der Potentialwallhöhen, können der Gestalt der gemessenen $\varepsilon''(\omega)$ -Kurve und ihrer Lage im Spektrum entnommen werden. Bekanntlich liegen die nach Gl. (2) berechneten $\varepsilon''(\omega)$ -Kurven symmetrisch zu $\omega_m = 1/\tau$, wenn $\varepsilon''(\omega)$ über einer logarithmisch geteilten ω -Skala aufgetragen wird (vgl. Abb. 1). Auch die nach Gl. (3) berechneten $\varepsilon''(\omega)$ -Kurven sind über einer logarithmischen ω -Achse symmetrisch, wie es dem experimentellen Sachverhalt entspricht. Mit $\tau_0 \rightarrow \tau_1$ geht Gl. (3) in Gl. (2) über. Die Verbreiterung (und Abflachung) wächst mit dem Verhältnis τ_1/τ_0 .

2. Experimentelles

Wegen der verhältnismäßig geringen Absorption der Flüssigkeit ($\text{tg } \delta = 0,1$ für die 20-proz. Lösung) konnten sowohl ε' als auch ε'' nach einem Resonanzverfahren gemessen werden. Da sich das Dispersionsgebiet über 6 Oktaven erstreckt und die Meßpunkte möglichst dicht gelegt werden sollten, wurden koaxiale Resonatoren verwendet. Sie sind für einen größeren Frequenzbereich geeignet und so dimensioniert, daß in ihnen nur die Lecherwelle erregt werden kann. Für die Meßpunkte bei 1 cm wurde ein H_{01} -Hohlraumresonator verwendet. ε' erhält man durch Messung der Wellenlänge der verwendeten Strahlung in Luft und in der Flüssigkeit. ε'' folgt aus dem Verlustfaktor $\text{tg } \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ der Flüssigkeit.

Zur Bestimmung von $\text{tg } \delta$ wurden die Halbwertsbreiten der Resonanzkurven des mit Flüssigkeit vollständig gefüllten Resonators ausgewertet. Da es bei den in Frage kommenden Frequenzen experimentell schwierig ist, die Strahlung mit konstanter Intensität über den erforderlichen Frequenzbereich zu variieren, wurde nicht die Frequenz des Oszillators, sondern die Eigenfrequenz des Resonators verändert.

Um den Resonator in einfacher Weise meßbar zu verstimmen, verändert man seine Länge. Bei diesem Verfahren taucht das experimentelle Problem auf, variable Kontaktwiderstände zu vermeiden, die die Messung verfälschen würden. Bei den koaxialen Resonatoren wurde diese Aufgabe in folgender Weise gelöst (Abb. 2). Der koaxiale Resonator ist so dimensioniert, daß in ihm bei der verwendeten Frequenz nur die Lecherwelle existieren kann. Das untere Ende des

Innenleiters (durch eine Teflonscheibe geführt) wirkt daher wie ein vollkommen reflektierender Abschluß. Am oberen Ende gleitet der Innenleiter durch ein etwas weiteres Rohr, das eine viertel Wellenlänge tief in den Resonator eintaucht. Am unteren Ende dieses Rohres befindet sich also ein Stromknoten. Variable Kontaktwiderstände können sich daher auch hier nicht störend auswirken.

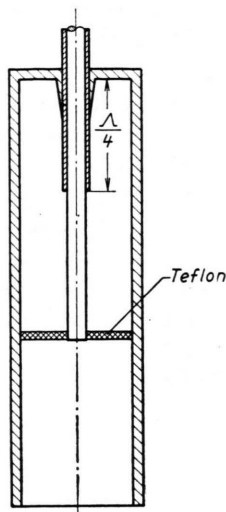


Abb. 2. Prinzip eines koaxialen Resonators, der variable Kontaktwiderstände zu vermeiden gestattet.

Der Wellenlängenbereich umfaßt $1 \text{ cm} < \lambda < 35 \text{ cm}$. Als Strahlungsquellen dienten die Klystrons 2 K 33 (1 cm), 2 K 25 (3 cm), 6 BL 6 (5–15 cm) und 6 BM 6 (15–35 cm). Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wurde die Klystronstrahlung mit einer 5-kHz-Rechteckspannung moduliert und über einen Detektor mit einem 5-kHz-Schmalbandverstärker empfangen. Bei hinreichend kleinen Leistungen besteht Proportionalität zwischen Detektorstrom und Strahlungsintensität⁶. Die Wandverluste des Resonators sowie die Verluste der unpolaren Substanz⁷ wurden vor der Auswertung abgezogen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Es wurden Lösungen von 1, 5, 10 und 20 Gewichtsprozenten α -Bromnaphthalin in Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Die Flüssigkeiten wurden von der Fa. E. Merck in Darmstadt als α -Bromnaphthalin „von bestimmtem Brechungsindex“ und Tetrachlorkohlenstoff „zur Analyse“ bezogen. Die Temperatur der Flüssigkeiten betrug in jedem Fall 20°C . Die Meß-

ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Relative Meßgenauigkeit: für ϵ' 0,3%, für ϵ'' 1,5% (1-proz. Lösung: 2,5%).

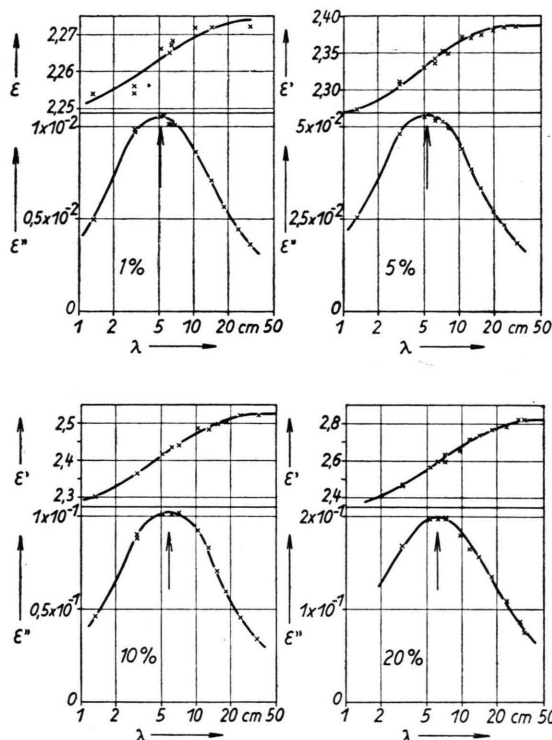


Abb. 3. Darstellung der Meßergebnisse $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$. Konzentrationsangaben in Gewichtsprozenten α -Bromnaphthalin. Die Pfeile weisen auf das Maximum von $\epsilon''(\omega)$.

Zum Vergleich mit der DEBYESchen Theorie sind in Abb. 4 für die 10- und 20-proz. Lösung die Meßwerte mit nach DEBYE [Gl. (2)] berechneten $\epsilon''(\omega)$ -Kurven verglichen. Dabei wurden ϵ_s gemessen, ϵ_∞

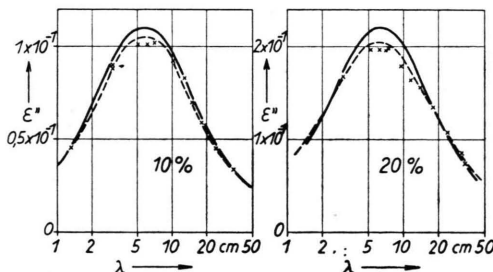


Abb. 4. Vergleich der Meßwerte mit der Theorie. Kurven nach DEBYE [Gl. (2)] ausgezogen, Kurven nach FRÖHLICH [Gl. (3)] gestrichelt.

⁶ H. C. TORREY u. C. A. WHITMER, Crystal Rectifiers, McGraw Hill, New York 1948.

⁷ D. H. WHIFFEN, Trans. Faraday Soc. 46, 124 [1950].

durch Extrapolation den gemessenen $\varepsilon'(\omega)$ -Kurven entnommen und τ aus der Lage des Maximums von $\varepsilon''(\omega)$ bestimmt. Man erkennt, daß die Meßpunkte erheblich unterhalb der DEBYE-Kurve liegen. Für die 1- und 5-proz. Lösung sind die Werte von $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, die zum Zeichnen einer Kurve nach Gl. (2) nötig sind, zu ungenau.

Nach WHIFFEN⁸ besteht eine zweite Möglichkeit für einen Vergleich der experimentellen Kurven mit der DEBYESchen Theorie darin, daß man Gl. (2) umschreibt in

$$\varepsilon''/\omega + \tau^2 \varepsilon'' \omega = \tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty). \quad (5)$$

ε''/ω über $\varepsilon'' \omega$ aufgetragen, sollte also eine Gerade ergeben. Jede Abweichung von Gl. (2) zeigt sich empfindlich in der Nichtlinearität. Abb. 5 zeigt, daß bereits bei der 5- und der 1-proz. Lösung geringe Abweichungen von der Linearität vorhanden sind. Bei höheren Konzentrationen sind sie stärker ausgeprägt.

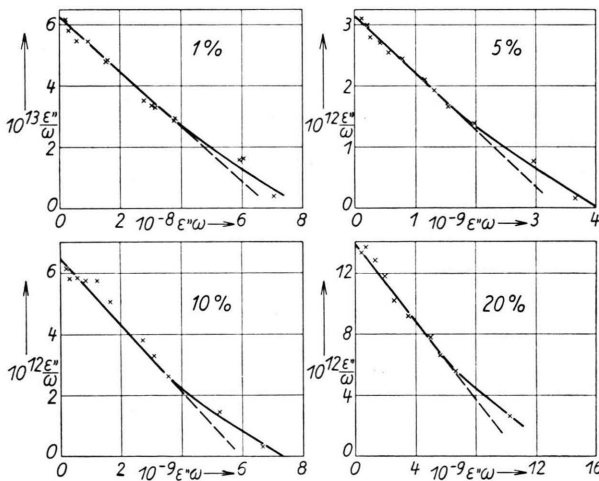


Abb. 5. Darstellung der Meßergebnisse nach WHIFFEN [Gl. (5)]. Die gestrichelten Geraden stellen die lineare Extrapolation des oberen Kurvenastes dar und dienen zum Erkennen der Nichtlinearität.

Die ausgesprochene Symmetrie der gemessenen $\varepsilon''(\omega)$ -Kurven legt es nahe, die Meßergebnisse mit der aus FRÖHLICHs Theorie folgenden Gl. (3) zu beschreiben. Zur quantitativen Auswertung führen wir als Maß für die „Breite“ der $\varepsilon''(\omega)$ -Kurve den Logarithmus des Frequenzverhältnisses ω_1/ω_0 ein. Hierin sind ω_0 und ω_1 die Frequenzen, bei denen $\varepsilon''(\omega)$ jeweils seinen halben Maximalwert annimmt.

Für eine DEBYE-Kurve erhält man stets $\log(\omega_1/\omega_0) = 1,14$. In Tab. 1 ist die Breite der gemessenen Kurven mit der Breite einer DEBYE-Kurve verglichen. Die Breiten wachsen also merklich mit der Konzentration an. Zur Bestimmung des Parameters τ_1/τ_0 aus Gl. (3) wurde die Funktion $\tau_1/\tau_0 = f[\log(\omega_1/\omega_0)]$ nach Gl. (3) ausgerechnet. Hieraus lassen sich die den experimentellen Kurven entsprechenden τ_1/τ_0 -Werte entnehmen. Diese Methode empfiehlt sich, da τ_1/τ_0 empfindlich von ω_1/ω_0 abhängt, τ_1/τ_0 ließe sich auch aus dem Maximalwert von $\varepsilon''(\omega)$ bestimmen, doch ist dieses Verfahren unzweckmäßig, da hierbei zusätzlich der Meßfehler von $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ eingeht. Die gestrichelten Kurven in Abb. 4 zeigen, daß sich eine recht gute Anpassung an die gemessenen Kurven erreichen läßt. Dabei ist zu beachten, daß die Anpassung des Parameters τ_1/τ_0 nur nach der relativen Kurvenform vorgenommen wurde.

Konzentration Gew.-%	$\log(\omega_0/\omega_1)$ 1,14	τ_1/τ_0	$v[kT]$
1	$1,02 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,5$	0,4
5	$1,04 \pm 0,02$	$2,2 \pm 0,5$	0,8
10	$1,05 \pm 0,01$	$2,5 \pm 0,2$	0,9
20	$1,09 \pm 0,03$	$3,5 \pm 0,7$	1,2

Tab. 1. „Breite“ der Absorptionskurven, Werte des Parameters τ_1/τ_0 und Variationsbreiten v der Höhe der Potentialschwelen in Abhängigkeit von der Konzentration.

In Tab. 1 sind auch die Werte τ_1/τ_0 und v für die gemessenen Kurven aufgenommen. v ist von der Größenordnung kT , was als plausibles Resultat angesehen werden kann. Zur Ausbildung der diskreten Gleichgewichtslagen mußte die Höhe der Potentialschwelen als groß gegen kT angenommen werden. Eine sehr geringe relative Änderung dieser Höhe kann also schon die Meßergebnisse erklären. Eine derartig geringe Variation der Potentialverhältnisse kann man aber ohne weiteres in einer Flüssigkeit unterstellen.

Mit steigender Konzentration wächst also die Breite des τ -Spektrums, d. h. nach FRÖHLICHs Modell, auch die Variationsbreite der Potentialwälle. Man kann diesen Sachverhalt qualitativ verstehen, wenn man sich vorstellt, daß die hochgradig symmetrischen Tetrachlorkohlenstoffmolekeln unabhängig von ihrer Anordnung als Nachbarn der Dipolmolekeln die Potentialwallhöhen praktisch nicht beeinflussen. Mit wachsender Konzentration treten mehr und mehr Anordnungen mit den asymmetrischen α -Bromnaph-

⁸ D. H. WHIFFEN, Trans. Faraday Soc. 46, 130 [1950].

thalinmolekeln als nächsten Nachbarn auf, womit in steigendem Maße eine Schwankung der Potentialwallhöhen verbunden ist.

Zum Schluß sollen noch 3 andere Deutungsmöglichkeiten kurz diskutiert werden.

1. Nach PERRIN⁹ kann eine gegenüber Gl. (2) verbreiterte $\epsilon''(\omega)$ -Kurve bei Molekeln von der Gestalt eines Ellipsoids auf folgende Weise verstanden werden. Wenn eine solche Molekel Dipolmomentkomponenten nicht nur bezüglich einer Hauptachse besitzt, so sollten mehrere Relaxationszeiten auftreten und die Verbreiterung einer gemessenen $\epsilon''(\omega)$ -Kurve als Überlagerung mehrerer DEBYE-Kurven mit verschiedenen Relaxationszeiten verstanden werden. MECKBACH⁵ versuchte, die Verbreiterung seiner Kurve für reines α -Bromnaphthalin auf diese Weise zu erklären. Diese verbreiternde Wirkung müßte jedoch im Widerspruch zu den hier mitgeteilten Meßergebnissen konzentrationsunabhängig sein.

2. Auch FRÖHLICHs Theorie der Resonanzabsorption¹, die SCHULZ-DU BOIS¹⁰ zur Deutung der Werte von MECKBACH benutzte, scheint nicht gerechtfertigt zu sein, da diese Theorie unsymmetrische $\epsilon''(\omega)$ -Kurven voraussagt, was ebenfalls im gesamten Konzentrationsbereich nicht beobachtet wurde.

3. Eine Beeinflussung der Kurvenform durch Assoziation scheidet ebenfalls aus. Als Kriterium für

Assoziation betrachtet man nach FISCHER¹¹ ein Ansteigen des Wertes von τ/η (η = Zähigkeit) mit wachsender Konzentration. Tab. 2 zeigt, daß im vorliegenden Fall das Verhältnis τ/η mit steigender Konzentration sogar abnimmt.

Konzentration Gew.-%	$10^{11}\tau$ sec	$10^3\eta$ Poise	$10^3 \tau/\eta$
1	2,82	1,08	2,61
5	2,84	1,13	2,51
10	2,96	1,19	2,49
20	3,18	1,35	2,36
100	6,75*	5,45	1,24

* nach MECKBACH⁵.

Tab. 2. Relaxationszeit und Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration.

Für eine quantitative Beschreibung der hier mitgeteilten Meßergebnisse erscheint also die von FRÖHLICH angegebene Erweiterung der DEBYESchen Theorie am besten geeignet.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. R. HONERJÄGER angeregt. Ich danke ihm für viele Hinweise und Diskussionen, ebenso Herrn Dipl.-Physiker E. BORN für seine Unterstützung bei den Messungen bei 1 cm Wellenlänge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Bereitstellung einiger Klystrons zu Dank verpflichtet.

¹¹ E. FISCHER, Z. Naturforschg. **8a**, 168 [1953].

⁹ F. PERRIN, J. Phys. Radium (7) **5**, 497 [1934].

¹⁰ E. SCHULZ-DU BOIS, Z. Phys. **144**, 76 [1956].

Zur Photometrie im extremen Ultraviolett mit fluoreszenz-sensibilisiertem Photomaterial

Von H. GREINER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **12a**, 735—738 [1957]; eingegangen am 29. März 1957)

Als geeignetes Photomaterial zur Verwendung im extremen UV wird Agfa-Röntgen-Film, der mit Natrium-Salicylat sensibilisiert wurde, angegeben. Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen werden mit Kodak-SWR-Film verglichen.

Die Aufnahme der Schwärzungskurven kann statt im extremen UV beim Schwerpunkt des Fluoreszenzlichts der Sensibilisierungssubstanz im nahen UV erfolgen. Es wird gezeigt, daß für Natrium-Salicylat die Schwärzungskurve, die bei 3850 Å aufgenommen wurde, mit den im extremen UV von der Wellenlänge unabhängigen Schwärzungskurven übereinstimmt, während das Maximum des Fluoreszenzspektrums bei 4200 Å liegt. Für die Kalibrierung im nahen UV wurde die gleiche Lichtquelle (LYMANSche Kapillar-Entladung) benutzt wie im extremen UV, um das Auftreten des Intermittenzeffektes auszuschalten.

Die photographische Photometrie setzt die Kenntnis der Schwärzung S als Funktion der Intensität I voraus. Da die Empfindlichkeit der photographischen Schicht wellenlängenabhängig ist, muß im Prinzip

für jede Spektrallinie gesondert eine Schwärzungskurve aufgenommen werden.

Im Spektralgebiet unter 2000 Å bis herab zu etwa 500 Å, wo normale photographische Schichten wegen