

(das von R nicht abhängt) von ν , und über k auch von F und J bestimmt wird (Abb. 2 b).

Schließlich folgt für den gesamten Drehimpulsstrom

$$D = \frac{1}{2k} \frac{J^2}{c^2} \frac{\Pi(3\nu - \frac{1}{2})}{\Pi(2\nu - 1)} \frac{\Pi(-\nu - \frac{1}{2})}{\Pi(2\nu - 1)} \\ = \frac{F}{4\pi c} \frac{J}{c} \frac{\Pi(3\nu - \frac{1}{2})}{\Pi(2\nu)} \frac{\Pi(\nu - \frac{1}{2})}{\Pi(2\nu - 1)}. \quad (20)$$

Die letzte Form zeigt explizit, daß für gegebenes F und J der transportierte Drehimpuls noch nicht bestimmt ist, sondern noch von der Form des Feldes (hier durch ν repräsentiert) abhängt (Abb. 2 c). Dadurch ist die Behauptung bewiesen.

NOTIZEN

Zustandssumme und effektive Ionisierungsspannung im Innern des Plasmas

Von G. ECKER und W. WEIZEL

Institut für theoretische Physik der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. **12 a**, 859–860 [1957]; eingeg. am 14. September 1957)

Wir haben vor einiger Zeit in den *Annalen der Physik*¹ unter gleichnamigem Titel eine Untersuchung der Begrenzung der Zustandssumme, wie der Erniedrigung des Ionisierungspotentials eines Atoms im Plasma veröffentlicht. Verschiedene Zuschriften und eine Notiz von THEIMER² veranlassen uns, diesen Überlegungen einige erläuternde Bemerkungen hinzuzufügen.

Bei der Anwendung der Beziehung (28) (s. Anm.¹), welche die Grenzquantenzahl \bar{n}_g als Funktion der Trägerdichte und -temperatur angibt, ist unbedingt zu beachten, daß (28) auf der Basis des VLASOVschen „Dispersionsmodells“ abgeleitet ist. \bar{n}_g hat daher – und dies ist (s. Anm.¹) auch besonders betont worden – nur den Charakter einer oberen Schranke. Das heißt, infolge der diskreten Ladungsstruktur des Plasmas können durchaus Terme $n < \bar{n}_g$ nicht existenzfähig oder doch jedenfalls so stark verschmiert sein, daß sie nicht mehr getrennt in Erscheinung treten. Der hierdurch bedingte Spielraum ist für die Berechnung der Zustandssumme unwesentlich, da die hohen Terme nur sehr schwach beitragen.

Macht man jedoch den Versuch, an Hand der Formel (28)¹ die Elektronendichte oder -temperatur zu bestimmen, indem \bar{n}_g mit der Quantenzahl des letzten beobachtbaren Seriengliedes identifiziert wird, so muß dies aus den genannten Gründen zwangsläufig zu falschen Ergebnissen führen. Die Beziehung (28)¹ kann also keineswegs die von INGLIS und TELLER³ aus der Verschmierung der Serienglieder im STARK-Effekt des Mikrofeldes hergeleitete Formel ersetzen, ebenso wie letztere keine Aussage über den Beitrag der verschiedenen Bereiche zur Zustandssumme macht.

Hinsichtlich der Ionisierungsenergie scheinen einige Bemerkungen zu dem Ansatz der elektrostatischen

Wechselwirkungsenergie U_W [Gl. (35), Anm.¹]

$$U_W = U_a + U_p = - \left\{ \frac{2e^2 \bar{\alpha}}{r_0} + \frac{e^2}{D} \frac{1 + \sqrt{2}}{(\sqrt{2})^3} \right\} \bar{N} x$$

wichtig zu sein ($\bar{\alpha}$ = mittlerer MADELUNG-Koeffizient, e = Elektronenladung, $r_0 = (V/\bar{N}x)^{1/3}$, $D = (kT/8\pi \cdot \bar{N}x e^2)^{1/2}$ = DEBYE-Länge, x = Ionisierungsgrad, \bar{N} = Zahl der ursprünglich vorhandenen Atome, V = Gesamtvolumen). Das Polarisationsglied $e^2/2D$ ist direkt aus den DEBYESchen Rechnungen⁴ zu entnehmen. Der Faktor $(1 + \sqrt{2})/(\sqrt{2})^3$ trägt der Tatsache Rechnung, daß zur Polarisation der Ionenumgebung sowohl die Elektronen als auch die Ionen beitragen, zur Polarisation der Elektronenumgebung dagegen nur die Elektronen. Bei der Differentiation des GIBBSschen Potentials nach x darf man nicht vergessen, daß auch D und r_0 von x abhängig sind.

Besondere Bedeutung verdient das Glied $-2e^2 \bar{\alpha}/r_0$, welches der Wechselwirkungsenergie des Ensembles bei fehlender Polarisation Rechnung tragen soll. Wir haben hier in Anlehnung an die Kristallographie einen „mittleren MADELUNGschen Koeffizienten $\bar{\alpha}$ “ eingeführt, wobei wir uns veranlaßt fühlten, auf die Unsicherheit dieses Koeffizienten besonders hinzuweisen.

Im Hinblick auf die kürzlich von THEIMER² vorgeschlagene einfache Berechnung dieses Koeffizienten $\bar{\alpha}$ scheint es notwendig, den Sachverhalt genauer auseinanderzusetzen.

Die gesamte mittlere elektrostatische Wechselwirkungsenergie des Ensembles ist natürlich durch den Ausdruck

$$U_W = \frac{1}{2} \int \dots \int \sum_{2n} \sum_{ij} \pm \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{2n}$$

gegeben, wo die Summe über alle $\bar{N}x = n$ Elektronen, sowie alle n Ionen läuft und die Integration den gesamten Konfigurationsraum dieser Teilchen erfaßt. $W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n})$ gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte im

¹ G. ECKER u. W. WEIZEL, Ann. Phys., Lpz. **17**, 126 [1956].

² O. THEIMER, Z. Naturforsch. **12 a**, 518 [1957].

³ D. R. INGLIS u. E. TELLER, Astrophys. J. **90**, 439 [1939].

⁴ P. DEBYE u. E. HÜCKEL, Phys. Z. **24**, 185 [1923].



Konfigurationsraum an. Das Vorzeichen sei \pm , je nachdem, ob es sich um gleichnamige oder ungleichnamige Träger handelt.

Die exakte Auswertung dieses Ausdruckes ist natürlich ausgeschlossen und man muß eine Näherungslösung suchen.

Der Gedanke, der sich durch seine Einfachheit empfehlen würde, wäre die Annahme stochastischer Unabhängigkeit der Teilchen. Dann gälte

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) = \prod_{i=1}^{2n} W_0(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{1}{V}\right)^{2n},$$

was für ein kugelförmiges Volumen $V = 4\pi R^3/3$ sofort zu

$$U_W = \left\{ 2 \binom{n}{2} - n^2 \right\} \frac{e^2}{V^2} \iint_{ij} \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = -\bar{N} x \frac{18}{15} \frac{e^2}{R}$$

führt. THEIMER² hat auf Grund dieser einfachen Annahme an Hand einer groben qualitativen Abschätzung einen Wert dieser Größenordnung für die Wechselwirkungsenergie vorgeschlagen. Da $R \gg r_0$ gilt, folgert er $\alpha \sim 0$, womit — nach seiner Meinung — die von uns erwähnte Unsicherheit des Koeffizienten α völlig beseitigt ist.

Dieser erfreulich einfachen Lösung von THEIMER glauben wir nicht folgen zu dürfen, da wir ja wissen, daß die Wahrscheinlichkeitsdichten der einzelnen Träger nicht stochastisch unabhängig sind. Eben diese Tatsache bedingt ja beispielsweise über die Paarfunktion

$$g(\mathbf{r}_{12}) = \frac{1}{V^2} \int \dots \int_{2n} W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{2n}$$

den Anteil der Polarisationsenergie. Dies ist jedoch nicht die einzige Korrelation. Ganz allgemein gesehen besteht die Korrelation des GIBBSschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten unseres kanonischen Ensembles, die zur Folge

hat, daß alle Zustände mit positiver Energie gegenüber solchen mit negativer Energie — im Widerspruch zur stochastischen Unabhängigkeit — kaum realisiert werden. Demzufolge ist die oben unter der Annahme der stochastischen Unabhängigkeit berechnete Energie viel zu groß. Unser Ensemble nähert sich vielmehr mit wachsender Dichte — und das sind gerade die interessierenden Bereiche — einem Zustand, in dem nur noch geringe Abweichungen von der die Polarisation berücksichtigenden Gleichverteilung realisiert werden (s. in diesem Zusammenhang auch die Arbeit von MAYER⁵). Dieser Zustand ähnelt demjenigen eines Gitters und wir haben daher auch die Energie unter Bezugnahme auf die Theorie der Gitter in der Form

$$U_a = -2 e^2 \bar{\alpha} \bar{N} x / r_0$$

zugänglich der durch die Paarfunktion bestimmten Polarisationsenergie erfaßt. Die Unsicherheit des Koeffizienten $\bar{\alpha}$ liegt dabei auf der Hand und es ist schade, daß sie sich nicht in der von THEIMER vorgeschlagenen einfachen Weise beheben läßt.

Wir möchten schließlich noch darauf hinweisen, daß man sich die durch U_a bedingte Erniedrigung des Ionisierungspotentials auch anschaulich leicht klarmachen kann. Wir dürfen in diesem Zusammenhang auf die kürzlich zu unserer Kenntnis gekommene interessante Arbeit von UNSÖLD⁶ verweisen, in der dieser eine anschauliche Begründung der durch U_a bedingten Erniedrigung des Ionisierungspotentials gegeben hat. Es ist bemerkenswert, daß das UNSÖLDSche Resultat praktisch mit unserem entsprechenden Anteil der Gl. (38)¹ identisch ist, sofern α die Größenordnung 1 hat.

Wie uns durch private Mitteilung bekannt wurde, haben außerdem in England neuere experimentelle Untersuchungen am Wasserstoffbogen, die in Kürze zur Veröffentlichung gelangen, gute Übereinstimmung mit der Formel (35) unserer Rechnung¹ ergeben.

⁵ H. MAYER, Los Alamos Sci. Lab. Rep. LA-64 M [1947].

⁶ A. UNSÖLD, Z. Astrophys. **24**, 355 [1948].

Elektronenresonanz bei Chrom(I)-Aromatenkomplexen

VON B. ELSCHNER

Physikalisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Direktor: Prof. Dr. W. SCHÜTZ

und S. HERZOG

Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Direktor: Prof. Dr. Dr. h. c. F. HEIN

(Z. Naturforschg. **12a**, 860—862 [1957]; eingeg. am 21. September 1957)

Verbindungen von Aromaten und Chrom sind seit langer Zeit Gegenstand chemischer Untersuchungen^{1, 2, 3}.

¹ F. HEIN, J. Prakt. Chem. (2) **132**, 59 [1932].

² E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. anorg. allgem. Chem. **286**, 146 [1956].

³ H. H. ZEISS u. W. HERWIG, Liebigs Ann. **606**, 209 [1957].

Neuerdings wurden an verschiedenen Stellen^{4, 5} einige solcher Verbindungen mit Hilfe der Elektronenresonanz untersucht. Das Ergebnis der bereits zitierten Arbeit⁴ wurde von deren Verfassern so interpretiert, daß sich das ungepaarte Elektron des Cr(I) beim Dibenzol-Cr(I)-Kation über das ganze π -Elektronensystem der beiden Benzol-Ringe ausbreitet und deshalb mit allen 12 Protonen gleichberechtigt in Wechselwirkung tritt. Das Elektronenresonanz-Signal sollte dann aus 13 Hyperfeinstruktur (Hfs)-Komponenten bestehen, von denen in der bereits zitierten Arbeit⁴ 11 Komponenten aufgezählt werden konnten.

Wir haben nun die Protonen-Hfs im Elektronenresonanz-Signal der beiden Verbindungen

⁴ R. D. FELTHAM, P. SOGO u. M. CALVIN, J. Chem. Phys. **26**, 1354 [1957].

⁵ G. A. RASUWAJEV u. Mitarb., Dokl. Akad. Nauk SSSR **113**, 1293 [1957].