

Dilatometrische Studien am System $\text{NH}_4\text{Br}-\text{TlBr}$; ein Beitrag zum Problem der mit Tl aktivierten Alkalihalogenidleuchtstoffe

Von PETER BRAUER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. **13 a**, 405—409 [1958]; eingegangen am 17. März 1958)

Das System $\text{NH}_4\text{Br}-\text{TlBr}$ wird dilatometrisch untersucht in Hinblick auf die Frage, wie das im CsCl-Typ kristallisierende TlBr die Umwandlung des bei tieferen Temperaturen im nämlichen Typ, bei höheren aber im NaCl-Typ kristallisierenden NH_4Br beeinflusst. Es ergibt sich, daß NH_4Br und TlBr bei niedrigen Temperaturen Mischkristalle im CsCl-Gitter bilden (vorläufig bis 50% TlBr untersucht). Bei Temperaturerhöhung schlägt der Gittertyp in den NaCl-Typ um; die Temperatur, bei der das geschieht, ist um so höher, je größer der Anteil an TlBr ist. Einsetzende Sublimation begrenzt die anwendbare Temperatur und damit den TlBr-Anteil in Mischkristallen, die bei 1 Atm. noch zur Gitteränderung veranlaßt werden können. Aus der Gitterumwandlung des Mischkristalls wird geschlossen, daß in Alkalihalogenid-Thalliumphosphoren die Umgebung des aktivierenden Tl^+ die gleiche ist wie die des Gitterkations, das durch das Tl^+ ersetzt ist.

Alkalihalogenide, die mit Tl aktiviert sind, gehören zu den bestuntersuchten Leuchtstoffen. Allerdings ist in letzter Zeit durch die Kritik von KNOX und DEXTER¹ sowie PATTERSON und KLICK² an der Theorie des $\text{KCl} \cdot \text{Tl}$ von WILLIAMS und JOHNSON³, deren Resultate teilweise schon in die Lehrbücher eingegangen sind⁴, die Diskussion wieder in Gang gekommen. Unter anderem wird sogar in Zweifel gezogen², ob das Phosphoreszenzzentrum wirklich (oder wirklich nur) ein Tl^+ ist, das ein Gitterkation ersetzt, und ob es nicht noch andere Zentren, z. B. Tl-Mehrfachzentren, gibt. Im Falle der indes sicher auch vorhandenen einfachen Tl^+ -Zentren wird meist angenommen, daß — bis auf eine zentralsymmetrische Aufweitung oder Kontraktion des umgebenden Gitterbereichs — die Umgebung des Tl^+ der des Gitterkations, das es ersetzt, gleicht, daß also z. B. in KCl das Tl^+ von 6 Cl⁻-Ionen umgeben ist. Dies erscheint aber nicht selbstverständlich, da TlCl im CsCl-Typ kristallisiert, dort also das Tl^+ von 8 Cl⁻-Ionen umgeben ist. Mit anderen Worten, man nimmt an, daß für den Bau des Tl^+ -Zentrums das Wirtsgitter in erster Linie bestimmend ist und nicht das Tl^+ . Dafür aber, daß auch das aktivierende Fremdion den Bau des Zentrums entscheidend bestimmen kann, gibt es gerade bei den Alkalihalogenidphosphoren Hinweise: So deutet FORRO⁵ eine zwischen 140° und 150°C eintretende Änderung des Absorptionsspektrums des $\text{KJ} \cdot \text{Ag}$ durch die bei der gleichen Temperatur eintretenden Änderung des AgJ-Gitters,

und SCHLEDE⁶ beobachtete an Alkalihalogenid-Antimonphosphoren nicht nur, daß der Aktivator offenbar sein „eigenes“ Halogen „mitbringt“, sondern der Autor deutet auch die Leuchtfähigkeit von Ammonchlorid-Antimonphosphoren bei Zimmertemperatur mit Hilfe von röntgenographisch nicht nachweisbaren Gitterzellen in der Umgebung des Aktivators, die auch bei Zimmertemperatur NaCl-Struktur haben, während die überwiegende Menge der Wirtssubstanz die ihm bei dieser Temperatur zukommende CsCl-Struktur hat.

Dies schien uns Grund genug, die Frage nach der Struktur des Tl-Zentrums in Alkalihalogeniden erneut aufzuwerfen, um so mehr, als in des Verfassers eigenen Arbeiten⁷ zum Problem der Aufnahmewilligkeit von Alkalihalogeniden für Tl auch vorausgesetzt worden war, daß das Tl^+ von 6 und nicht von 8 Halogenionen umgeben sei.

Zu den typischen Alkalihalogenid-Thallium-Phosphoren gehören nun auch die Ammoniumhalogenidphosphore⁸. Ammoniumhalogenide ändern aber in experimentell relativ bequem zugänglichem Bereich ihr Gitter: bei tieferen Temperaturen haben sie CsCl-Gitter, bei höheren NaCl-Gitter. Wir stellten uns also die Frage: was macht ein Ammonhalogenid-Thallium-Phosphor bei variierter Temperatur? Nach dem eingangs Gesagten schien uns am wichtigsten die Beantwortung der Teilfrage: Wie beeinflusst im Gitter anwesendes Tl^+ , das ja CsCl-Struktur bevorzugt, die Gitteränderung des ganzen Kristalls?

¹ R. S. KNOX u. D. L. DEXTER, Phys. Rev. **104**, 1245 [1956].

² D. A. PATTERSON u. CL. KLICK, Phys. Rev. **105**, 401 [1957].

³ Siehe z. B. F. E. WILLIAMS, Brit. J. Appl. Phys. Suppl. Nr. 4, 97 [1954].

⁴ Siehe z. B. CH. KITTEL, An Introduction to Solid States Physics, New York 1956.

⁵ M. FORRO, Z. Phys. **58**, 613 [1930].

⁶ A. SCHLEDE in R. TOMASCHKE, Leuchten und Struktur fester Stoffe, Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München 1942, S. 59.

⁷ Siehe z. B. P. BRAUER, Z. Naturforschg. **7 a**, 372 [1952].

⁸ R. H. BUTLER, J. Electrochem. Soc. **103**, 508 [1956].



Ob und unter welchen Bedingungen Ammonium- und Thalliumhalogenide Mischkristalle bilden, war – wenigstens dem Verfasser – nicht bekannt. Der hier traditionellen Untersuchungsmethodik der RÖNTGEN-Strukturanalyse konnte er sich nicht bedienen, da ihm eine *heizbare* DEBYE-SCHERRER-Kamera nicht zur Verfügung stand. Doch ist die Änderung der Gitterstruktur mit einer Volumenänderung verbunden, deren Messung zu Resultaten führte, über die im folgenden für das Beispiel $\text{NH}_4\text{Br} - \text{TlBr}$ berichtet wird.

1. Apparaturen und Präparate

Die äußerst einfache Apparatur bestand im Prinzip aus einem einseitig geschlossenen Rohr aus Geräteglas, dessen offenes Ende durch einen beweglichen Kolben in Gestalt eines Quecksilbertropfens versperrt war. Das verschlossene Ende wurde mit etwa 2 cm^3 (Schüttvolumen) der zu untersuchenden gepulverten Substanz gefüllt. Dieser Teil des Rohres konnte, eingetaucht in ein Bad aus Woodschem Metall, geheizt werden. Im entgegengesetzten „kalten“ Rohrteil, einer horizontalen Glaskapillare, bewegte sich der Quecksilbertropfen, dessen Stellungen auf einem untergelegten Papierstreifen vermerkt wurden. Diese auf Zimmertemperatur befindliche Meßkapillare und das erwähnte heizbare Gefäß waren durch eine sehr enge kurze Kapillare verbunden, die am kalten Ende durch Wasser gekühlt wurde, so daß längs dieser Verbindungskapillare mit vernachlässigbar kleinem Volumen die Temperatur definiert abfiel. Es erwies sich als notwendig, ein inertes Füllgas (Argon) zu verwenden, mit dem auch das mit Präparat beschickte Rohr nach Auspumpen und Ausheizen wiederholt gespült worden war.

Die Präparate wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen eingewogener Mengen von NH_4Br und TlBr bei etwa 600°C in Ampullen aus dickwandigem Supremaxglas, die ausgepumpt und bis zur beginnenden Sublimation des Inhalts erhitzt worden waren, ehe sie abgeschmolzen wurden. Die Schmelzflüsse wurden nach Zerstörung der erkalteten Ampulle in der Reibschale zerkleinert. Alle Präparate lumineszierten bei Erregung mit ultraviolettem Licht (Quecksilber-Niederdrucklampe mit UG 5-Filter von Schott), und zwar war das Verhältnis der Intensität der grüngelben Bande zur Intensität der blauvioletten um so größer, je größer der Gehalt an TlBr war.

2. Methodisches

Bei einer Messung wurde das zur Verfügung stehende Temperaturintervall (75°C bis 280°C ; Begrenzung nach unten durch Erstarren des Woodschen Metalls, Begrenzung nach oben durch störende Sublimation des Präparates) auf- und abwärts langsam, d. h. in insgesamt etwa 5 Stunden durchlaufen. Die

dabei sich ergebenden Stellungen des Quecksilbertropfens, die dem Volumen des Rohrrinneren proportional sind, wurden in Abb. 1 für mehrere Präparate über der Temperatur aufgetragen. Kreise als Meßpunkte kennzeichnen den zu steigender Temperatur gehörigen Kurvenast, Kreuze den zu fallender Temperatur gehörigen.

Die Kurven lassen sich wie folgt deuten. Es bezeichne der Index 1 die Zimmertemperatur und 2 die Temperatur, die den Meßpunkt bestimmt. Es sei ferner V_{P1} das Volumen des Präparates bei Zimmertemperatur, V_{A1} das Volumen derjenigen Füllgas-(Argon-)Menge bei Zimmertemperatur, die sich außer dem Präparat im heizbaren Teil der Apparatur befindet. Weiter sei α_g der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases und α_{Pu} bzw. α_{Po} der kubische Ausdehnungskoeffizient des Präparates bei Temperaturen unterhalb bzw. oberhalb der Phasenänderung. Bezeichnet schließlich ΔF die Volumänderung des Präparates infolge Gitteränderung (Phasenänderung), so gilt, wie eine elementare Betrachtung zeigt, für die durch den Quecksilbertropfen angezeigte Volumenvergrößerung bei T_2 gegenüber dem Volumen bei T_1

$$\Delta V_u = V_{A1} \left(1 - [1 + \alpha_g(T_2 - T_1)] \frac{T_1}{T_2} \right) + V_{P1}(\alpha_{Pu} - \alpha_g)(T_2 - T_1) \frac{T_1}{T_2}, \quad (1)$$

solange noch keine Phasenänderung eingetreten ist, und

$$\Delta V_o = V_{A1} \left(1 - [1 + \alpha_g(T_2 - T_1)] \frac{T_1}{T_2} \right) + V_{P1}(\alpha_{Po} - \alpha_g)(T_2 - T_1) \frac{T_1}{T_2} + \Delta F \alpha_{Po}(T_2 - T_1) \frac{T_1}{T_2} + \Delta F \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

dann, wenn eine mit der Volumenvergrößerung ΔF verknüpfte Phasenänderung eingetreten war. (1) und (2) beschreiben je einen Kurvenast $\Delta V = \Delta V(T_2)$. Die unbekannten Konstanten, V_{A1} , V_{P1} , wurden wie folgt bestimmt: Zur Bestimmung von V_{P1} , dem Volumen des Präparates, wurde die Dichte für das Tl-freie Präparat pyknometrisch nach zwei Methoden (Edelgaspyknometer und Flüssigkeitspyknometer) gemessen; sie ergab sich mit $2,44 \pm 0,015$ kleiner als die röntgenographische Dichte $2,548^9$; die pro-

⁹ Die der Literatur zu entnehmenden Dichten schwanken außerordentlich stark und sind z. Tl. erheblich kleiner als die röntgenographische Dichte (siehe Gmelins Handbuch, 8. Aufl., 23, 206, 207).

zentuale Abweichung konnte, ohne, wie sich später zeigen wird, in Widerspruch mit der Erfahrung zu geraten, auch für die Ti -haltigen Präparate als gültig angesehen werden, deren röntgenographische Dichte aus den Gitterkonstanten der Partner unter Zugrundelegung des VEGARDSchen Gesetzes berechnet wurden. V_{A1} , das vom Füllgas im „heißen“ Teil des Rohres eingenommene Volumen bei Zimmertemperatur, wurde durch eine vollständige Messung analog Abb. 1 bestimmt, bei der als Präparat mit dem Volumen V_{P1} Quarzglasgrieß verwendet wurde,

dessen sehr kleiner Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{\text{Pu}} = 0,135 \cdot 10^{-5} \text{ Grad}^{-1}$ bekannt ist; mit Hilfe von (1) kann dann V_{A1} bestimmt werden. V_{A1} ergab sich für alle Temperaturen des Meßintervalls mit befriedigender Konstanz. Damit wird aber zugleich die Gültigkeit von (1) und (2) gestützt. Die jetzt noch unbekannten Ausdehnungskoeffizienten α_{Pu} und α_{Po} des Präparates, sowie der Volumensprung ΔF wurden durch Anpassen von (1) und (2) an die Messungen bestimmt, wobei zu bemerken ist, daß ΔF von großem Einfluß auf ΔV_0 ist (also relativ genau bestimmbar ist), wohingegen der Einfluß von α_{Po} und α_{Pu} nur korrigierenden Charakter hat (α_{Po} und α_{Pu} also nur ungenau bestimmbar sind).

3. Ergebnisse

Mit den Werten $V_{\text{P1}} = 520 \text{ mm}$, $V_{\text{A1}} = 529,5 \text{ mm}$, $\alpha_{\text{g}} = 0,144 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{Pu}} = 2,85 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{Po}} = 2,23 \cdot 10^{-4} \text{ Grad}^{-1}$ und $\Delta F = 104 \text{ mm}$, wobei die Volumina V_{P1} , V_{A1} und ΔF in „mm Tropfenweg“ angegeben sind – es entspricht $1 \text{ cm}^3 \rightarrow 542,6 \text{ mm Tropfenweg}$ –, ergeben sich die in den Abb. 1 eingezeichneten Kurven aus (1) und (2). Es ist zu betonen, daß die Kurven in jedem der fünf Teile der Abb. 1 die gleichen sind (bis auf eine belanglose additive Konstante, die der zufälligen Anfangsstellung des Quecksilbertropfens entspricht).

4. Diskussion

Das Verhalten der Präparate läßt sich nach Abb. 1 folgendermaßen beschreiben. Von niedriger Temperatur ausgehend liegen beim Erwärmen die Meßpunkte (Kreise) zunächst auf dem unteren nach (1) berechneten Kurvenast. Das bedeutet: das Präparat erleidet eine kleine thermische Ausdehnung mit dem Ausdehnungskoeffizienten α_{Pu} . (Die der starken Neigung der Kurve entsprechende starke Volumenänderung beruht auf der Ausdehnung des Füllgases, d. h. sie ist ganz überwiegend durch den ersten der beiden Summanden in (1) gegeben.) Dann biegt der Zug der Meßpunkte mehr oder weniger scharf nach oben ab: das Präparat nimmt relativ rasch an Volumen zu; sobald aber der obere Ast (2) erreicht ist, folgen die Meßpunkte diesem. (Die Abweichung bei höchsten Temperaturen beruht auf der beginnenden Sublimation, Quarzglas als „Präparat“ zeigt diese Abweichung nicht, wohl aber Hg .) Der Übergang vom unteren zum oberen Kurvenast ist eine Folge der Gitter- (und Phasen-)änderung; der anschließende

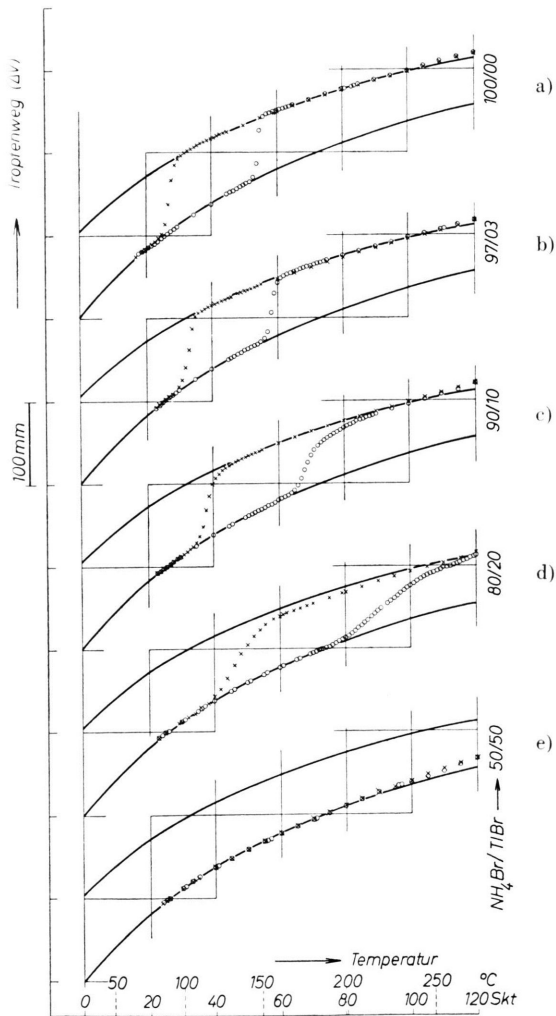


Abb. 1. Volumenänderung von kristallinen $\text{NH}_4\text{Br}-\text{TiBr}$ -Präparaten in Abhängigkeit der Temperatur. Aufgetragen ist das Volumen von $0,958 \text{ cm}^3$ Präparat + $0,976 \text{ cm}^3$ A über der Temperatur; bei den Volumenangaben entsprechen 1 cm^3 und $542,6 \text{ mm Tropfenweg}$ einander. Die ausgezogenen Kurven sind nach (1) bzw. (2) berechnet (s. Abschnitt 2), die eingetragenen Punkte sind gemessen, die Kreise bei steigender, die Kreuze bei fallender Temperatur.

Verlauf längs des oberen Astes bedeutet wieder eine normale thermische Ausdehnung, jetzt aber der Hochtemperaturphase. Für abnehmende Temperaturen (Meßpunkte: Kreuze) gilt das entsprechende. Die Übergangstemperaturen sind verschieden; es gibt Überschreitungserscheinungen, und zwar in beiden Richtungen, wie man aus dem Verhalten des reinen NH_4Br sieht, bei dem die Gleichgewichtstemperatur beider Phasen mit $137,8^\circ\text{C}$ bekannt ist. Alle Präparate, die den oberen Ast erreichen, das sind solche bis etwa 10% TlBr , tangieren ihn und überschreiten ihn nicht. Diese Präparate haben also bei der Gitteränderung die gleiche Volumenänderung ΔF bezogen auf die gleiche Anzahl Mole. Das heißt aber: offenbar liegen sowohl unterhalb als auch oberhalb des Übergangsgebietes einheitliche Mischkristalle vor, deren Gitter sich im Übergangsgebiet vom CsCl -Typ zum NaCl -Typ ändert, in Analogie zum bekannten Verhalten des reinen NH_4Br *.

Einleitend war gefragt worden, ob das Tl^+ , dem die Umgebung durch 8Br^- natürlich ist, die Gitteränderung mitmacht. Würde das anwesende TlBr die Gitteränderung nicht mitmachen, so würden die Meßpunkte den oberen Kurvenast nicht erreichen. Wie weit dann der Volumsprung hinter dem Ordinatenabstand der beiden berechneten Kurvenäste zurückbleiben müßte, zeigt die Diskussion zweier möglicher Extremfälle, die sich durch die Annahme unterscheiden, wie sich die Tl^+ auf den Kationenplätzen verteilen. Es werde dabei immer die gleiche Gesamt-molzahl betrachtet. 1. Fall: Die Tl^+ sind einander alle benachbart (d. h. es bilden sich keine Mischkristalle). Dann würde nur das anwesende NH_4Br den Volumensprung machen, und zwar bei der für reines NH_4Br charakteristischen Temperatur. Bei einer Mischung $\text{NH}_4\text{Br}/\text{TlBr}$ im Molverhältnis $\frac{90}{10}$ würde der Volumensprung nur $\frac{9}{10} \Delta F$ des am NH_4Br gemessenen ΔF betragen. 2. Fall: Die Tl^+ seien gleichmäßig über den Mischkristall verteilt. Würden dann die Tl^+ die Anordnung wenigstens ihrer nächsten Nachbarn, der 8Br^- , beibehalten, so hieße das, daß $\frac{10}{90} \cdot 8 = \frac{8}{9}$ aller Br^- und damit $\frac{8}{9}$ des ganzen Mischkristalls keine Gitteränderung erleiden dürfte und bestenfalls ein Volumsprung von $\frac{1}{9} \Delta F$ zu beobachten wäre. Bei statistischer Verteilung der Tl^+ würde der Volumsprung etwas größer sein.

* Dieser Schluß ist durch Röntgen-Pulver-Aufnahmen, die der Verfasser der Freundlichkeit seines Bruders G. BRAUER und seiner Mitarbeiter H. MÜLLER und U. SPORKERT verdankt, inzwischen bestätigt worden. Es wird an anderer Stelle darüber berichtet werden.

Die Messungen zeigen aber nun, daß der Volumsprung dem vollen Wert ΔF entspricht. Also bilden sich $\text{NH}_4\text{Br}-\text{TlBr}$ -Mischkristalle, die eine vollständige Gitteränderung erleiden. Allerdings zeigen die Messungen auch, daß das Tl die Gitteränderung zu verhindern trachtet: je mehr Tl^+ anwesend ist, um so höhere Temperatur ist zur Änderung erforderlich; schließlich, ab Molverhältnis $\text{NH}_4\text{Br}/\text{TlBr} \approx 80/20$, kann die Temperatur wegen störend werdender Sublimation nicht genügend gesteigert werden, die Gitterumwandlung bleibt unvollständig (Abb. 1 d) und wird endlich bei noch höherem Tl -Gehalt fast gar nicht mehr erkennbar (Abb. 1 e).

Das Verhältnis der spezifischen Volumina der beiden Phasen beträgt für die Mischkristalle einschließlich des reinen NH_4Br nach dem Gesagten $\frac{520 + 104}{520} = 1,20$ mit einer geschätzten Unsicherheit von höchstens $\pm 5\%$. Aus den röntgenographisch ermittelten Dichten⁹ von NH_4Br würde sich für dieses ergeben $\frac{2,548}{1,972} = 1,29$. BRIDGMAN¹⁰ fand – gleichfalls für NH_4Br – eine mit der Phasenumwandlung verbundene Volumenänderung von $64,7\text{ cm}^3/\text{kg}$; für das Volumverhältnis $\frac{1000/d + 64,7}{1000/d}$ ergibt sich 1,15 für Dichte $d = 2,44$ bzw. 1,16 für $d = 2,548$. Unter der Annahme, daß in beiden Phasen die Ionenradien die gleichen und die Ionen starr seien, würde sich ergeben $2/(4/3)^{3/2} = 1,30$. Der von uns gefundene Wert liegt somit zwischen dem BRIDGMANSchen und dem röntgenographischen bzw. nach dem primitiven Modell berechneten.

Wir glauben hiermit gezeigt zu haben, daß im System $\text{NH}_4\text{Br}-\text{TlBr}$ bis zu ziemlich hohen Tl -Konzentrationen hinauf die Umgebung des Tl^+ durch das Wirtsgitter – entsprechende Temperaturen vorausgesetzt – bestimmt wird. Bei niedrigen Tl -Konzentrationen, wie sie in Leuchtstoffen eine Rolle spielen, entsprechen die äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur) praktisch denen des reinen Grundmaterials.

Es scheint berechtigt, dieses Resultat auf die eigentlichen Alkalihalogenidphosphore mit Tl zu verallgemeinern. Die energetische Begünstigung eines bestimmenden Gittertyps eines Alkalihalogenids ist viel größer als bei den Ammonhalogeniden, wie sich aus den durch BRIDGMAN¹¹ erst bei sehr hohen

¹⁰ Intern. Crit. Tabl. IV, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1928, S. 12.

¹¹ P.W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. 76, 1 [1945].

Drucken beobachteten Gitteränderungen schließen läßt. Wenn also die energetisch geringe Neigung des NH_4Br , einen Gittertyp zu bevorzugen, durch Tl nur relativ wenig gestört wird, ist nicht zu erwarten, daß die entschiedene Begünstigung eines Gittertyps seitens der Alkalihalogenide merklich gestört wird. Wir schließen also: *In den Alkalihalogeniden, die mit Tl^+ aktiviert sind, bestimmt das Wirtsgitter in erster Linie die Umgebung des Aktivatorions.*

Die Abb. 1 zeigt auch, daß die zur Gitteränderung nötige Aktivierungsenergie um so mehr streut, je mehr Tl anwesend ist; denn der Übergang von Kurve ΔV_{II} zur Kurve ΔV_{O} erfolgt bei wachsendem Tl-Gehalt immer langsamer.

Es wird interessant sein, die Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften der Präparate in beiden Phasen zu untersuchen. Wegen der beobachteten Überschreitungerscheinungen ist es möglich, beide Phasen bei der gleichen Temperatur zu betrachten.

Der Verfasser möchte allen danken, die die Arbeit ermöglichten und unterstützten. Die Institutsmittel wurden ihm durch die Herren W. GENTNER und TH. SCHMIDT zur Verfügung gestellt, weitere Mittel durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft. Sein Bruder G. BRAUER half mit Mitteln seines Instituts und förderte die Arbeit wesentlich durch Diskussionen.

Vergleichende Betrachtungen über den Öffnungsfehler symmetrischer und asymmetrischer Elektronen-Einzellinsen auf Grund von Vermessungen der Austrittsstrahl tangentialen*

VON KARL-JOSEPH HANSZEN **

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
(Z. Naturforschg. 13 a, 409—414 [1958]; eingegangen am 21. März 1958)

Die Längsabweichung der untersuchten asymmetrischen Linsen ist bei großen Objektentfernungen größer oder kleiner als die der zugehörigen symmetrischen Linsen mit dem gleichen teleskopischen Arbeitspunkt, je nachdem ob die Linsenseite, zu der der Schwerpunkt des asymmetrischen Abbildungsfeldes verschoben ist, objektseitig oder bildseitig liegt. Unter den gleichen Einstrahlungsbedingungen muß die Neigung des Austrittsstrahls gegen die Achse bei symmetrischen Linsen kleiner als bei den entsprechenden asymmetrischen Linsen sein. Bei kleinen Eintrittswinkeln besitzen die Austrittsstrahlen der asymmetrischen Linsen in beiden Durchstrahlungsrichtungen die gleiche Neigung gegen die Achse, bei größeren Eintrittswinkeln liegen die auftretenden Neigungsunterschiede gegensinnig wie die Unterschiede zwischen den Längsabweichungen.

In zwei früheren Arbeiten¹ wurden systematische Unterschiede zwischen den paraxialen Daten von asymmetrischen und symmetrischen Einzellinsen festgestellt. In den folgenden Ausführungen soll über ähnliche systematische Abweichungen des Strahlverlaufs im außeraxialen Gebiet dieser Linsen berichtet werden. Bekanntlich sind die paraxialen Abbildungseigenschaften der Einzellinsen bei feldfreiem Objekt- und Bildraum für jede Objektentfernung durch die Lage der beiden Hauptebenen H_{a} und H_{b} , und die Brennweite f (die durch die Tangenten an die Aus-

gangsstrahlen je eines von beiden Seiten der Linse einfallenden achsenparallelen Eingangsstrahls festgelegt werden können²) an Hand der Linsengleichung errechenbar. Das gilt außerhalb des paraxialen Gebietes nicht mehr. Hier kann man zwar im gleichen Sinne Hauptebenen und Brennweiten als Funktionen vom Achsenabstand r („Einfallshöhe“) des einfallenden Parallelstrahls einführen³, es ist aber nicht möglich, mit ihrer Hilfe allein den Strahlverlauf für jede beliebige Objektlage zu ermitteln⁴. Aus diesem Grunde soll in dieser Darstellung auf

* Erweiterte Fassung des Vortrags vom 23. 9. 1957 auf der Tagung der Deutschen Elektronenmikroskopischen Gesellschaft in Darmstadt; vgl. auch Phys. Verh. 8, 220 [1957].

** Braunschweig, Bundesallee 100.

¹ C. W. F. EVERITT u. K.-J. HANSZEN, Optik 13, 385 [1956]; K.-J. HANSZEN, Optik 15 [1958], im Druck.

² Vgl. z. B. W. GLÄSER, Grundlagen der Elektronenoptik, Springer-Verlag, Wien 1952, S. 147 ff.

³ so z. B. bei F. HEISE, Optik 5, 479 [1949].

⁴ Zu einem solchen Vorgehen müßte man entweder die Hauptebenenlagen oder die Brennweiten als Funktionen des Objekttorts ansehen, wie in Übereinstimmung mit der SEIDELschen Bildfehlertheorie nachgewiesen werden kann. Herrn TIENARI, Austauschstudent von der Universität Helsinki, danke ich für die entsprechenden Rechnungen.