

Abb. 3. Differentieller Streuquerschnitt, in verschiedenen Höhen über dem Streuzentrum gemessen. \times in der Ebene des Streuzentrums, \triangle 10 mm über dieser Ebene, \circ 20 mm über dieser Ebene. Die eingezeichnete Kurve entspricht Kurve 2 aus Abb. 2.

Der Gesamtwirkungsquerschnitt des Stoßprozesses zwischen Kaliumatomen und Chlormolekülen

Von H. GIENAPP

Forschungsinstitut für Physik der Strahlantriebe e. V., Stuttgart—Flughafen

(Z. Naturforschg. 14 a, 1084—1085 [1959]; eingeg. am 17. Oktober 1959)

Seit den Untersuchungen von POLANYI an Niederdruckflammen¹ ist bekannt, daß Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen in Gasen wesentlich größer sein können, als sich aus der Stoßzahl bei Einsetzen der gaskinetischen Wirkungsradien errechnen läßt. Diese Beobachtung ist außer in der chemischen Kinetik beispielsweise auch im Zusammenhang mit Fragen der Transporterscheinungen in reagierenden Gasgemischen wichtig. Es wurden daher zu ihrer weiteren Klärung Versuche durchgeführt, die Wirkungsquerschnitte von Stoßprozessen chemisch reaktionsfähiger Partikel direkt zu messen. Von den bekannten experimentellen Methoden erschien die Methode der gekreuzten Molekularstrahlen besonders zur Lösung dieser Aufgaben geeignet.

Beim Fehlen von Mehrfachstreuung ergibt sich die Intensität I eines Partikelstrahles nach Durchlaufen einer Schicht der endlichen Dicke s zu $I = I_0 \cdot e^{-s/\Lambda}$; I_0 = Intensität vor dem Durchlaufen der Schicht, Λ = mittlere freie Weglänge in der Schicht.

Aus der mittleren freien Weglänge ergibt sich der Gesamtwirkungsquerschnitt Q des Stoßprozesses zu²

$$Q = \frac{2 \sqrt{\pi} I(\alpha)}{\Lambda n}$$

¹ M. POLANYI, Atomic Reactions, London 1932.

² S. ROSIN u. I. RABI, Phys. Rev. 48, 373 [1935].

für ist die Bewegung der Sekundärstrahlteilchen. Beim Stoß übertragen sie auf die Primärstrahlteilchen einen Impuls in Richtung des Sekundärstrahls („Pumpwirkung“ des Sekundärstrahls), der um so größer ist, je kleiner der Stoßparameter (entsprechend je größer der Ablenkwinkel) ist.

Dies läßt sich experimentell prüfen, wenn man die Intensitätsverteilung in verschiedenen Höhen über dem Streuzentrum mißt. Abb. 3 zeigt, wie mit wachsender Höhe über dem Streuzentrum die Intensität bei großen Winkeln zunimmt, während sie bei kleinen Winkeln abnimmt. Man erkennt deutlich, wie mit größer werdendem Ablenkwinkel die abgelenkten Teilchen aus der Ebene des Streuzentrums herausgehoben werden.

Einzelheiten über die durchgeführten Versuche, die Apparatur und eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse werden in Kürze an einer anderen Stelle veröffentlicht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Gewährung von sachlichen Mitteln und eines Forschungsstipendiums an den einen (H. P.) von uns.

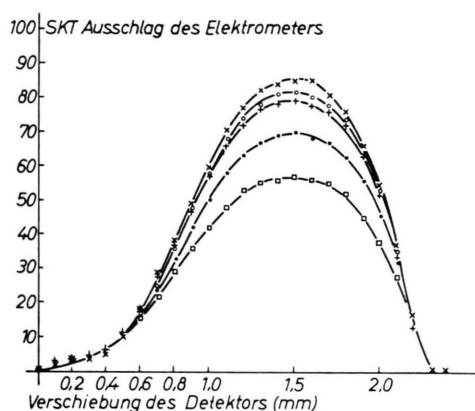


Abb. 1. Intensitätsverteilung im Querschnitt des breiten Kaliumatomstrahles bei verschiedenen Chlorofentemperaturen.

n = Anzahl der Sekundärteilchen im Streuzentrum pro cm^3 , $I(\alpha)$ = tabellierte Funktion der Massen der Stoßpartner (M_1 bzw. M_2) und der Temperaturen der Öfen (T_1 bzw. T_2),

$$\alpha = \frac{T_2 M_1}{T_1 M_2}$$

Die Abb. 1 und 2 zeigen Meßergebnisse über die Schwächung eines Kaliumatomstrahles nach Kreuzung mit einem Chlormolekularstrahl, die erhalten worden sind, indem der Detektor zur Messung der Intensität des Kaliumatomstrahles³ mit Hilfe einer Mikrometerschraube hinter dem Streuzentrum quer durch den Strahl bewegt worden ist. Die einzelnen Kurven jeder

³ In einer späteren Arbeit soll auch eine nähere Beschreibung der Versuchsanordnung gegeben werden.



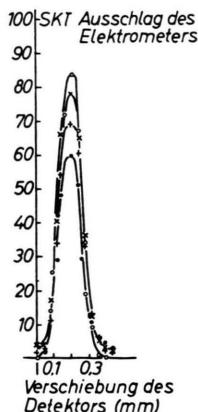


Abb. 2. Intensitätsverteilung im Querschnitt des schlanken Kaliumatomstrahles bei verschiedenen Chlorofentemperaturen.

Abbildung beziehen sich auf verschieden große Chlorstrahlintensitäten. Abb. 1 stellt Messungen an einem breiten, Abb. 2 solche an einem schlanken Strahl dar. Mit der Strahl- und Detektorbreite ist das Winkelauflösungsvermögen der Versuchsanordnung jeweils so gewählt worden, daß im Falle von Abb. 1 als Ergebnis der gaskinetische Stoßradius, im Falle von Abb. 2 sein quantenmechanischer Grenzwert zu erwarten gewesen wäre. Das Ergebnis der Auswertung des Versuches 1 (Abb. 1) ist 14,9 Å, das des Versuches 2 13,7 Å (gemittelt aus 3 Versuchsreihen mit den Ergebnissen 12,1; 14,5 und 14,5 Å). Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Ionenradien des Kaliums bzw. Chlors 1,33 Å bzw. 1,81 Å betragen.

Die gemessenen Werte liegen also in der Nähe der quantenmechanischen Streuradien (etwa 20 Å), wie sie mit Molekularstrahlapparaturen hohen Winkelauflösungsvermögens (schlanker Strahl, kleiner Detektor)

ermittelt werden können, wo also selbst sehr kleine Ablenkungen der Teilchen noch als Stöße gezählt werden. Das ist zwar im Fall der Abb. 2 zu erwarten gewesen, aber nicht bei den Messungen von Abb. 1. Es ist damit also festgestellt, daß beim Stoßprozeß zwischen Kaliumatomen und Chlormolekülen schon in relativ großer Entfernung Wechselwirkungen stattfinden, die zu größeren Winkelablenkungen der Teilchen führen, als es VAN-DER-WAALSSCHE Kräfte tun.

Die bimolekulare Austauschreaktion $K + Cl_2 \rightarrow KCl + Cl$ hat bekanntlich eine verschwindende Aktivierungsenergie. Deshalb ist es naheliegend, den geschilderten experimentellen Befund damit zu deuten, daß zwischen den Stoßpartnern die obige chemische Reaktion stattfindet.

Dieser Schluß wird durch Rechnungen von MAGEE⁴ erhärtet, der 25,3 Å angegeben hat als denjenigen Kernabstand im Kaliumchlorid-Molekül, in dem sich die energetisch tiefsten hetero- und homöopolaren Potentialkurven schneiden. TAYLOR und DATZ⁵ haben als Gesamtwirkungsquerschnitt des Stoßprozesses zwischen Kaliumatomen und Chlormolekülen bei kleinem Auflösungsvermögen 16,4 Å gefunden. Die Reaktion $K + HBr \rightarrow KBr + H$ ist jedoch mit einer relativ großen Aktivierungsenergie verbunden (3,4 kcal), so daß hier ein großer Teil der Stöße nicht zu chemischen Reaktionen führen kann.

Die experimentellen Untersuchungen werden fortgesetzt, ein ausführlicher Bericht ist vorgesehen.

Der Verfasser möchte Frau Dr. SÄNGER-BREDT für die Themenstellung und Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der zu ihrer Durchführung notwendigen Mittel danken.

⁴ J. L. MAGEE, J. Chem. Phys. **8**, 687 [1940].

⁵ E. H. TAYLOR u. SH. DATZ, J. Chem. Phys. **23**, 1711 [1955].

Lichtstreuung an sphärischen Metallpartikeln

Von R.-H. GIESE

Astronomisches Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforsch. **14 a**, 1085—1088 [1959]; eingeg. am 11. November 1959)

1. Rechnung

Auf eine homogene Metallkugel vom Radius r falle unpolarisiertes Licht der Wellenlänge λ mit einer Intensität $I_0 = 1$. Dann ist die Intensität des unter dem Winkel ϑ gegen die Richtung des einfallenden Strahles gestreuten Lichtes in der zur Visionsebene elektrisch senkrechten bzw. parallelen Polarisationsrichtung

$$I_1 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 \quad \text{bzw.} \quad I_2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2.$$

Die Intensitätsfunktionen i_1 und i_2 lassen sich nach der MIESCHEN Theorie¹ berechnen.

$$i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \tau_n + P_n \pi_n) \right|^2, \\ i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \tau_n - P_n \pi_n) \right|^2. \quad (1)$$

Dabei sind A_n und P_n die MIE-Koeffizienten, die sich aus den RICCATI-BESSEL-Funktionen

$$S_n(x) = \left(\frac{\pi x}{2} \right)^{1/2} J_{n+1/2}$$

und

$$C_n(x) = (-1)^n \left(\frac{\pi x}{2} \right)^{1/2} J_{-n-1/2}$$

für den die Teilchengröße repräsentierenden Parameter $\alpha = 2\pi r/\lambda$ und die Größe $\beta = m\alpha$ als Argument gewin-

¹ H. C. VAN DE HULST, Light Scattering by Small Particles, Wiley & Sons, New York; Chapman & Hall, London 1957.