

die Meßergebnisse der Arbeit I zeigen, qualitativ richtig zu beschreiben. Das Modell beruht darauf, daß bei Pendelbahnen der Ionen im Wechselfeld der Elektrodenanordnung radiale Beschleunigungskomponenten auftreten. Dieser Beschleunigungsprozeß wird nahegelegt durch folgende Gründe:

1. Es werden im Hochfrequenzfunken positive und negative Ionen in ähnlicher Weise beschleunigt.

2. Im Gleichstrom-Abreißfunken<sup>5</sup> im Vakuum sind hochenergetische Ionen trotz höherer Gesamtströme noch nicht beobachtet worden.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. HINTENBERGER, Herrn Dr. E. TRÜBENBACHER und Herrn Dipl.-Phys. K. D. SCHUY für viele wertvolle Diskussionen.

<sup>5</sup> K. D. SCHUY u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **18a**, 95 [1963].

## NOTIZEN

### Zur Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors

Von L. WALDMANN

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. **18a**, 417 [1963]; eingegangen am 19. Februar 1963)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet Kotousov<sup>1</sup> über Experimente, welche eine sehr starke Abnahme der thermischen Entmischung zweier Gase mit abnehmendem Druck zeigen. Untersucht wurden die Gemische N<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>, He—A; die Entmischung nimmt ab um Faktoren 5, 15, 13, wenn der Druck von 0,2 atm auf 0,01 atm gesenkt wird. Dieser Befund wird als Abnahme des Thermodiffusionsfaktors mit abnehmendem Druck gedeutet und bemerkt, daß keine früheren Messungen in diesem Druckbereich vorliegen.

Letzteres trifft, was den Diffusionsthermoeffekt anbelangt, nicht ganz zu, und bekanntlich kann man aus den bei der Diffusion auftretenden lokalen Temperaturänderungen ebenfalls den Thermodiffusionsfaktor binärer Gemische entnehmen. In einer länger zurückliegenden Arbeit<sup>2</sup> ist die Druckabhängigkeit dieser Temperaturänderungen studiert worden, auch experimentell, u. a. an N<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>, A—CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>. Dabei zeigte sich — Abb. 6 aus<sup>2</sup> —, daß im letztgenannten Beispiel die Temperaturdifferenzen im Bereich von 30 bis 700 Torr (0,04 bis 0,9 atm) nicht nachweisbar (<1%) vom Druck abhängen, wenn man einen trivialen Konvektionseffekt eliminiert. Sicher ist somit auch der zugehörige Thermodiffusionsfaktor in diesem Druckbereich innerhalb etwa 1% druckunabhängig. Bei dem Paar N<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>, wieder Abb. 6 aus<sup>2</sup>, und ebenso bei A—CO<sub>2</sub>, Abb. 5 aus<sup>2</sup>, dagegen ändern sich die während der Diffusion auftretenden Temperaturunterschiede in dem angegebenen Bereich merklich mit dem Druck. Dies hat zwei Gründe. Zum einen gibt es bei der Vermischung mit CO<sub>2</sub> eine merkliche druckproportionale Temperaturänderung auf Grund der Abweichung vom idealen Gas-

zustand („Realitätseffekt“). Zum anderen äußert sich auch, wie BECKER<sup>3</sup> und HAASE<sup>4</sup> bemerkten, die Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors selbst. Man erhält die letztere aus den Temperaturmessungen ganz grob gesondert (nicht maskiert durch den Realitätseffekt, der sich in beiden Rohren als etwa gleichgroße Temperaturänderung äußert), wenn man direkt die volle Temperaturdifferenz zwischen oberem Rohr (N<sub>2</sub> oder A) und unterem Rohr (CO<sub>2</sub>) ins Auge faßt. Als Druckkoeffizient  $\beta$  in dem Ansatz

$$\alpha = \alpha_0 (1 + \beta p)$$

für den Thermodiffusionsfaktor entnimmt man so aus den erwähnten Figuren die Werte  $\beta \approx 0,2$  bzw.  $0,4 \text{ atm}^{-1}$  für N<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> bzw. A—CO<sub>2</sub>. Die  $\alpha$ -Werte bei 0,4 und 0,04 atm stehen demnach für N<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> etwa im Verhältnis 1,08 und für A—CO<sub>2</sub> im Verhältnis 1,16. Um die Genauigkeit zu erhöhen, hätte man den Realitätseffekt auszuschalten. Das könnte geschehen, indem man Gemische von kleinem Unterschied der Zusammensetzung ineinander diffundieren ließe.

Aus BECKERS direkten  $\alpha$ -Messungen<sup>3</sup>, die sich von 3 atm aufwärts erstrecken, kann man den Druckkoeffizienten von  $\alpha$  bei niedrigem Druck extrapoliieren. Mit  $\alpha_0 = 0,05$  bzw.  $0,014^2$  findet man  $\beta = 0,07$  bzw.  $0,2 \text{ atm}^{-1}$  für N<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> bzw. A—CO<sub>2</sub>, also erheblich weniger als aus dem Diffusionsthermoeffekt. Da bei letzterem der Realitätseffekt nicht methodisch ausgeschaltet war, sind die direkten  $\alpha$ -Messungen, obgleich extrapoliert, zweifellos verlässlicher.

Diese starke Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors der CO<sub>2</sub>-haltigen Gemische ist an sich recht bemerkenswert. Sie wird ja durch die Nichtlokalität der molekularen Zweierstöße („Verkürzung der freien Weglänge“) und durch die (lokalen) Dreierstöße bewirkt. Für das Häufigkeitsverhältnis von Dreier- zu Zweierstößen könnte man ganz grob etwa  $B/V$  erwarten ( $B$  molarer 2. Virialkoeffizient,  $V$  Molvolumen), was bei CO<sub>2</sub> für 1 atm, 0 °C von der Größenordnung  $10^{-2}$  ist. Die experimentellen Ergebnisse<sup>2, 3</sup> lehren,

<sup>1</sup> L. S. Kotousov, Zhur. Tekhn. Fiz. **32**, 224 [1962] (Soviet Phys.—Tech. Phys. **7**, 159 [1962]).

<sup>2</sup> L. WALDMANN, Z. Naturforschg. **4a**, 105 [1949].

<sup>3</sup> E. W. BECKER, Z. Naturforschg. **5a**, 457 [1950].

<sup>4</sup> R. HAASE, Z. Phys. **127**, 1 [1949].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

dass die Thermodiffusion sehr empfindlich ist für die Abweichungen von der lokalen binären BOLTZMANN-Gleichung (viel empfindlicher als etwa der Diffusionskoeffizient). BECKER<sup>3</sup> und HAASE<sup>4</sup> haben gezeigt, daß ein qualitatives Verständnis möglich ist.

Die neuen experimentellen Ergebnisse von KOTOUsov<sup>1</sup> aber würden, sofern man sie so wie der Autor interpretiert, eine noch viel stärkere Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors besagen. Aus Fig. 2 von<sup>1</sup> entnimmt man, daß die  $\alpha$ -Werte bei 0,4 und 0,04 atm für N<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> im Verhältnis 1,55 stehen, für He—A sogar im Verhältnis 2,2. Das ist im Widerspruch mit den besprochenen Ergebnissen aus<sup>2</sup> und noch mehr mit denjenigen aus<sup>3</sup>. Der Diffusionsthermoeffekt von He—A ist zwar nicht untersucht worden, es besteht aber kaum ein Zweifel, daß er innerhalb der Meßgenauigkeit ebenso druckunabhängig sein wird wie derjenige von H<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>. Dazu kommt, daß die von KOTOUsov beobachteten Entmischungen zwischen 0,04 und 0,01 atm nun noch weit stärker nicht-linear abfallen, entsprechend den eingangs erwähnten Zahlenfaktoren.

Dies läßt es ausgeschlossen erscheinen, daß bei den KOTOUsov'schen Versuchen tatsächlich die Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors gemessen wurde. Zweierlei könnte man vage vermuten: 1. Die heiße und die kalte Kammer waren durch einen mit Füllkörpern bestückten Raum verbunden; der Temperaturgradient

liegt in diesem Raum — Fig. 1 von<sup>1</sup>. Wenn dort also die freie Weglänge vergleichbar mit der Porengröße war, so mißt man gar nicht die eigentliche Thermodiffusion, die für unendlich ausgedehntes Gas gemeint ist. Im Grenzfall großer freier Weglänge (im Vergleich zum Poredurchmesser) hätte man es vielmehr mit der sog. thermischen Effusion zu tun<sup>5</sup>. Darnach gilt bei vollständiger Akkommodation für die Partialdrücke  $p_i^{(i)}$ , jeder Komponente  $i$  am Anfang und am Ende einer Kapillare mit den entsprechenden Temperaturen  $T_{a,e}$  einfach  $p_a^{(i)}/p_e^{(i)} = (T_a/T_e)^{1/2}$ . Hier findet also keine Entmischung der Komponenten statt, der zugehörige „Thermodiffusionsfaktor“ verschwindet. Allerdings ist bei dem niedrigsten von KOTOUsov benutzten Druck die freie Weglänge erst  $10^{-3}$  cm. 2. Die Gas-Analyse wurde mit einer außerhalb der Kammer gelegenen Wärmeleitung vorgenommen, während bei dem Apparat von IBBS<sup>6</sup> die eine, kleinere Kammer selbst als Wärmeleitung fungierte. Wenn man also nacheinander die beiden Kammern mit der auf konstanter Temperatur befindlichen Zelle verbindet und jeweils den stationären Zustand abwartet, so hat man in beiden Fällen in der Zelle dasselbe Gemisch. Die Verbindung darf demnach nur kurze Zeit bestehen. Darin liegt eine Gefahr der Meßmethode, auf welche der Autor allerdings selbst schon hinweist. — So ist eine Klärung wohl erst durch weitere Versuche zu erreichen.

<sup>5</sup> Siehe K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme, in MÜLLER-POUILLETS, Lehrbuch der Physik III, 2, S. 97, Verlag Vieweg, Braunschweig 1925.

<sup>6</sup> T. L. IBBS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 107, 470 [1925].

## Relaxationsschwingungen in der Emission optischer Maser mit Neodym in Calciumwolframat

Von KARL GÜRS

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München  
(Z. Naturforschg. 18 a, 418—420 [1963]; eingegangen am 2. Februar 1963)

In der Emission bestimmter optischer Kristall-Maser treten niederfrequente Oszillationen auf, wie sie z. B. von JOHNSON und NASSAU<sup>1</sup> und SOROKIN und STEVENSON<sup>2</sup> beschrieben wurden. Diese Oszillationen sind als Relaxationsschwingungen zu deuten: Der Emissionsvorgang beginnt mit kleiner Schwingungsenergie (im Maser-Resonator) und überhöhte Besetzung des angeregten Zustands. Schwingungsenergie und Emission wachsen auf Kosten der Besetzung, bis diese unter die Schwellwertsbesetzung gesunken ist. Die Schwingungsenergie nimmt dann wieder ab, während zunächst die Zahl der angeregten Atome noch weiter sinkt, bis bei hinreichend kleiner Schwingungsenergie die Anregung durch das Pumplicht wieder die induzierte und spontane Emission

überwiegt und sich erneut eine überhöhte Besetzung aufbaut. Der geschilderte Vorgang wiederholt sich dann.

Die Theorie dieser Relaxationsschwingungen soll hier nicht ausführlich dargelegt werden, es sei dafür z. B. auf die Arbeiten von STATZ und DE MARS<sup>3</sup> (Mikrowellen-Maser) und DUNSMUIR<sup>4</sup> verwiesen. In einer vorangehenden Arbeit<sup>5</sup> wurde gezeigt, daß sich bei Rubin in bestimmter Anordnung entgegen den bisherigen Beobachtungen wirklich der Emissionsverlauf ergibt, den man nach der Theorie erwartet.

In dieser Arbeit werden Experimente an optischen Masern mit CaWO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> als Maserkristall angegeben. Man erhält eine Abschätzung der wirksamen Pumpleistung  $p$  und der Zeitkonstanten  $t_c$ , die das Abklingen einer im Resonator laufenden Welle beschreibt. Damit werden Emissionskurven berechnet. Für dieselben Anordnungen werden die Emissionskurven experimentell ermittelt: Die gemessenen und berechneten Kurven stimmen überein.

### Die Maser-Anordnung

Beleuchtungssystem für den Maser-Kristall ist ein Reflektor von der bekannten Form des elliptischen Zy-

<sup>1</sup> L. F. JOHNSON u. K. NASSAU, Proc. Inst. Radio Engrs. 49, 1704 [1961].

<sup>2</sup> P. P. SOROKIN u. M. J. STEVENSON, Phys. Rev. Letters 5, 557 [1960].

<sup>3</sup> H. STATZ u. G. DE MARS, Quantum Electronics, Columbia University Press, New York 1960, S. 530.

<sup>4</sup> R. DUNSMUIR, J. Electr. Control 10, 453 [1961].

<sup>5</sup> K. GÜRS, Z. Naturforschg. 17 a, 990 [1962].