

NOTIZEN

Sekundäre Regenbögen und Interferenzen bei der elastischen Streuung von H^+ an Ar

H. P. WEISE, H. U. MITTMANN, A. DING und A. HENGLERIN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1154—1155 [1970]; eingegangen am 19. Juni 1970)

Bei der elastischen Streuung von Ionen an Atomen sind primäre Regenbogenmaxima bisher an den Systemen $He^+ - He$ ¹, $Cs^+ - Ar(Kr, N_2)$ ² und $H^+ - Ar$ ³ beobachtet worden. Im letzteren Fall wurden schwache zusätzliche Ondulationen auf der Intensitäts-Streuwinkel-Kurve als sekundäre Regenbögen gedeutet³. Bei der Streuung von neutralen Atomen an Atomen hat man sowohl die sekundären Regenbögen als auch die überlagerten Interferenzen kleiner Periode auflösen können^{4, 5}.

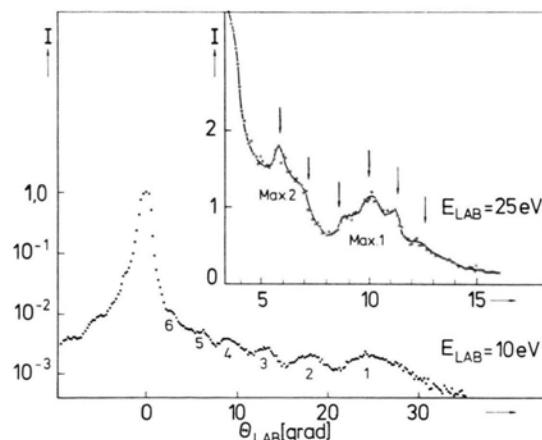


Abb. 1. Intensität der gestreuten H^+ -Ionen in Abhängigkeit vom Streuwinkel bei 10 und 25 eV im Laborsystem (Intensitätsskala logarithmisch bzw. linear. Max 1: primärer Regenbogen; höhere Maxima: sekundäre Regenbögen. Pfeile: überlagerte Interferenzen).

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse von Versuchen zur elastischen Streuung von H^+ -Ionen an Argon. Die Intensität ist gegen den Streuwinkel im Laborsystem für zwei Energien der einfallenden Ionen aufgetragen (10 eV: logarithmische Intensitätsskala; 25 eV: lineare Skala). Diese Ergebnisse wurden mit einem H^+ -Strahl von weniger als 1° Divergenz erhalten, der einen Ar-Atomstrahl

unter 90° durchsetzte; die Winkelauflösung des Detektors betrug $0,5^\circ$. Man erkennt jeweils neben dem primären Regenbogen (Max. 1) beim Streuwinkel Θ_r die sekundären Regenbögen (Max. 2, 3 usw.). Bei der Kurve mit der linearen Intensitätsskala sind ferner die überlagerten Interferenzen kurzer Periode $\Delta\theta$ (Abstand zwischen zwei Pfeilen) zu erkennen. Diese Interferenzen waren reproduzierbar. Versuche dieser Art wurden bei verschiedenen Energien des einfallenden

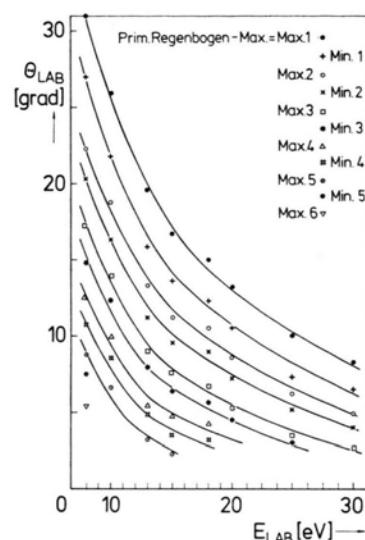


Abb. 2. Abhängigkeit des Winkels im Laborsystem, bei dem die Maxima des primären und des sekundären Regenbogens und die Minima zwischen benachbarten Regenbögen erscheinen, von der Energie der einfallenden H^+ -Ionen (Laborsystem).

H^+ -Ions durchgeführt. Wie Abb. 2 erkennen lässt, nimmt erwartungsgemäß der Winkel, bei dem jeweils das Maximum eines Regenbogens liegt, mit abnehmender Energie zu. Ferner lösten sich mit abnehmender Energie mehr zusätzliche sekundäre Regenbögen aus dem starken Maximum der nicht-gestreuten Ionen in Vorwärtsrichtung ab.

Die Tiefe ε des Potentials zwischen H^+ und Ar wurde aus dem Winkel Θ_r des Maximums des primären Regenbogens errechnet, wobei man Gebrauch von Tabellen für die Funktion $\Theta_r(E_r/\varepsilon)$ machte (E_r = relative kinetische Energie), die unter der Annahme eines Potentials der Form

¹ D. C. LORENTS u. W. ABERTH, Phys. Rev. **139**, 1017 [1965].

² M. G. MENENDEZ u. S. DATZ, Proc. Intern. Conf. Phys. Electron. At. Collisions, 4th Quebec 1965 [1965].

³ F. A. HERRERO, E. M. NEMETH u. T. L. BAILEY, J. Chem. Phys. **50**, 4591 [1969].

⁴ E. HUNDHAUSEN u. H. PAULY, Z. Phys. **187**, 305 [1965].

⁵ U. BUCK u. H. PAULY, Z. Phys. **208**, 390 [1968].

$$V_{(r)} = \frac{\varepsilon}{2} \left[(1+\gamma) \left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 4\gamma \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 - 3(1-\gamma) \left(\frac{r_m}{r}\right)^4 \right] \quad (1)$$

errechnet waren^{6, 7} (r_m = Ar-H⁺-Abstand beim Potentialminimum; γ = Parameter für den Anteil des r^{-6} -Anziehungspotentials). Die Abhängigkeit von $\Theta_r(E_r)$ nach Abb. 2 spricht dafür, daß $\gamma < 0,5$. Man erhält $\varepsilon = 2,48$ eV in guter Übereinstimmung mit dem von HERRERO et al.³ angegebenen Wert. Er dürfte freilich mit einem systematischen Fehler von etwa 10% behaftet sein, weil die Bestimmung von ε aus der Winkellage des Maximums des klassischen primären Regenbogens einen zu geringen ε -Wert liefert⁴.

Der Winkelabstand $\Delta\theta$ (Schwerpunktsystem) zwischen zwei benachbarten Maxima der überlagerten Interferenzen betrug in Abb. 2 1,14°. Der Gleichgewichtsabstand r_m ergibt sich in guter Näherung zu⁴

$$r_m \approx \lambda/2 \Delta\theta, \quad (2)$$

wobei λ die De Broglie-Wellenlänge des einfallenden Protons ist. Mit $\lambda = 0,58 \cdot 10^{-9}$ cm bei 25 eV Protonenergie errechnete man r_m zu 1,46 Å. Aus Messungen

der überlagerten Interferenzen bei verschiedenen Energien ergab sich als Mittelwert:

$$r_m = 1,49 \text{ Å}.$$

Dieser Abstand ist demnach etwas größer als der Gleichgewichtsabstand von 1,27 Å in der isoelektronischen HCl-Moleköl.

Der Koeffizient des r^{-4} -Gliedes in Gl. (1) ist, falls die Anziehung zwischen dem H⁺-Ion und dem Ar-Atom durch die Ion-induzierte Dipolkraft zustande kommt, gleich

$$e^2 \alpha/2 = \frac{\varepsilon}{2} 3(1-\gamma) r_m^4. \quad (2)$$

Mit $\gamma = 0$ und 0,5 errechnen sich für $\varepsilon = 2,48$ eV und eine Polarisierbarkeit des Ar von $1,645 \cdot 10^{-24}$ cm³ Werte für r_m von 1,34 und 1,59 Å.

Herrn Dipl.-Ing. T. FRIESE danken wir für die wertvolle Unterstützung beim Aufbau der Meßelektronik. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für finanzielle und personelle Unterstützung zu Dank verbunden.

⁶ E. A. MASON u. J. T. VANDERSLICE, J. Chem. Phys. **31**, 594 [1959].

⁷ G. E. IOUP u. B. S. THOMAS, J. Chem. Phys. **50**, 5009 [1969].

Nuclear Quadrupole Resonance of ¹⁴N in Ethylenimine

TAE-KYU HA

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
Switzerland

and CHESTER T. O'KONSKI

Department of Chemistry, University of California, Berkeley
Berkeley, California, 94720

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1155–1156 [1970]; received May 23 1970)

The nuclear quadrupole resonance (NQR) spectra of ¹⁴N in ethylenimine have been detected at 77 °K. Comparing to the reported microwave experiment on the gaseous state, it is found that the solid state shift in the quadrupole coupling constant is much smaller than that of ammonia.

We would like to report the NQR frequencies and the quadrupole coupling constant of ¹⁴N in polycrystalline ethylenimine, measured at 77 °K. This is a first pure NQR studies for ¹⁴N in any three-membered heterocyclic compound. Ethylenimine used in this work was obtained from Dow Chemical Company. The sample, which is very flammable, is very slowly cooled in

a sealed NQR sample tube to 77 °K. The NQR absorption spectra are detected with a marginal Pound-Knight-Watkins type spectrometer, which is described elsewhere¹. Sine-wave frequency modulation with 500 Hz and a frequency counter were employed along with a tank coil of large diameter (~ 8 cm), through which the saturation effect can be avoided. This is one of the crucial factors in ¹⁴N-spectroscopy for obtaining a better signal to noise ratio with a relatively high oscillation level of the marginal spectrometer. We observed NQR signals at 3.1610 MHz, 3.1600 MHz, 3.1562 MHz, 2.2185 MHz and 2.2070 MHz. The linewidth (distance of the extrema of the derivative) was ~ 1 kHz. We were also able to detect the difference frequencies at 0.942 MHz and 0.938 MHz and they can be assigned as different frequencies of 3.160 → 2.218 MHz and 3.156 → 2.218 MHz. The upper lines (3.161 MHz and 3.160 MHz) were verified further with various phase adjustments of the detection system because of the possibility that these lines might be due to a single broad line. The doublet lines persisted with change of phase of the detection system.

KEMP and FLYGARE² have recently reported the high-resolution microwave spectra of ethylenimine and obtained the diagonal elements of ¹⁴N nuclear quadrupole coupling constants.

¹ C. T. O'KONSKI et al., to be published.

² M. K. KEMP and W. H. FLYGARE, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6267 [1968].

pole coupling constant tensors in ^{14}N principal axis system as well as inertial axis system. Table 1 summarizes our NQR values at 77 °K compared with the microwave data. Difference between both data is 100 kHz in quadrupole coupling constant and 10% in the asymmetry parameter. A quantitative solid state shift, of course, can be evaluated from a temperature dependence studies of the NQR lines and by an extrapolation to the 0 °K. The solid state shift might be then smaller than 100 kHz due to the general trend of the temperature dependency of NQR lines. Considering that the solid state shift for ^{14}N in ammonia (0.61 MHz shift³: gaseous, -4.04 MHz, solid, -3.47 MHz) the shift in ethylenimine is very small. The solid state shift generally can be attributed to both direct and indirect effects of the crystal lattice on the field gradient. The direct effect involves a contribution at the ^{14}N of the reference molecule from the charge distributions of the surrounding molecules, while the indirect effect involves a redistribution of electrons by the crystal field due to the hydrogen bond in the solid state. The most of shift

³ S. S. LEHRER and C. T. O'KONSKI, J. Chem. Phys. **43**, 1941 [1965].

	Microwave (gas)	NQR (solid)
$e Q q_{zz}$	-3.689 ± 0.09 MHz	-3.581 MHz
$e Q q_{xx}$	3.004 ± 0.09 MHz	2.736 MHz
$e Q q_{yy}$	0.685 ± 0.005 MHz	0.845 MHz
η^a	63%	53%

^a Asymmetry parameter.

Table 1. ^{14}N nuclear quadrupole coupling constants in the principal axis system for ethylenimine.

is due to the indirect effect as we have shown earlier⁴ by the molecular Hartree-Fock-Roothaan SCF calculations on ammonia. A similar ^{14}N NQR line shift due to the hydrogen bond formation in molecular complexes (pyridine-pyrrole system etc.) will be reported elsewhere⁵.

This research was supported by a Grant-In-Aid from the U.S. Public Health Service, Research Grant GM 12082-05, from the National Institute of General Medical Sciences.

⁴ T.-K. HA and C. T. O'KONSKI, J. Chem. Phys. **51**, 460 [1969].

⁵ T.-K. HA and C. T. O'KONSKI, to be published.

Fallout der chinesischen Kernwaffenexplosion vom 29. September 1969

R. WEINREICH, E. KREBS und K. WACHNER

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1156—1158 [1970]; eingegangen am 23. Juni 1970)

The analysis of fallout from the Chinese nuclear test of September 29th, 1969, showed the typical features of a hydrogen bomb explosion. The fissionable material was probably ^{239}Pu combined with ^{238}U . However, the use of a combination of ^{235}U and ^{238}U employed in all earlier Chinese experiments cannot be excluded.

Am 29. September 1969 unternahm die Volksrepublik China ihren 9. Kernwaffenversuch im Gebiet Lop Nor, Provinz Sinkiang. Die Tagespresse gab eine Sprengkraft von 3 Mt TNT an und charakterisierte den Veruch als Wasserstoffbombenexplosion.

Mittels Wischproben von den Rotoren zweier Linienmaschinen der Lufthansa wurde stratosphärischer Fallout entnommen. Die Maschinen flogen zwischen dem 4. und 7. Oktober die Polarroute Frankfurt/Main—Tokio—Frankfurt/Main. Der Fallout wurde radiochemischen Standardanalysen unterworfen; die Meßergebnisse wurden nach einem von FAHLAND¹ beschriebenen Analysen-

verfahren ausgewertet, das Rückschlüsse auf die häufigste Neutronenergie, die Neutronenfluenz und das Spaltmaterial des Kernwaffenversuchs gestattet. Dieses Verfahren wurde bereits anlässlich des 8. chinesischen Kernwaffenversuchs vom 27. Dezember 1968 angewandt²; es waren also Vergleiche zwischen dem 8. und 9. Versuch, die beide als Wasserstoffbombenexplosionen deklariert waren, möglich.

In Tab. 1 sind die untersuchten Nuklide mit ihren gemessenen Anfangsaktivitäten und Atomzahlen zusammengestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten des 8. Versuchs² angegeben. ^{95}Zr wurde nicht direkt gemessen, da infolge seiner langen Halbwertszeit die Meßergebnisse durch alten Fallout unkontrollierbar verfälscht würden. Unter Berücksichtigung der Fraktionierung³ wurde die Menge an ^{95}Zr aus den Mengen von ^{140}Ba , ^{147}Nd und ^{153}Sm berechnet.

Die Zusammensetzung des Fallout war auch diesmal, ähnlich wie beim vorhergegangenen chinesischen Wasserstoffbombenversuch, infolge Fraktionierung während der Explosion im Sinne einer Abreicherung des ^{111}Ag gegenüber ^{95}Zr stark verschoben. Der Fraktionierungskorrekturfaktor f_i , der als Maß dieser Veränderung angesehen werden kann, lag bei $f_i = 3,6$ (Kernwaffenversuch vom 27. 12. 1968: $f_i = 6,8$). Dieser hohe Wert kann durch Explosion in Bodennähe gedeutet werden, bei der der Feuerball einerseits einer relativ schnellen Abkühlung unterworfen und andererseits das Boden-

¹ J. FAHLAND, Z. Naturforsch. **24 a**, 653 [1969].

² J. FAHLAND, Z. Naturforsch. **24 a**, 1832 [1969].

³ E. C. FREILING u. M. A. KAY, Nature London **209**, 236 [1966].

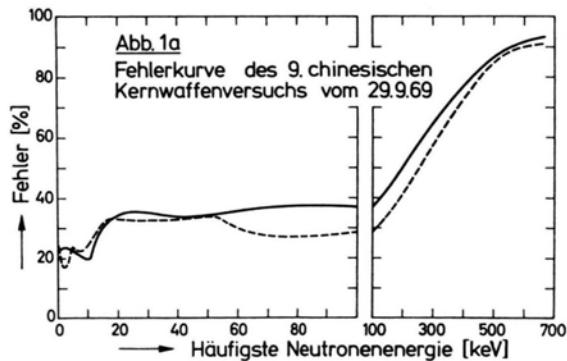
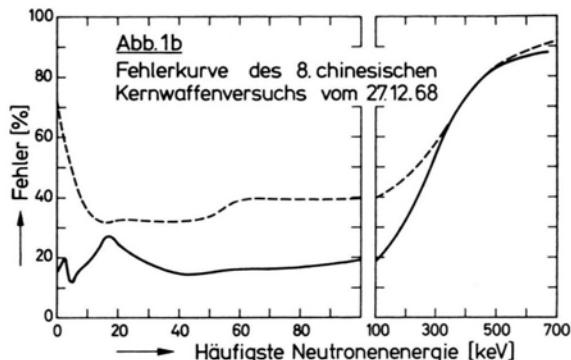
plosion Nr.		8		9	
atum		27. 12. 1968		29. 9. 1969	
che [g]		3,0		2,0	
uklid	Halbwertszeit	Imp/min	Atome	Imp/min	Atome
rkon-95	65,0 d	$4,38 \cdot 10^4$	$5,92 \cdot 10^9$	$1,03 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^9$
lber-111	7,5 d	$4,82 \cdot 10^3$	$7,51 \cdot 10^7$	$4,00 \cdot 10^3$	$6,23 \cdot 10^7$
dmium-115	2,2 d	$4,97 \cdot 10^3$	$2,30 \cdot 10^7$	—	—
rium-140	12,8 d	$4,67 \cdot 10^4$	$1,24 \cdot 10^9$	$1,85 \cdot 10^4$	$4,92 \cdot 10^8$
odym-147	11,1 d	$6,33 \cdot 10^4$	$1,46 \cdot 10^9$	$1,57 \cdot 10^4$	$3,62 \cdot 10^8$
arium-153	46,7 h	$3,45 \cdot 10^4$	$1,40 \cdot 10^8$	$1,60 \cdot 10^4$	$6,50 \cdot 10^7$
ropium-156	15,2 d	$4,62 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^7$...	—
an-237	6,75 d	$3,39 \cdot 10^5$	$4,76 \cdot 10^9$	$7,83 \cdot 10^4$	$1,10 \cdot 10^9$
eptunium-239	2,35 d	$1,95 \cdot 10^6$	$0,95 \cdot 10^{10}$	$5,04 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^9$

Tab. 1. Anfangsaktivitäten und Atomzahlen des Fallout.

material in die Reaktion einbezogen war. Der Unterschied zum vorigen Versuch hat dabei nur graduellen Charakter, denn als Fehlerspanne bei der Ermittlung des Fraktionierungsfaktors muß man den Faktor 2 annehmen.

Die gemessenen Ausbeuten wurden auf ^{95}Zr bezogen, mittels des Faktors f_i hinsichtlich Fraktionierung korrigiert und mit nach einer gegebenen Vorschrift¹ berechneten Quotienten verglichen. Die Wurzel aus der Quadratsumme der Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Ausbeutequotienten wurde gegen die häufigste Neutronenenergie E_p einer Maxwellschen Energieverteilung für den abgebremsten Anteil der Neutronen aufgetragen. Diese Fehlerkurve wurde sowohl für ^{235}U als auch für ^{239}Pu als Spaltmaterial – jeweils mit einem Neutronenreflektor aus Natururan umgeben – berechnet. Abb. 1 a zeigt die Fehlerkurven dieses 9. chinesischen Kernwaffenversuchs, Abb. 1 b die des vorhergehenden. Aus dem Fehlerminimum wird entnommen, welche Bedingungen bei der Explosion wahrscheinlich vorgelegen haben¹.

Gemäß Abb. 1 b kann man für den 8. Versuch deutlich ^{235}U als Spaltmaterial festlegen²; denn die für

Abb. 1 a. Fehlerkurve des 9. chinesischen Kernwaffenversuchs. Kombination $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (durchgezogene Kurve), Kombination $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ (gestrichelte Kurve).Abb. 1 b. Fehlerkurve des 8. chinesischen Kernwaffenversuchs².

diesen Fall geltende ausgezogene Kurve zeigt über den gesamten Energierbereich einen wesentlich geringeren Fehler auf als die für ^{239}Pu geltende gestrichelte Kurve. Abb. 1 a zeigt jedoch, daß für den 9. Versuch eine Unterscheidung zwischen ^{235}U und ^{239}Pu nach dem verwendeten Modell vorerst nicht möglich ist; die Kurven unterscheiden sich nicht wesentlich. In der nachfolgenden Diskussion müssen somit beide Möglichkeiten in Betracht gezogen werden.

Tabelle 2 gibt die Ergebnisse des Vergleichs der gemessenen, fraktionierungskorrigierten und berechneten Ausbeutequotienten von ^{111}Ag , ^{237}U und ^{239}Np an, jeweils bezogen auf ^{95}Zr .

Betrachtet man zunächst die Möglichkeit der Verwendung von ^{239}Pu als Spaltmaterial, so stellt man gemäß Tab. 2 eine gute Übereinstimmung von berechneten und korrigierten Ausbeutequotienten fest. Das Neutronenspektrum ist auf 2–3 keV moderiert, was mit den bisherigen Ergebnissen an anderen Explosionen durchaus vereinbar ist. Die Fluenzen liegen ebenfalls in der Größenordnung früherer Tests, wobei der hohe Anteil der 14-MeV-Fluenz, kennlich an $\varphi t / (\varphi t + \Phi t)$, bemerkenswert ist. Dieser weist den Versuch eindeutig als Wasserstoffbombeexplosion aus. Der Beitrag des ^{239}Pu zum insgesamt in die Reaktion eingegangenen Spaltmaterial einschließlich des Neutronenreflektors aus ^{238}U beträgt 40%. Auch dieser Wert entspricht früheren Ergebnissen² an ^{235}U .

Die zweite Möglichkeit – ^{235}U als Spaltmaterial – kann indes nicht ausgeschlossen werden. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und korrigierten Ausbeutequotienten ist befriedigend, wenn auch nicht so gut wie im voraufgegangenen 8. chinesischen Kernwaffenversuch. Das Neutronenspektrum ist hier auf 10 keV moderiert. Bemerkenswert sind die sehr hohen Fluenzen, die bisher bei chinesischen Kernwaffentests noch nie beobachtet wurden, wohl aber bei einigen amerikanischen Versuchen, die speziell auf die Produktion schwerer Transurane abzielten^{4, 5}.

Der hohe Anteil der 14-MeV-Neutronen beweist auch unter der Voraussetzung von ^{235}U als Spaltmaterial,

⁴ G. I. BELL, Phys. Rev. **139 A**, 1207 [1965].⁵ G. I. BELL, Rev. Mod. Phys. **39**, 59 [1967].

Explosion Nr.	8			9			9		
Spaltmaterial	Uran-235/Uran-238			Pluton.-239/Uran-238			Uran-235/Uran-238		
Ausbeutequotient	gem.	korrig.	ber.	gem.	korrig.	ber.	gem.	korrig.	ber.
YAg-111/YZr-95	0,013	0,087	0,093	0,045	0,161	0,163	0,045	0,161	0,180
YU-237/YZr-95	0,80	5,5	5,3	0,79	2,84	2,75	0,79	2,84	2,41
YNp-239/YZr-95	1,6	11	10	1,77	6,35	5,28	1,77	6,35	6,17
Neutronenenergie E_p		5 keV			2–3 keV			10 keV	
Maxwell-Fluenz Φt		$3 \cdot 10^{23} \text{ n/cm}^2$			$3 \cdot 10^{23} \text{ n/cm}^2$			$3 \cdot 10^{24} \text{ n/cm}^2$	
14-MeV-Fluenz φt		$1 \cdot 10^{23} \text{ n/cm}^2$			$3 \cdot 10^{23} \text{ n/cm}^2$			$1 \cdot 10^{24} \text{ n/cm}^2$	
$\frac{\varphi \tau}{\varphi \tau + \Phi t}$		25%			50%			25%	
$\frac{N_{235}^0}{N_{235}^0 + N_{238}^0}$ bzw. $\frac{N_{239}^0}{N_{239}^0 + N_{238}^0}$		15%			40%			1%	

Tab. 2. Gemessene, korrigierte und berechnete Ausbeutequotienten sowie zugehörige Lösungen der Rechnungsparameter.

daß der 9. chinesische Kernwaffentest eine Wasserstoffbombeexplosion war. Auffallend ist jedoch der extrem geringe Beitrag des ^{235}U zur Spaltungsreaktion, der weit unter dem in vorangegangenen Versuchen registrierten Beitrag liegt.

Herrn Dr. J. FAHLAND danken wir für Anregungen und nützliche Diskussionen hinsichtlich dieser Arbeit. Der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München, danken wir für die Finanzierung dieser Arbeit und der Lufthansa, Frankfurt/Main, für die Möglichkeit der Probeentnahme des Fallout an ihren Linienmaschinen.

Interferenzen in photographischen Schichten

D. HOESCHEN und G. VIETH

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
Braunschweig

(Z. Naturforsch. 25 a, 1158–1159 [1970]; eingegangen am 12. Juni 1970)

Die von KIRILLOW¹ im Absorptionsspektrum dünner, Silberhalogenid enthaltender Schichten beobachtete Feinstruktur konnte von MOSER² nicht nachgewiesen werden. Zur weiteren Untersuchung des Effektes führte SEARLE³ Transmissionsmessungen an photographischen Platten aus. Er verglich die von ihm gefundene Feinstruktur mit den Banden Kirillows und kam zu dem Schluß, daß beide Erscheinungen auf Interferenzen in dünnen Schichten zurückzuführen seien. Dieser Ansicht widersprachen kürzlich GOLDENBERG, LATYSHEV, NESTEROVSKAYA und CHIBISOV⁴ in einer ausführlichen Darstellung der bisherigen Ergebnisse.

Wenn die Feinstruktur im Spektrum des Transmissiongrades durch Interferenzen verursacht wird, so muß sie auch im Spektrum des Reflexionsgrades zu beobachten sein. Außerdem sollte sie unter sonst konstanten Untersuchungsbedingungen (z. B. spektrale Spaltbreite) mit wachsender Dicke der untersuchten Schicht zunehmend schlechter oder gar nicht aufzulösen sein und in stark streuenden oder absorbierenden Schichten nicht auftreten.

Zur Prüfung dieser Zusammenhänge wurden an photographischen Platten, deren Lichthofschutzschicht entfernt worden war, die spektrale Reflexion und die spektrale Transmission mit einem registrierenden Spektralphotometer (Beckman, DK 2) gemessen. Die spektrale Spaltbreite des Gerätes variierte dabei im Bereich von 425 nm bis 600 nm zwischen 2,2 nm und 1,2 nm. Den spektralen Reflexionsgrad einer unbelichteten Kodak High-Resolution-Platte zeigt als Beispiel die Abb. 1. In Abb. 2 sind der spektrale Reflexionsgrad und der spektrale Transmissiongrad einer unbelichteten, ausfixierten Kodak HR-Platte aufgezeichnet. Den Abbildungen läßt sich folgendes entnehmen:

1. Der spektrale Reflexionsgrad von photographischen Schichten weist unter bestimmten Bedingungen eine Feinstruktur auf, ähnlich der, die von Kirillow und Searle bei Transmissionsmessungen beobachtet wurde.

2. Ein Minimum der Transmission tritt bei der Wellenlänge eines Maximums der Reflexion und ein Minimum der Reflexion tritt bei der Wellenlänge eines Maximums der Transmission auf. Dieser experimentelle Befund wird von der Theorie der Optik dünner Schichten⁵ für Interferenzen in dünnen Schichten vorausgesagt.

3. Die Feinstruktur ist nicht an das Vorhandensein des Silberhalogenids gebunden.

4. Die Lage der Minima der Reflexion bzw. der Maxima der Transmission läßt sich entsprechend der Theo-

¹ E. A. KIRILLOW, Z. wiss. Photogr. 50, 253 [1955].

² F. MOSER, J. Opt. Soc. Amer. 51, 603 [1961].

³ R. V. G. SEARLE, J. Photogr. Sci. 12, 168 [1964].

⁴ A. B. GOLDENBERG, A. N. LATYSHEV, E. A. NESTEROVSKAYA, and K. V. CHIBISOV, J. Photogr. Sci. 16, 89 [1968].

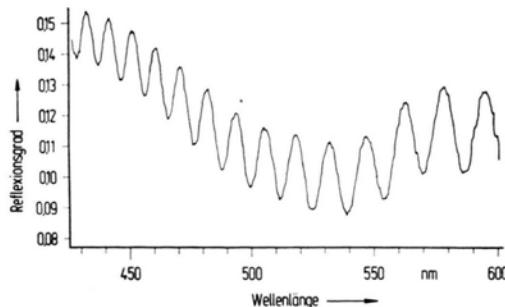


Abb. 1. Reflexionsgrad einer unbelichteten Kodak HR-Platte.

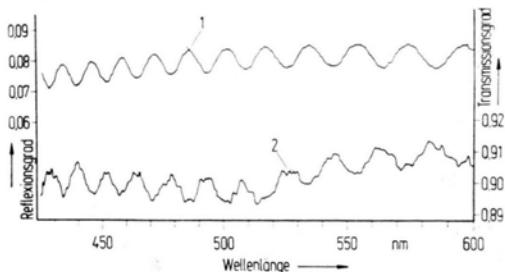


Abb. 2. Reflexionsgrad (Kurve 1) und Transmissionsgrad (Kurve 2) einer unbelichteten, ausfixierten Kodak HR-Platte.

rie der Interferenzen in dünnen Schichten durch die Gleichung

$$2n d = k \lambda, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

beschreiben, wobei n die Brechzahl der photographischen Schicht, d die Dicke der Schicht und λ die Wellenlänge ist. Die Schichtdicke wurde mit einem Düsenmeßbügel für die unbelichtete Schicht zu $6,0 \mu\text{m}$ bestimmt.

Die Brechzahl solcher Schichten ist direkt nur schwer mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Die graphische Auswertung nach Gl. (1) ergibt eine Brechzahl von 1,73 für die unbelichtete Schicht der HR-Platte. Unter der Annahme, daß die Feinstruktur auf Interferenzen zurückzuführen ist, kann man nach Formeln von VAŠIČEK⁵ aus der Differenz des Reflexionsgrades benachbarter Minima und Maxima eine untere Grenze für die Brechzahl der Schicht errechnen. Sie beträgt $n = 1,59$; dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen (Dickenmessung, Unsicherheit etwa 5%) mit dem Wert überein, den man nach Gl. (1) erhält.

Aus den Versuchen muß geschlossen werden, daß die von uns beobachtete Feinstruktur durch Interferenzen entsteht.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß mit wachsender Schichtdicke (Kodak MR-Platte, ausfixierte Agfa-Scientia-Platte 44 A 56) der Abstand der Extremwerte voneinander geringer und die Auflösung der Feinstruktur schwieriger werden. Durch starke Streuung bzw. Absorption in der Schicht (unbelichtete Agfa-Scientia-Platte 44 A 56) verschwindet die Feinstruktur vollständig. Demnach sind geringe Schichtdicken und geringe Absorption sowohl für die Beobachtung der Interferenzen als auch für die Beobachtung der KIRILLOWSchen Banden^{1, 4} unumgänglich.

Da die durch Interferenzen verursachte Feinstruktur und die Kirillowschen Banden dieselbe Erscheinung bieten, beide sich durch Gl. (1) beschreiben lassen und unter denselben Voraussetzungen zu beobachten sind, muß man folgern, daß die Kirillowschen Banden durch Interferenzen verursacht worden sind.

⁵ A. VAŠIČEK, Optics of Thin Films, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1960.

Zur sehr schnellen Nachwirkung des Seignettesalzes

G. KLEIN * und G. LUTHER

Institut für Experimentalphysik II der Universität
Saarbrücken

(Z. Naturforsch. 25 a, 1159–1160 [1970]; eingegangen am 5. Juni 1970)

An Seignettesalz wurden bisher sechs verschiedene Dispersionen der Dielektrizitätskonstante ϵ^* (DK) gefunden: die eigentliche ferroelektrische Relaxation¹, der Abfall der DK durch den Piezoeffekt² und vier unterscheidbare Störstellen-Relaxationen. Die Zeitkonstanten der durch Baufehler bedingten Nachwirkungen liegen bei Zimmertemperatur ungefähr bei 2 min, 7 s,

0,5 ms³ und 0,2 μs ⁴. Die „schnelle“ (0,5 ms) und die „sehr schnelle Nachwirkung“ (0,2 μs) wurden kürzlich von UNRUH und SAILER⁵ eingehender untersucht. Wir können ihre Ergebnisse bestätigen und teilen ergänzende Messungen zur sehr schnellen Nachwirkung (SSNW) am freien und geklemmten Kristall im oberen parelektrischen Bereich mit.

Im unteren parelektrischen Bereich läßt sich die bei konstanter mechanischer Spannung auftretende SSNW durch einen Debye-Formalismus⁵

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j \omega \tau_\epsilon} \quad (1)$$

bzw.

$$\beta^* = 1/\epsilon^* = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty - \beta_s}{1 + j \omega \tau_\beta} \quad (2)$$

¹ W. P. MASON, Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics, van Nostrand, New York 1950.

² H.-G. UNRUH, Z. Angew. Physik 16, 315 [1963].

³ J. ALBERS, Diplomarbeit, Münster 1965.

⁴ H.-G. UNRUH u. E. SAILER, Z. Physik 224, 65 [1969].

* Jetzt: Institut für Physikalische Chemie, II. Ordinariat, Universität Mainz.

¹ H. E. MÜSER u. J. POTTHARST, Phys. Stat. Sol. 24, 109 [1967].

beschreiben. Die beiden Zeitkonstanten τ_ε und τ_β sind mit den hoch- und niederfrequenten Grenzwerten der Dispersion $\varepsilon_\infty = 1/\beta_\infty$ und $\varepsilon_s = 1/\beta_s$ über die Relation

$$\tau_\beta = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \tau_\varepsilon \quad (3)$$

miteinander verknüpft, wobei nur die Größe τ_β einer Arrhenius-Beziehung

$$\tau_\beta = \tau_\infty \exp\{\Delta W/kT\} \quad (4)$$

genügt. Die von uns aus Abb. 1 berechnete Aktivierungsenergie $\Delta W = (0,54 \pm 0,02)$ eV liegt am Rande der Fehlergrenze des von UNRUH und SAILER⁵ angegebenen Wertes von $\Delta W = (0,51 \pm 0,015)$ eV.

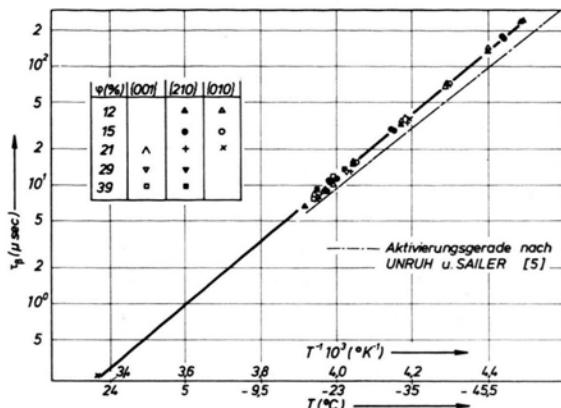


Abb. 1. Zeitkonstante τ_β der sehr schnellen Nachwirkung in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen relativen Feuchten φ und Wachstumsgebieten.

Extrapoliert man die am freien Kristall gefundenen Zeitkonstanten τ_β nach (4) in den oberen parelektrischen Bereich bis etwa 25°C — im ferroelektrischen Gebiet sind die Nachwirkungen von Domänenwandbewegungen überlagert —, so ist eine Relaxationsfrequenz von ungefähr 0,5 MHz zu erwarten. Um Störungen durch die starken piezoelektrischen Resonanzen zu vermeiden, müssen extrem kleine Proben verwendet werden. Die Abb. 2 zeigt die SSNW eines Kristallsplitters von ungefähr 0,2 mm Kantenlänge, dessen Vakuumkapazität C_0 zwar nicht exakt zu bestimmen ist, aber im weiteren auch nicht mehr benötigt wird. Mit wachsender Frequenz biegt die anfängliche Debye-Kurve in zwei Vorresonanzen ab, bevor die eigentliche piezoelektrische Grundresonanz bei etwa 3 MHz erreicht wird. Dennoch reicht der ungestörte Dispersionsanteil aus, um die Zeitkonstante τ_β aus den Debye-Gleichungen zu ermitteln. Durch Division des Real- und Imaginärteiles von (1) folgt:

$$\varepsilon''/\omega = \tau_\varepsilon (\varepsilon' - \varepsilon_\infty). \quad (5)$$

Aus der Darstellung von $\varepsilon'' C_0 / \omega$ gegen $\varepsilon' \cdot C_0$ erhält man nach Gl. (5) τ_ε und $\varepsilon_\infty \cdot C_0$, mit Hilfe von (1) und (3) ergibt sich der Wert $\tau_\beta = 0,25 \mu\text{s}$. Dieser ist in Abb. 1 eingetragen und liegt auf der zum oberen parelektrischen Bereich fortgesetzten Aktivierungsgeraden. Die SSNW existiert also auch im oberen parelektrischen Gebiet.

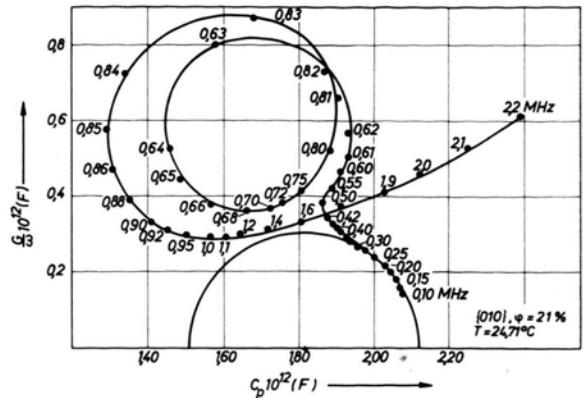


Abb. 2. Sehr schnelle Nachwirkung im oberen parelektrischen Bereich mit zwei störenden Vorresonanzen.

Das Frequenzverhalten der geklemmten DK in diesem Temperaturbereich wurde an Scherschwingern von etwa 2,2 cm Kantenlänge untersucht, deren piezoelektrische Resonanzen im interessierenden Frequenzgebiet der SSNW bereits abgeklungen sind. Die Messung erfolgte bei 24,6°C an einem bei 12% Luftfeuchtigkeit gelagerten Kristall. Extrapoliert man aus den am freien Kristall ermittelten Werten, so wäre die SSNW bei 0,5 MHz mit einer Dispersionsstufe (s. Abb. 9 von 5) $\beta_\infty - \beta_s \leq 3 \cdot 10^{-4}$ zu erwarten, d. h. die DK müßte z. B. von 240 auf 225 abnehmen. Wie Abb. 3 zeigt,

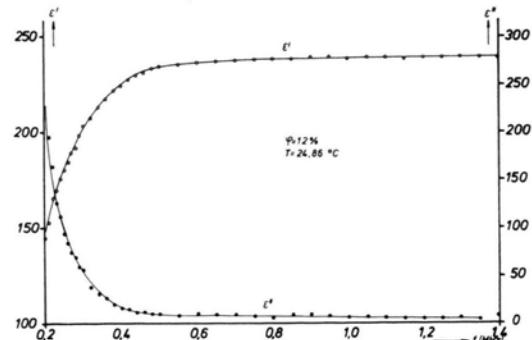


Abb. 3. Real- und Imaginärteil der DK eines im Frequenzbereich der SSNW geklemmten Kristalls.

bleibt aber der Realteil der geklemmten DK konstant und der Imaginärteil der DK deutet keine Absorption an. Der Anstieg des Realteils und der Abfall des Imaginärteils bei niedrigen Frequenzen sind von dem Ausläufer der piezoelektrischen Resonanzen verursacht.

Durch den quantitativen Nachweis der SSNW der freien DK auch im oberen paraelektrischen Bereich und das Ausbleiben der SSNW der geklemmten DK wird bestätigt, daß die Scherung als phänomenologische Ursache für die Einstellung eines eingeprägten relaxierenden Feldes^{3, 5} der SSNW angesehen werden muß.

Unser herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. E. MÜSER für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen.