

Interpretation of the Hopkinson Secondary Maximum in Terms of Parallel Pumping Theory

H. MARKERT

Physikalisches Institut der Phil.-Theol. Hochschule Bamberg

(Z. Naturforsch. 26 a, 1764—1766 [1971]; received 31 July 1971)

Some former measurements are reviewed concerning a secondary maximum occurring at the high-temperature side of the usual Hopkinson peak if a *dc*-magnetic field is superimposed parallel to the *ac*-field. Since, with regard to single-domain particles embedded in a paramagnetic matrix, the measuring signal is proportional to the high-frequency losses, a secondary maximum indicates some kind of resonance phenomenon which obviously fulfills the geometrical conditions of parallel pumping experiments. It is shown that all other aspects of the experimental results also can be explained sufficiently if being interpreted in terms of parallel pumping theory.

1. Introduction

In the course of high-frequency measurements of Hopkinson peaks done in W. Gerlach's Institute in Munich in order to develop a new method of studying phase transitions and determining Curie points, FRAUNBERGER and STIERSTADT¹ first observed a secondary Hopkinson maximum occurring at the high-temperature side of the normal Hopkinson peak if, during the measurement, a *dc*-magnetic field had been superimposed parallel to the *ac*-field. In 1962 FRAUNBERGER² summarized those earlier measurements concerning the Hopkinson secondary maximum and showed the latter to be a very suitable indicator of the Curie temperature even with regard to alloys containing at least one ferromagnetic component.

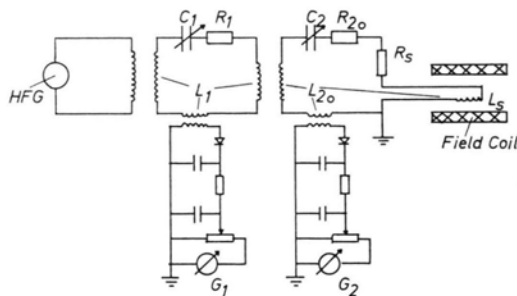


Fig. 1. Schematic sketch of Fraunberger's high-frequency apparatus. HFG designates the high-frequency generator, L_1 the total inductivity of circuit I, C_1 its capacity and R_1 its resistance. L_{20} means the total inductivity of circuit II, exclusive the measuring coil's sample-dependent contribution L_s , whilst R_{20} denotes the total resistivity, again exclusive the sample-dependent contribution R_s . G_1 and G_2 are two galvanometers.

Reprints request to Dr. H. MARKERT, Physikalisches Institut der Hochschule Bamberg, D-8600 Bamberg, Jesuitenstraße 2.

¹ K. STIERSTADT, Dissertation, University of Munich 1956.

² F. FRAUNBERGER, Z. Angew. Phys. 15, 474 [1963].

The apparatus used for these measurements had been described in principle by FRAUNBERGER³, more in detail by SCHWARZ⁴, and recently, with respect to applications in single-domain particle physics, by MARKERT⁵; a schematic sketch is given in Figure 1.

As a typical result some Hopkinson secondary maxima measured above the Curie point of Nickel at increasing *dc*-magnetic fields are shown in Figure 2.

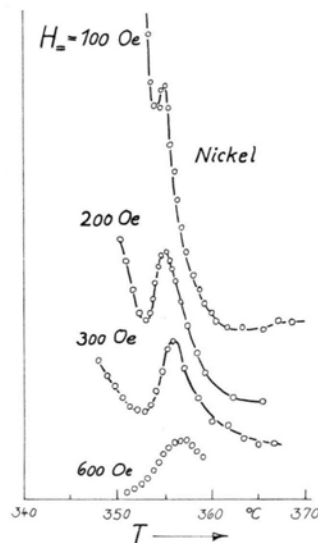


Fig. 2. Hopkinson secondary maxima above the Curie point of Nickel, due to FRAUNBERGER².

II. Interpretation in Terms of Parallel Pumping Theory

As far as dealing with the secondary Hopkinson maximum, all of the above cited papers had been confined to phenomenological descriptions of measurements and results. Till now no attempt has been published of understanding the respective measurements by a physical model although, at first view, it seems to be not so difficult to succeed in doing this.

To supplement that interpretation here at least to some extent, let us start from Figure 1. The crucial point is the parallel alignment of both coils producing the *dc*-field and the high-frequency field, respectively. According to SPARKS⁶, obviously this is just the geometrical one of the two conditions necessary to establish parallel pumping resonance. The other one requires *ac*-magnetic field amplitudes at least as high as a critical threshold field, given, due to SPARKS⁶, by

$$H_c = \hbar \omega / 4 \pi \gamma \mu M T, \quad (1)$$

where $\hbar = h/2\pi$ with h denoting the Planck's constant, and where ω designates the precession frequency which equals half the pump frequency given by the external

³ F. FRAUNBERGER, Z. Metallk. 46, 749 [1955].

⁴ O. SCHWARZ, Diplomarbeit, University of Munich 1963.

⁵ H. MARKERT, to be published in Geophys. Journ.

⁶ M. SPARKS, Ferromagnetic Relaxation Theory, McGraw-Hill Book Company, New York 1964.

ac -field, whilst γ means the gyromagnetic ratio, μ the Bohr magneton, M the change of magnetization associated with the magnons excited by the ac -field, and T the relaxation time of these magnons.

Since the order of magnitude of the high-frequency magnetic field amplitude H_m used in the above quoted experiments amounts to about 100 mOe, according to Eq. (1), the second condition is fulfilled if

$$MT \approx 5.1 \cdot 10^{-16} \omega/H_m, \quad (2)$$

where again $\omega = \omega_p/2$ with ω_p denoting the pump frequency of the ac -field. Substituting M by the shifted susceptibility χ leads to

$$\chi T/(1+N\chi) \gtrsim 5.1 \cdot 10^{-16} \omega/H_m^2, \quad (3)$$

with N denoting the demagnetizing factor. Since, in the case of Ni, χ does not exceed an order of magnitude of about 100 emu, condition (3) obviously can be satisfied even at very small values of T if

$$\omega/H_m^2 \lesssim 10^4 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-2},$$

i. e. if one measures in the 10-kilocycle range using field amplitudes of $H_m \gtrsim 1$ Oe. Thus, at least in principle, parallel pumping experiments should be possible by application of Fraunberger's high-frequency apparatus.

Before discussing now further conclusions of Eq. (3), to be drawn with regard to the experimental data given in Fig. 2, let us first ask what kind of result of measurement should be expected when parallel pumping resonance really would take place.

Then, according to SPARKS⁶, the spins of each one of the clusters of parallel spins, characterized by their correlation length ξ (see for instance KADANOFF⁷, KADANOFF et al.⁸, and HALPERIN and HOHENBERG⁹) and by their life time τ , aligned parallel to easy directions, and separated from each other by paramagnetic surroundings, will start to precess around the direction of the effective dc -magnetic field by a frequency ω_0 given by

$$\omega_0 = \gamma H_{\text{eff}} \quad (4)$$

and amounting in the case of parallel pumping resonance to half the pump frequency ω_p . But to fulfill the condition

$$\omega_p/2 = \gamma H_{\text{eff}} = \gamma (H_{\text{ex}} - N M_1 + H_K) \quad (5)$$

— where H_{ex} designates the external dc -magnetic field, N the demagnetizing factor of a cluster of aligned spins, M_1 its resultant magnetization, and

$$H_K = K/2 M_1 \quad (6)$$

the order of magnitude of the clusters' effective crystalline anisotropy field — by constant ω_p and by arbitrary H_{ex} , obviously H_K is determined by

$$H_K = \omega_p/2 \gamma + N M_1 - H_{\text{ex}}. \quad (7)$$

Thus, because of the temperature dependence of the crystalline anisotropy K and of the clusters' local mag-

netization M_1 , at constant ω_p to any pair of different values H_{ex}' and H_{ex}'' of the dc -field there corresponds a pair of different "resonance temperatures" T' and T'' . Furthermore, since, according to MARKERT⁵, Fraunberger's high-frequency apparatus, if applied in the usual way, measures the high-frequency losses that become maximum when parallel pumping resonance takes place, we should expect to observe a secondary peak occurring above the usual Hopkinson maximum at a temperature T which, at constant ω_p , should vary with varying H_{ex} .

Reverting now to the experimental results shown in Fig. 2, we state full verification of the above outlined predictions; moreover the temperature T of resonance increases monotonously with increasing H_{ex} . Therefore we think our interpretation in terms of parallel pumping theory to be right although, in the case represented in Fig. 2, the term ω/H_m^2 known from Eq. (3), amounts to about $5 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$, thus limiting $\chi T/(1+N\chi)$ to more than $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$.

But if it is really possible to do parallel pumping experiments by use of the simple Fraunberger high-frequency apparatus, according to Eqs. (6) and (7), it also should be possible to measure the temperature dependence of the crystalline anisotropy constant, providing that there is a chance to estimate the order of magnitude of the local magnetization M_1 from the scaling laws governing phase transition theory. Although M_1 really seems to be computable as a function of temperature T and of H_{ex} , we shall not discuss this point explicitly here, but just make the following qualitative remarks:

1. Provided that $H_{\text{ex}} \gg \omega_p/2 \gamma$, Eqs. (6) and (7) lead to

$$K \approx 2 M_1 (N M_1 - H_{\text{ex}}). \quad (8)$$

And because of $\omega_p/2 \gamma \lesssim 1$ emu, Eq. (8) will hold true if $\omega_p \lesssim 10^7 \text{ sec}^{-1}$. Thus the right hand side of Eq. (8) will change its sign when, with increasing H_{ex} , according to Fig. 2, the "resonance temperature" T also increases causing by this way a corresponding decrease of M_1 ! In other words: some degrees above the Curie point of Nickel the crystalline anisotropy constant K is expected to change its sign.

2. At sufficiently high dc -fields Eq. (8) can be reduced to

$$-K \approx 2 M_1 H_{\text{ex}} \quad (9)$$

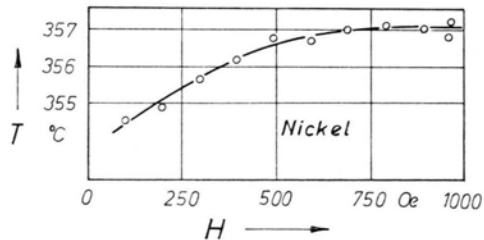


Fig. 3. Relationship between the "resonance temperature" T of the Hopkinson secondary maximum and the dc -field amplitude H_{ex} in the case of Nickel, due to FRAUNBERGER².

⁷ L. P. KADANOFF, Physics **2**, 263 [1966].

⁸ L. P. KADANOFF et al., Rev. Mod. Phys. **39**, 395 [1967].

⁹ B. I. HALPERIN and P. C. HOHENBERG, Phys. Rev. **177**, 952 [1969].

and hence at a correspondingly high temperature there holds a relationship

$$M_1 \approx -K/2 H_{\text{ex}}, \quad (10)$$

with $K < 0$. Since, according to Fig. 3, at high values of H_{ex} the "resonance temperature" T approaches a limiting value T_1 , M_1 as well as K do not longer depend on H_{ex} . Thus, in the case of high dc -fields, Eq. (10) describes the approach to saturation magnetiza-

tion above the Curie point by the same kind of relationship that also holds true with regard to single-domain particles below the critical point.

Acknowledgements

I am very indebted to Prof. Dr. F. FRAUNBERGER by whom I came into contact with the outlined problems.

Elastische und thermoelastische Konstanten des monoklinen Zinndifluorids

E. ACKER und K. RECKER

Mineralog.-Petrolog. Institut der Universität Bonn

und S. HAUSSÜHL und H. SIEGERT

Institut für Kristallographie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 26 a, 1766—1768 [1971]; eingeg. am 4. September 1971)

All elastic and thermoelastic constants and the coefficients of thermal expansion of monoclinic SnF_2 are measured. These properties deviate strongly from the behaviour of other difluorides such as CaF_2 and MgF_2 . The high anisotropy, the large bulk compressibility and the departures from the Cauchy relations suggest the existence of strong covalent binding components between tin and fluorine atoms. The thermal properties are in accordance with Grüneisen's rule.

Das in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisierende Zinndifluorid¹, das wegen seiner Isotopenreinheit auch für bestimmte Anwendungen in der Neutronenspektroskopie und für Mössbauer-Experimente geeignet ist, nimmt unter den Fluoriden der zweiwertigen Kationen hinsichtlich seiner Struktur und seiner physikalischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Mit dem folgenden Beitrag wollen wir auf die Besonderheiten im elastischen und thermoelastischen Verhalten sowie in der thermischen Ausdehnung hinweisen.

Die für die Messungen erforderlichen wasserklaren Einkristalle optischer Qualität mit Abmessungen bis zu 4 cm züchteten wir aus wäßrigen Lösungen sowohl durch Verdampfen als auch durch langsames Senken der Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 30 °C. Über die Erfahrungen bei der Züchtung und die Ergebnisse der ersten Messungen an diesen Kristallen berichteten wir schon an anderer Stelle².

Die elastischen Konstanten c_{ij} wurden aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen in sieben etwa gleichmäßig über die Lagekugel verteilten Richtungen mit Hilfe des von HAUSSÜHL und SIEGERT bei triklinen Kristallen angewandten Verfahrens³ ermittelt. Für die Messung dieser Schallgeschwindigkeiten benutzten wir das verbesserte Schaefer-Bergmann-Verfah-

ren bei etwa 20 °C (Beugung von Licht an stehenden Ultraschallwellen in dicken Platten bei etwa 15 MHz). Ferner wurden die Temperaturkoeffizienten dieser Wellengeschwindigkeiten aus der Verschiebung der Eigenfrequenzen dicker Platten im Bereich von etwa 20 bis -20 °C gemessen. Für die Berechnung der dreizehn unabhängigen elastischen Konstanten standen insgesamt 16 Gleichungen zur Verfügung. Für die Bestimmung der thermoelastischen Konstanten $T_{ij} = d \log c_{ij} / dT$ (T Temperatur) zogen wir die Gleichungen für 20 °C und die daraus mit Hilfe der bekannten Temperaturkoeffizienten abgeleiteten Gleichungen für 0 °C heran. Beide Gleichungssysteme sind mit nahezu denselben relativen Fehlern behaftet. Die für 20 und 0 °C daraus berechneten elastischen Konstanten besitzen demnach ebenfalls fast dieselben Fehler.

Aus den Differenzen dieser Konstanten für 20 und 0 °C ließen sich dann die thermoelastischen Konstanten wesentlich genauer erfassen als durch direkte Messungen der Wellengeschwindigkeit bei 20 und 0 °C, weil die Verschiebung von Eigenfrequenzen viel genauer gemessen werden konnte als entsprechende Änderungen der Wellengeschwindigkeiten bei Anwendung des Schaefer-Bergmann-Verfahrens.

Zur Bestimmung des vollständigen Tensors der thermischen Ausdehnung haben wir longitudinale Effekte in mehreren Richtungen mittels eines Fizeau-Interferometers zwischen 20 und 0 °C gemessen.

Die Achsen e_i des kartesischen Bezugssystems für den Elastizitätstensor und den Tensor der thermischen Ausdehnung sind gemäß

$$e_1 \parallel a_1, \quad e_2 \parallel a_2 \quad \text{und} \quad e_3 = e_1 \times e_2$$

an die kristallographischen Achsen angeschlossen. Diese sind durch das Achsenverhältnis $a_1 : a_2 : a_3 = 1,4086 : 1 : 2,7291$ und den Winkel $\alpha_2 = 109^\circ$ charakterisiert. In dieser Aufstellung nehmen die wichtigsten Wachstumsformen folgende Indizierung an: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{111\}$. Für das spezifische Gewicht bei 20 °C wurde in den Rechnungen der Wert $4,8749 \text{ g cm}^{-3}$ eingesetzt.

Für die in Tab. 1 aufgeführten Werte gelten folgende Schranken für die relativen wahrscheinlichen Fehler:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. HAUSSÜHL, Institut für Kristallographie der Universität zu Köln, D-5000 Köln, Zulpicher Straße 49.

¹ G. BERGERHOFF, Acta Cryst. 15, 509 [1962].

² E. ACKER, S. HAUSSÜHL u. K. RECKER., Vortrag 3. Internationale Konferenz über Kristallwachstum, Marseille 1971. Im Druck in J. Crystal Growth.

³ S. HAUSSÜHL u. H. SIEGERT, Z. Kristallogr. 129, 142 [1969].

Tab. 1. Elastische Konstanten c_{ij} und daraus berechnete Elastizitätskoeffizienten s_{ij} für 20 °C, thermoelastische Konstanten T_{ij} für 10 °C und Koeffizienten der thermischen Ausdehnung für 0 °C von monoklinem SnF_2 . Einheiten: c_{ij} : $10^{11} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$; s_{ij} : $10^{-11} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^3$; T_{ij} : $10^{-3}/^\circ\text{C}$; α_{ij} : $10^{-6}/^\circ\text{C}$.

ij	11	22	33	12	13	23	44
c_{ij}	4,789	2,065	3,355	0,932	0,528	1,484	1,735
s_{ij}	0,2486	0,7734	0,4674	-0,1256	-0,0097	-0,3061	0,6053
T_{ij}	-0,675	-0,524	-0,723	0,247	-1,83	-0,837	-1,005
ij	55	66	15	25	35	46	
c_{ij}	1,293	1,441	-0,510	0,314	0,655	0,346	
s_{ij}	0,9307	0,7290	0,1336	-0,0825	-0,1663	-0,1454	
T_{ij}	-0,774	-0,829	-0,77	-1,76	-0,613	-1,110	
$\alpha_{11}=16,7$; $\alpha_{22}=37,7$; $\alpha_{33}=58,4$; $\alpha_{13}=-5,5$.							

c_{11}, c_{22}, c_{33} : 2%; c_{12}, c_{13}, c_{23} : 2%; c_{44}, c_{55}, c_{66} : 1%; die übrigen c_{ij} : 5%.

T_{11}, T_{22}, T_{33} : 3%; T_{44}, T_{55}, T_{66} : 10%; die übrigen T_{ij} : teils > 10%.

$\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$: 3%; α_{13} : 10%.

Diskussion

SnF_2 weist eine hohe elastische Anisotropie auf. Der longitudinale elastische Widerstand c_{11} , bezogen auf ein beliebiges kartesisches Bezugssystem mit den Achsen e'_i nimmt innerhalb der Symmetrie-Ebene (010) ein absolutes Maximum von $5,025 \cdot 10^{11} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ unter einem Winkel von $-11,95^\circ$ gegen e_1 und ein relatives Minimum von 2,640 unter einem Winkel von $-66,8^\circ$ gegen e_1 an (Drehsinn $e_1 \rightarrow e_3$). Das absolute Minimum beobachtet man in Richtung der zweizähligen Achse mit $c_{22}=2,065$. Das Verhältnis der absoluten Extremwerte liegt mit 2,43 weit über den entsprechenden Zahlen anderer Fluoride (CaF_2 : 1,28; BaF_2 : 1,01; MgF_2 : 1,50; MnF_2 : 1,55). Dies mag als ein erster Hinweis auf Besonderheiten in den Bindungen in SnF_2 gegenüber anderen Fluoriden angesehen werden.

Noch eindrucksvoller tritt dieses unterschiedliche Verhalten in der Beziehung zwischen Molvolumen V_{Mol} und der Volumenkompressibilität K hervor. In isotypen Reihen von Ionenkristallen und auch bei nichtisotypen, jedoch chemisch strukturell verwandten Kollektiven von Ionenkristallen gilt für je zwei Glieder I und II der Reihe⁴:

$$\frac{K(\text{I})}{K(\text{II})} = \frac{Q(\text{II})}{Q(\text{I})} \cdot \frac{V_{\text{Mol}}(\text{I})^{1/3}}{V_{\text{Mol}}(\text{II})^{1/3}} \cdot \frac{z(\text{II})^2}{z(\text{I})^2}.$$

z ist die mittlere Ionenwertigkeit, Q ein vom Molvolumen unabhängiger Koeffizient, der solche Beiträge zu den elastischen Größen berücksichtigt, welche auf die vom Coulomb-Potential nicht erfaßten speziellen Eigenschaften der Bausteine, wie z. B. Polarisierbarkeit, Symmetrie und Zustände der Elektronenhülle, zurückzuführen

sind. Der Vergleich der Kompressibilitäten läuft demnach auf eine Diskussion der Q -Werte hinaus. Bei verwandten Kristallarten findet man nur geringe Unterschiede in den Q -Werten. Zum Beispiel ist

$$Q(\text{CaF}_2)/Q(\text{MgF}_2)^5 = 1,125;$$

$$Q(\text{BaF}_2)/Q(\text{CaF}_2)^4 = 1,14$$

und $Q(\text{CaF}_2)/Q(\text{Ca-Formiat})^6 = 1,10$.

Aus den hier gemessenen elastischen Konstanten erhält man für SnF_2 eine Volumkompressibilität von $0,606 \cdot 10^{-11} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ und mit den bekannten Molvolumina für $Q(\text{CaF}_2)/Q(\text{SnF}_2)$ den Wert 3,54, wenn man für beide Kristalle eine gleiche mittlere Ladung annimmt. Als Ursache für die wesentlich erhöhte Kompressibilität und die vergleichsweise geringeren elastischen Widerstände ist eine starke kovalente Bindung zwischen Zinn- und Fluor-Atomen anzunehmen, die zu einer Verringerung der effektiven Ladung der Bausteine und damit zu einer erheblichen Schwächung der Ionenbindung führt.

In welchem Umfang sich dabei SnF_2 -Moleküle bilden, kann mit diesen Daten allein noch nicht entschieden werden.

Ein empfindliches Kriterium für die Existenz bestimmter Bindungsanteile liefern die Abweichungen von den Cauchy-Relationen⁷, die eine Tensorinvariante zweiter Stufe des Elastizitätstensors darstellen. Übertreffen die Scherwiderstände $c_{9-i-j, 9-i-j}$ die entsprechenden Querkontraktionskoeffizienten bei weitem wie im Falle von SnF_2 ($c_{66} > c_{12}$; $c_{55} > c_{13}$; $c_{44} > c_{23}$), so kann auf die Existenz starker kovalenter oder anderer gerichteter Bindungsanteile geschlossen werden. Ähnlich wie SnF_2 verhält sich in dieser Hinsicht auch α -Schwefel⁸, dessen kovalent gebundene S_8 -Ringe ein Molekülgitter aufbauen.

Die thermoelastischen Konstanten, die die relative Abnahme der elastischen Widerstände mit steigender Temperatur beschreiben, erreichen in SnF_2 mehr als das Dreifache der Werte anderer Difluoride, wie z. B.

⁴ S. HAUSSÜHL, Phys. Stat. Sol. **3**, 1072 [1963].

⁵ S. HAUSSÜHL, Phys. Stat. Sol. **28**, 127 [1968].

⁶ S. HAUSSÜHL, Z. Kristallogr. **118**, 33 [1963].

⁷ S. HAUSSÜHL, Phys. kondens. Materie **6**, 181 [1967].

⁸ S. HAUSSÜHL, Z. Naturforsch. **24a**, 865 [1969].

CaF_2^4 , BaF_2^4 , MgF_2^5 , MnF_2^5 . Dasselbe gilt für den thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten. Die Unterschiede in der thermischen Ausdehnung können qualitativ mit Hilfe der Grüneisenschen Beziehung aus der höheren Kompressibilität gedeutet werden. Da die thermoelastischen Konstanten mit der thermischen Ausdehnung über die Abhängigkeit der elastischen Kon-

stanten von den Gitterdimensionen verknüpft sind, ist auch das thermoelastische Verhalten von SnF_2 qualitativ verständlich.

Ein tieferer Einblick in die Bindungsverhältnisse des SnF_2 kann erst durch eine detaillierte Strukturbestimmung, verbunden mit einer Analyse der spektroskopischen Eigenschaften, gewonnen werden.

Reaktionen von pulsradiolytisch erzeugtem $\text{CH}(^2\Pi)$ mit Methan und anderen Substanzen

M. W. BOSNALI und D. PERNER

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich, GmbH

(Z. Naturforsch. 26 a, 1768—1769 [1971]; eingeg. am 18. August 1971)

In der Photolyse¹ und Radiolyse² von Methan wird neben anderen kurzlebigen Produkten das CH -Radikal als wichtiges Zwischenprodukt gebildet. Ausführliche Arbeiten über Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionen des CH machten BRAUN und Mitarbeiter^{1,3}. Bei den in unserem Laboratorium am Methan unternommenen pulsradiolytischen Untersuchungen wurde die Kinetik des $\text{CH}(^2\Pi)$ -Radikals mit Hilfe kinetischer Absorptionsspektroskopie erneut untersucht. Dabei ergaben sich starke Abweichungen von den in der Literatur zitierten Geschwindigkeitskonstanten.

Experimentelles und Resultate

Eine Beschreibung der Apparatur findet sich in einer früheren Arbeit⁴. Die Zeitauflösung der hier verwendeten Meßanordnung betrug maximal etwa 2 ns. Die Kinetik der nach pseudo 1. Ordnung ablaufenden Reaktionen wird trotz der Lichtlaufzeit von 6,6 ns für 2 m Lichtweg bei Beachtung gewisser Voraussetzungen nicht verändert⁴. Die Anregung erfolgte mit 600 kV-Elektronenpulsen von 3 ns Halbwertsdauer. Nach einer primären Identifikation der $\text{CH}(^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi)$ -Bande bei 314,44 nm durch photographische Aufnahmen wurden alle weiteren Messungen im intensivsten Bereich der Bande mit einer Bandbreite von 0,04 nm durchgeführt. Die Anwendbarkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes war gegeben, wie eine Überprüfung durch Variation der Lichtweglänge zeigte.

Tabelle 1 gibt die Ausbeute an CH und die Geschwindigkeitskonstante k_2 für verschiedene Methandrucke. Deutlich sieht man, daß bei 202 Torr CH_4 die Reaktion bereits zu rasch verlief, um mit unserer Anordnung noch einwandfrei gemessen werden zu können. Das CH bildete sich sofort währenddes Elektronen-

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstante k_2 und optische Dichte des $\text{CH } ^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi$ -Übergangs für verschiedene Methandrucke und absorbierte Energien.

Methan- druck Torr	Licht- weg m	Optische Dichte $\log(I_0/I)$	$k \times 10^{-10}$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Dosis ^b $\times 10^{-18}$ eV/Puls
11,15	6	0,180	1,99	1,9
19,1	6	0,176	2,10	2,5
52	2	0,108	2,09	4,9
103	2	0,106	1,89	5,8
202	2	0,073	(1,60) ^a	6,7

^a Wert wurde bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

^b N_2O -Dosimetrie, $G(\text{N}_2) = 12,4$ (der Unterschied der „Stopping Power“ von N_2O und CH_4 wurde berücksichtigt¹¹).

pulses, eine sekundäre Entstehung wurde nicht beobachtet.

Um Reaktionen des CH mit anderen Stoffen zu messen, wurden Gemische von etwa 15 Torr Methan mit Zusätzen unterschiedlicher Menge bestrahlt. Die aus Stern-Volmer-Auftragungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von CH mit verschiedenen Substanzen.

Substanz	$k \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ diese Arbeit	Literatur
CH_4	$(2,01 \pm 0,05) \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^9$ ^a
C_3H_8	$(8,2 \pm \frac{1}{2}) \times 10^{10}$	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$(7,8 \pm 0,7) \times 10^{10}$	
C_2H_4	$(6,9 \pm 0,6) \times 10^{10}$	
C_2H_2	$(4,5 \pm \frac{0,9}{0,4}) \times 10^{10}$	
H_2O	$(2,7 \pm \frac{0,5}{0,2}) \times 10^{10}$	
NH_3	$(5,9 \pm \frac{0,5}{0,9}) \times 10^{10}$	6×10^7 ^b
N_2	$(6,1 \pm \frac{1}{3}) \times 10^8$	$4,3 \times 10^7$ ^a
H_2	$(1,05 \pm 0,12) \times 10^{10}$	$6,2 \times 10^8$ ^a
O_2	$\leq 2,4 \times 10^{10}$	
CO	$2,9 \times 10^9$	

^a Zitat¹.

^b D. R. SAFRANY, R. R. REEVES u. P. HARTECK, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3160 [1964].

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. PERNER, Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

¹ W. BRAUN, K. H. WELGE u. J. R. MCNESBY, J. Chem. Phys. 45, 2650 [1966].

² S. GORDON, W. A. MULAC u. P. NAGIA, Proc. IV. Intern. Congr. Rad. Res., Evian 1970, in press.

³ W. BRAUN, J. R. MCNESBY u. A. M. BASS, J. Chem. Phys. 46, 2071 [1967].

⁴ D. PERNER u. J. W. DREYER, Ber. Bunsenges. 75, 420 [1971].

¹¹ D. W. HUYTON u. T. W. WOODWARD, Rad. Res. Rev. 2, 205 [1970].

In Tab. 3 werden die 100 eV-Ausbeuten für einige Produkte angegeben. Mit diesen Ausbeuten soll der Extinktionskoeffizient für den Übergang $C^2 \Sigma^+ \leftarrow X^2 II$ abgeschätzt werden.

Tab. 3. 100 eV-Ausbeuten bei der Pulsradiolyse von Methan. Methandruck 100 Torr, absorbierte Energie $5,8 \cdot 10^{18}$ eV/Puls.

	Reines Methan			Methan mit Zusätzen in Mol-%				
	diese Arbeit	a	b	2,7% O ₂	1,0% NO	2,5% NO	1,1% H ₂ S	2,5% H ₂ S
C ₂ H ₂	0,6	0,85	0,6	0,5	0,4	0,6	c	c
C ₂ H ₄	1,2	1,05	0,8	2,1	2,2	2,2	2,1	2,1
C ₂ H ₆	2,1	1,93	1,05	1,6	1,0	0,6	0,9	0,7
C ₃ H ₈	0,07	—	—	0,07	—	—	c	c

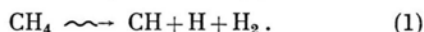
a R. W. HUMMEL u. J. A. HEARNE, J. Phys. Chem. **75**, 1164 [1971].

b R. W. CAHILL, A. K. SEELER u. R. A. GLASS, J. Phys. Chem. **71**, 4564 [1967].

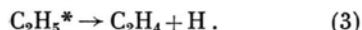
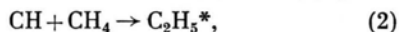
c Messung war nicht möglich.

Diskussion

Die Entstehung des CH(²II) während des Elektronenpulses läßt vermuten, daß seine Bildung unter radiolytischen Bedingungen über den Zerfall angeregter Zustände wie bei der Photolyse verläuft (1).



Aus dem Auftreten des C₂H₄ als Hauptprodukt bei der Photolyse wurden die Reaktionen (2) und (3) postuliert¹.



Ähnlich diesen Reaktionen wurde die Bildung von C₂H₄ in anderen Untersuchungen durch die Reaktion des CH mit Alkanen erklärt⁵.

Neben CH treten bei der Radiolyse des Methans noch die neutralen Produkte H, C, CH₂ und CH₃ auf⁶, wobei H und CH₃ am häufigsten sind. Die hauptsäch-

lichen Ionen sind bei höheren Methandrücken die sekundär gebildeten Ionen CH₅⁺ und C₂H₅⁺. Das C₂H₅⁺ entsteht mit einem G-Wert⁷ von ca. 1 und ergibt im Verlauf seiner Reaktion zumindest teilweise C₂H₄⁸. Die Reaktion von CH₃-Radikalen miteinander führt ausschließlich zu Äthan⁹. Sind im Reaktionsraum CH₂ und CH₃ vorhanden, so wird C₂H₂ und C₂H₆ beobachtet¹⁰. Bei zusätzlichem Vorhandensein von H und CH wird Äthylen gebildet¹.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, wird die Ausbeute an Äthylen durch Radikalfänger wie O₂, NO und H₂S vermehrt. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Äthylen kann daher nicht durch langsam ablaufende Radikalreaktionen entstanden sein, sondern muß durch rasche Reaktionen, wie die des CH mit CH₄ oder Ionenreaktionen gebildet worden sein. Nimmt man an, daß die Reaktion des CH mit CH₄ im wesentlichen zu C₂H₂ und C₂H₄ führt, deren Gesamtausbeute $G(C_2H_2) + G(C_2H_4)$ etwa 2,5 beträgt, und nimmt man die durch Ion-Molekülreaktionen entstandene Ausbeute dieser Produkte mit $G \sim 1$ an, so bleibt für $G(CH) \sim 1,5$. Aus dieser groben Abschätzung wird ein dekadischer Extinktionskoeffizient K von $20\,000\,M^{-1}\,cm^{-1}$ für den Übergang $CH\,C^2\Sigma^+ \leftarrow X^2II$ erhalten. Zum Vergleich beträgt der mit dem k_2 dieser Arbeit korrigierte Extinktionskoeffizient von BRAUN und Mitarbeiter³ $10\,700\,M^{-1}\,cm^{-1}$.

Wie die Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 2 zeigen, ist das CH sehr reaktiv gegenüber vielen Substanzen. Wenn man vom Methan absieht ist die Stoßausbeute bei der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen ca. 1/4.

Über den genauen Reaktionsmechanismus und die Reaktionsprodukte können wir im Augenblick nichts aussagen, jedoch macht das CH bei den Kohlenwasserstoffen höchstwahrscheinlich Einschubreaktionen in die C—H- oder C—C-Bindung.

Es soll in zukünftigen Untersuchungen versucht werden, mit Hilfe der Produktanalyse Aufschluß über den genauen Verlauf solcher Reaktionen zu gewinnen.

⁵ A. P. WOLF u. G. STÖCKLIN, Abstracts 146th Natl. Meeting of Amer. Chem. Soc., Denver Colo., J. 1964, p. 32 C.

⁶ Im Verlauf der Untersuchungen wurde noch CH₃(X²A₂'') durch seine Absorption bei 215,76 bzw. 216,36 nm nachgewiesen. Es wurde keine Absorption des CH₂(¹A₁) im Bereich 550–900 nm gefunden. Dagegen wurde CH₂ bei der Radiolyse bereits indirekt nachgewiesen: P. J. AUSLOOS u. S. G. LIAS, J. Chem. Phys. **38**, 2207 [1963]; R. W. HUMMEL, Int. J. Rad. Phys. Chem. **2**, 31 [1970].

⁷ P. J. AUSLOOS u. S. G. LIAS, J. Chem. Phys. **38**, 2207 [1963].

⁸ F. CACACE, G. CIRANNI u. A. GUARINO, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2903 [1966].

⁹ N. BASCO, D. G. L. JAMES u. R. D. SUART, Int. J. Chem. Kin. **2**, 215 [1970].

¹⁰ W. BRAUN, A. M. BASS u. M. PILLING, J. Chem. Phys. **52**, 5131 [1970].