

linear von der Konzentration c ab, entsprechend einem bimolekularen Mechanismus für die Bildung des unsymmetrischen Excimeren. Aus dieser Linearität kann formal eine Halbwertskonzentration $c_{h,II}$ für die Bildung des unsymmetrischen Excimeren angegeben werden. Der experimentell bestimmte Wert

$$c_{h,II} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

¹ TH. FÖRSTER, Angew. Chem. **81**, 364 [1969].

² M. ZANDER u. W. H. FRANKE, Chem. Ber. **99**, 1279 [1966].

³ M. ZANDER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1521 [1970].

⁴ V. ERN, L. J. GUGGENBERGER u. G. J. SLOAN, J. Chem. Phys. **54**, 5371 [1971].

deutet, z. B. im Vergleich mit Pyren, auf eine hohe Bildungswahrscheinlichkeit des unsymmetrischen Excimeren.

Wir danken Herrn Prof. TH. FÖRSTER für die Ermöglichung dieser Arbeit.

⁵ J. B. BIRKS, D. J. DYSON u. I. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. London A **275**, 575 [1963].

⁶ G. HOFFMANN u. H. STEIDL (wird veröffentlicht).

A Liquid Self-Diffusion Model

A. LODDING

Physics Department, Chalmers University of Technology
Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **27 a**, 873–874 [1972]; received 24 March 1972)

The postulate that a liquid possesses characteristic frequency and energy of vibration, and that all other energy goes to "free" diffusion, leads to the relation

$$\left\{ \begin{aligned} D_{\text{self}} &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} \cdot V^{1/3} \cdot f(T/T_m) \\ f(T/T_m) &= A \cdot \left(1 + \frac{L}{3 k T_m} \right)^{-1/2} \left[\frac{T}{T_m} - \left(1 - \frac{L}{3 k T_m} \right) \right], \end{aligned} \right.$$

where T_m is the melting point, M the atomic mass, V the atomic volume and L the heat of fusion. A is a constant obtainable from the Lindemann relation, 0.36 for the alkali metals, 0.30 for noble metals. This relation is in very good agreement with experimental self-diffusion data of liquid metals.

From considerations of the frequency spectra of liquid metals, BROWN and MARCH¹ derive the following relation for the self-diffusion coefficient D_m of a monatomic liquid at the melting point T_m :

$$D_m \cong k T_m / \nu_s M, \quad (1)$$

where k is Boltzmann's constant, M the atomic mass and ν_s the Debye frequency of the solid.

Equation (1) can be obtained (see also NACHTRIEB²) from the Einstein relation

$$D = \frac{1}{6} \frac{\bar{\lambda}^2}{\tau} \quad (2)$$

when one assumes that the time τ between successive displacements (r.m.s. value $\bar{\lambda}^2$) is the inverse of ν_s (which corresponds to "free" diffusion) and further that

$$\frac{1}{2} M \nu_s^2 \bar{\lambda}_m^2 = 3 k T_m. \quad (3)$$

According to this, twice the total kinetic energy of the atoms would be responsible for the diffusion process, which does not seem very plausible.

Reprint requests to Dr. A. LODDING, Physics Department, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

It may be better justified to replace the RHS of (3) with $\frac{1}{2} L$, where L is the heat of fusion. The concept is hereby brought in, that it is the heat of fusion that introduces "fluidity" as manifested by "free" diffusion. One may further postulate that if the liquid is supercooled below T_m the fluidity contribution of energy is used up at a temperature T_0 given by the equation

$$\frac{1}{2} L = \frac{3}{2} k T_m - \frac{3}{2} k T_0. \quad (4)$$

By analogy with the Lindemann relation³

$$\nu_s = C_L (k T_m / M)^{1/2} / V^{1/3}, \quad (5)$$

where V is the volume per atom and C_L a constant for a class of liquids (4.8 for the alkali metals, 5.8 for noble metals), one may then define a Debye frequency of the liquid,

$$\nu_l = C_L (k T_0 / M)^{1/2} / V^{1/3}, \quad (6)$$

where the "highest solid temperature" T_m is replaced by the "lowest liquid temperature" T_0 , such that

$$\nu_l = (1 - L/3 k T_m)^{1/2} \nu_s. \quad (7)$$

Accepting finally, as in the argument leading to (3), that beyond the contribution due to vibration, $3 k T_0$, all thermal energy is diffusive (in principle: when the amplitude of vibration exceeds the critical amplitude of melting, the displacement becomes irreversible) one gets

$$\frac{1}{2} M \nu_l^2 \bar{\lambda}^2 = \frac{1}{2} [3 k (T - T_m) + L]. \quad (8)$$

Putting $\tau = \nu_l^{-1}$ in Eq. (2) and substituting into (8) yields

$$D = \frac{1}{2} (k T_m / \nu_l M) [(T/T_m) - 1 + L/3 k T_m], \quad (9)$$

and with (7) and (5)

$$D = (k T_m / M)^{1/2} V^{1/3} \frac{(T/T_m) - 1 + (L/3 k T_m)}{2 C_L (1 - L/3 k T_m)^{1/2}}. \quad (10)$$

This final expression can be more illustratively written

$$\left\{ \begin{aligned} D/D_m &= 1 + \frac{(T/T_m) - 1}{L/3 k T_m}, \\ D_m &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} \cdot V^{1/3} \cdot \frac{V^{1/3} (L/3 k T_m)}{C_L \sqrt{1 - (L/3 k T_m)}}. \end{aligned} \right. \quad (11 a)$$

$$(11 b)$$



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 digitalized 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.

Equation (11 a) describes the temperature dependence of self-diffusion, (11 b) the self-diffusion coefficient at the melting point.

A careful recent analysis of experimental self-diffusion data for the alkali metals⁴ has yielded the following systematics:

$$\left\{ \begin{array}{l} D/D_m = 1 + \frac{(T/T_m - 1)}{\alpha} \\ \alpha = 0.275 \pm 0.008 \end{array} \right. \quad (12 a)$$

and

$$\left\{ \begin{array}{l} D_m = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} V^{1/3} \beta \\ \beta = 0.112 \pm 0.008 \end{array} \right. \quad (12 b)$$

¹ R. C. BROWN and N. H. MARCH, Phys. Chem. Liquids **1**, 141 [1968].

² N. H. NACHTRIEB, Adv. Phys. **16**, 309 [1967].

³ See, e. g., N. F. MOTT and H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford Univ. Press, New York 1958.

Obviously Eqs. (12) have the same form as Eqs. (11), with

$$\alpha_{\text{theor}} = L/3 k T_m$$

and

$$\beta_{\text{theor}} = \sqrt[3]{3} (\alpha_{\text{theor}}/C_L) (1 - \alpha_{\text{theor}})^{-1/2}.$$

The appropriate values of C_L and L can be found in the literature^{3, 5}. The mean value of α_{theor} for Li, Na, K, Rb and Cs is **0.273**, with less than 6% rms error. The β_{theor} value becomes **0.11** with an uncertainty (due to different possible ways to measure Debye frequencies) of about 10%.

The theoretically derived parameters α and β , which completely describe the self-diffusion characteristic, are seen to differ by at most a few percent from the experimental values.

⁴ S. J. LARSSON, C. ROXBERGH, and A. LODDING, Phys. Chem. Liquids, in press.

⁵ Liquid Metals Handbook, Navexos P 733 (Rev.), p. 40 and 42 [1954].

Gitterkonstantenmessungen mit dem Röntgen-Diffraktometer

H. EBEL und M. EBEL

Institut für Technische Physik, Technische Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. **27 a**, 874—876 [1972]; eingegangen am 23. März 1972)

Die Funktion des Diffraktometers mit Bragg-Brentano-Fokussierung kann als bekannt vorausgesetzt werden. Ebenso wurden die Parameter, welche die Gitterkonstantenbestimmung beeinflussen, bereits in zahlreichen Veröffentlichungen (z. B. Ref. ¹) abgehandelt. Ziel des vorliegenden Beitrages soll es sein, eine Auswertemethode zu entwickeln, die es gestattet, einerseits die interessierende Gitterkonstante möglichst genau zu bestimmen, andererseits die wesentlichsten Fehlergrößen, wie die Exzentrizität der Probe (displacement) und den Nullpunktsfehler quantitativ zu erfassen.

a) Eine Probenexzentrizität liegt dann vor, wenn die Probe den Fokussierungskreis (Röntgen-Blende — Goniometerachse — Detektorblende) nicht tangential berührt, sondern entweder schneidet, oder aber außerhalb derselben liegt. Bei Pulverproben wird man diesen Fehler kaum vermeiden können. Hoch- oder Tieftemperaturuntersuchungen bedingen zusätzlich eine mehr oder weniger große temperaturabhängige Probenexzentrizität².

b) Der Nullpunktsfehler ergibt sich auch bei exakt justiertem Goniometer im Falle einer Registrieraufnahme, wo die Zeitkonstante des Integrierkreises eine Verschiebung des Interferenzprofils in Registrierrichtung zur Folge hat. Eine selten beachtete Ursache für den Nullpunktsfehler stellt eine gegenseitige Verschiebung der Schreiberfedern für den Intensitäts- und Winkelverlauf dar.

Um nun die Justierung hinsichtlich der beiden genannten Fehlergrößen nicht unnötig zu verkomplizieren und außerdem die Temperaturabhängigkeit von a quantitativ erfassen zu können, kann der folgende Weg beschritten werden. Die Gitterkonstante a_i — entsprechend einem Glanzwinkel θ_i — mit einem Millerschen Zahlentripel h_i lautet

$$a_i = a_0 + a_0 \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{\cos^2 \theta_i}{\sin \theta_i} - a_0 \Delta \theta \cot \theta_i, \quad (1)$$

a_0 die tatsächliche Gitterdimension (z. B. die Gitterkonstante im kubischen System),

ΔR die Abweichung der Probenebene von der Goniometerachse,

R der Goniometerradius (Abstand Goniometerachse — Detektorblende),

$\Delta \theta$ der Nullpunktsfehler.

Werden die Registrierrichtung, die Winkelgeschwindigkeit des Goniometers und die Registrierzeitkonstante gleich gehalten, so ist der Nullpunktsfehler unabhängig vom Glanzwinkel. Es sind somit drei Unbekannte, nämlich ΔR , $\Delta \theta$ und a_0 vorhanden, die zu ihrer Beschreibung der Vermessung von mindestens drei Interferenzprofilen bedürfen. Die „falsche“ Gitterkonstante a_i wird z. B. für das kubische System aus dem gemessenen Schwerpunktswinkel θ_i des Profils, der Wellenlänge λ der charakteristischen Strahlung und dem Wertetripel h_i mit Hilfe der Braggschen Gleichung berechnet.

$$a_i = \frac{\lambda \sqrt{h_i^2}}{2 \sin \theta_i}. \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. EBEL, Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Karlsplatz 13, Österreich.