

Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte.

Von F. London in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1930.)

Die Molekularkräfte zerlegen sich in drei wesentlich verschiedene Bestandteile, von denen zwei, als Keesomscher Richteffect und Debyescher Induktions-effect, mutatis mutandis bereits früher untersucht wurden. Hinzu tritt als dritter Bestandteil der Wechselwirkung die kurzperiodische gegenseitige Störung der inneren Elektronenbewegung der Moleküle, welcher Beitrag bei den einfachsten nichtpolaren und auch noch bei schwach polaren Molekülen den Hauptbestandteil der Molekularattraktion darstellt. Er macht insbesondere die früher unvermeidliche Annahme einer Quadrupolstruktur der Edelgase entbehrlich. Die rein theoretische Bestimmung der Molekularkräfte, welche als Störungseffekte zweiter Ordnung zu behandeln sind, ist naturgemäß kaum auszuführen; dagegen lassen sich die Kräfte auf Grund ihres theoretischen Zusammenhanges mit den f -Werten der Dispersionsformel aus optischen Messungen abschätzen. Die so abgeschätzten Kräfte ergeben mit derjenigen Genauigkeit, mit der sie selbst sichergestellt sind, das van der Waalsche Attraktionsglied der empirischen Zustandsgleichung.

§ 1. Einleitung. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, einen allgemeinen Überblick über die Kräfte zwischen Molekülen* vom Gesichtspunkt der Quantenmechanik zu gewinnen. Es werden vor allem Kräfte in großen und mittleren Moleküldistanzen im Vordergrund der Untersuchung stehen. Für kleine Distanzen werden die Rechnungen naturgemäß sehr verwickelt, so daß man kaum hoffen kann, in absehbarer Zeit dort genaueren Aufschluß auf rein theoretischem Wege zu gewinnen; man wird deshalb auf diesem Gebiete halbempirische Verfahren bis auf weiteres nicht entbehren können. Aber anders als bei den interatomaren Kräften richtet sich hier das physikalische Interesse nicht so sehr auf die dynamischen Verhältnisse in kleinen Distanzen; es genügen diesbezüglich verhältnismäßig grobe Annahmen, wie etwa die einer harten Moleküloberfläche für einen ersten Überblick. Unser Ziel ist es vor allem, die in der Gasgleichung

* Wir benutzen hier die Bezeichnung „Molekül“ in ihrer ursprünglichen engeren Bedeutung ausschließlich für ein Gebilde von Atomen, welches keine freien Valenzen besitzt. In der spektroskopischen und quantentheoretischen Systematik hat sich diese Abgrenzung etwas verwischt; man pflegt sich dort allgemein für das gesamte Termsystem eines Gebildes zu interessieren, das nur hinsichtlich seiner Bestandteile aus Elektronen und Kernen charakterisiert ist. Bei der Systematik der dynamischen Wirkungen aber ist es das Gegebene, den Begriff des Moleküls so zu fassen, daß er nicht nur ein bloßes Beieinander von Partikeln, daß er vielmehr gleichzeitig eine dynamische Charakteristik ausspricht.

sich zeigende Molekularattraktion theoretisch zu fundieren, welche als Kraft von verhältnismäßig großer Reichweite angesehen wird, und die bekanntlich für den Übergang der Aggregatzustände flüssig-gasförmig maßgebend ist. Wir begrenzen unsere Aufgabe dahingehend, daß wir diese Kräfte hier nur größenordnungsmäßig an der Erfahrung erproben, daß wir dagegen den Einbau dieser Kräfte in die komplizierten genaueren Formen der Zustandsgleichung späteren spezielleren Untersuchungen überlassen, da das hier viel zu weit führen würde. In diesem Punkte also sind unsere Angaben als erste Orientierungen und durchaus nicht als das Letzte, was man darüber wird sagen können, zu betrachten.

Während die interatomaren Kräfte von der klassischen Mechanik in keiner Weise auch nur korrespondenzmäßig erfaßt werden können, dürften die im folgenden betrachteten Molekularkräfte nicht so sehr der Quantenmechanik eigentümlich sein. Daß wir auf diesen Gegenstand in extenso jetzt eingehen, nachdem er bereits vor etwa 10 Jahren in einer Reihe von Arbeiten* eingehend behandelt wurde, hat seinen Grund darin, daß die Idealisierungen, welche unter den damaligen Modellvorstellungen diskutabel waren (mit statischen, polarisierbaren Ladungsanordnungen), heute in keiner Weise mehr befriedigen.

Man hat damals geglaubt, den Edelgasen bei der Erklärung der van der Waalsschen Attraktion Quadrupolmomente von nicht unbeträchtlicher Größe beilegen zu dürfen, während wir heute zu wissen glauben, daß die Edelgase keine konstanten Multipole tragen, sondern Kugelsymmetrie besitzen.

Bei den nicht-polaren zweiatomigen Molekülen wäre an sich die Quadrupolvorstellung auch den heutigen Vorstellungen gemäß. Aber speziell bei H_2 kann man das Quadrupolmoment ziemlich genau berechnen und bekommt für das wellenmechanische Modell ein erheblich kleineres Moment, als es damals aus der Größe der van der Waalsschen Attraktion rückwärts erschlossen wurde und welches allerdings mit dem des früheren H_2 -Modell von Bohr und Debye ganz gut übereingestimmt hatte (vgl. Tabelle 1). Hierbei besteht zwischen der für die Wechselwirkung maßgebenden Größe τ und den Komponenten $\Theta_x, \Theta_y, \Theta_z$ des auf Hauptachsen bezogenen Quadrupolmoments der Zusammenhang

$$\tau^2 = \Theta_x^2 + \Theta_y^2 + \Theta_z^2 - \Theta_x \Theta_y - \Theta_y \Theta_z - \Theta_z \Theta_x.$$

* Vor allem P. Debye, Phys. ZS. **21**, 178, 1920; **22**, 302, 1921; W. H. Keesom, Proc. Amsterdam **18**, 636, 1915; **23**, 939, 1920; **24**, 162, 1921; Phys. ZS. **22**, 129, 643, 1921; F. Zwicky, ebenda **22**, 449, 1921; H. Falkenhagen, ebenda **23**, 87, 1922.

Tabelle 1. Quadrupolmomente von H_2 nach verschiedenen Theorien.

	Quadrupolmoment ϵ
Aus der van der Waalsschen Attraktion . {	3,2 bzw. $5,6 \cdot 10^{-26}$ (Debye)
	$1,17 \cdot 10^{-26}$ (Keesom)
Bohr-Debye-Modell	$2,03 \cdot 10^{-26}$
Wellenmech. Modell (erste Näherung) . . .	$0,39 \cdot 10^{-26}$

Da die van der Waalssche Attraktion unter den damals zugrunde gelegten Vorstellungen proportional dem Quadrat des Quadrupolmoments ist, erhielt man für das wellenmechanische Modell unter sonst gleichen Verhältnissen nur $\frac{1}{9}$ (nach Keesom) bzw. $\frac{1}{67}$ bzw. $\frac{1}{206}$ (nach Debye) des wirklichen Wertes der Konstanten a der van der Waalsschen Gleichung. Das wellenmechanische Modell hat eine wesentlich gleichmäßigere Ladungsverteilung als das Bohr-Debye-Modell. Charakteristischerweise hat das Hauptmoment des letzteren in der Kernverbindungsline umgekehrtes Vorzeichen als in der dazu senkrechten Richtung, bei dem wellenmechanischen Modell dagegen gleiches Vorzeichen. Der wellenmechanische Wert wurde unter Zugrundelegung der von Heitler und dem Verfasser verwandten Eigenfunktion „nullter Näherung“ des Moleküls berechnet. Da dieselbe die Dissoziationsenergie mit einer Genauigkeit von etwa 25% liefert, ist auch für den angegebenen Quadrupolwert keine größere Genauigkeit zu beanspruchen. Aber jedenfalls geht aus dieser Betrachtung hervor, daß die früher plausiblen Quadrupolmomente für H_2 — und dasselbe dürfte für die noch erheblich größer angenommenen Momente von N_2 , O_2 , Cl_2 gelten — nicht mit den Ladungsverteilungen der heute bevorzugten Modellvorstellungen verträglich sind, daß die von ihnen bedingten dynamischen Wirkungen nur einen kleinen Teil der van der Waalsschen Attraktion übernehmen können, daß dieselben bei Edelgasen insbesondere überhaupt nicht in Betracht kommen, daß es also noch andere, und zwar wesentlich stärkere Kraftwirkungen geben muß, welche nicht an die Existenz eines molekularen Quadrupols ausschließlich geknüpft sein können. Das ist in der Tat der Fall.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit haben Eisenschitz und der Verfasser gezeigt, daß zwischen den kugelsymmetrischen H-Atomen in großer Entfernung Anziehungskräfte bestehen, deren Potential der sechsten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional ist, und welche daher die früher betrachteten und nur unter Antizipation polarisierbarer Quadrupolmoleküle überhaupt auftretenden Kräfte (mit einem Potential

umgekehrt proportional der achten Potenz der Entfernung) auf große Distanzen unter allen Umständen überwiegen*. Es zeigt sich nun, daß sich diese Wirkungen, die man selbst für die einfachsten Moleküle kaum je wird direkt berechnen können, aus spektroskopischen Daten und der Kenntnis der Molrefraktion leicht abschätzen lassen, und daß diese Kräfte mit derjenigen Genauigkeit, mit der sie selbst bestimmt sind, die van der Waalssche Attraktion nicht nur bei den kugelsymmetrischen Edelgasen darstellen, sondern auch einen wesentlichen Teil der Attraktion bei zweiatomigen nicht-polaren und sogar der schwach polaren Moleküle bilden.

Der hier entwickelten Theorie ist eigentümlich, daß sie wirklich einer — wenn auch gegenwärtig noch sehr rohen — Kontrolle fähig ist, da sie eine Beziehung zwischen lauter meßbaren Größen darstellt. Sie exponiert sich damit erheblich mehr als die früheren Theorien, welche als wesentliche Ursache der Attraktionskräfte für nichtpolare Moleküle ein molekuläres Quadrupolmoment voraussetzten; da dasselbe jedoch theoretisch wie experimentell bisher kaum zu bestimmen war, sah man den Hauptwert der früheren Theorien gerade darin, daß sie rückwärts die unbekannten Quadrupole erstmalig aus den van der Waalsschen Konstanten zu berechnen gestatteten. Es war eine *petitio principii*, wenn man damals dazu geführt wurde, auch den Edelgasen Quadrupole, und zwar zum Teil recht beträchtliche (z. B. für Xenon $18,9 \cdot 10^{-26}$) beizulegen.

§ 2. Allgemeine Systematik der intermolekularen Kräfte. Für die Betrachtung der Molekularkräfte, wie wir sie hier vorschlagen, ist charakteristisch, daß sie die Molekularattraktion — im Gegensatz zu den chemischen Kräften — als einen Störungseffekt zweiter Ordnung darstellt. Das erweist sich als streng richtig für die einatomigen Edelgase, denn dieselben sind kugelsymmetrisch. Bei mehratomigen Molekülen bedeutet es eine durchaus legale Vernachlässigung. Ein solches Molekül ist im niedrigsten Rotationszustand** ($J = 0$) kugelsymmetrisch, für $J = 1$ besteht allerdings nur Quadrupolsymmetrie***, $J = 2$ Oktupolsymmetrie usw. Abgesehen davon, daß diese Zustände außer für $J = 1$ bereits eine so hohe

* R. Eisenschitz und F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930. Im folgenden l. c. bezeichnet. Schon früher sind derartige Wirkungen in einer Untersuchung von S. C. Wang aufgetreten (Phys. ZS. **28**, 663, 1927), ohne jedoch in ihrer Bedeutung erkannt worden zu sein.

** J bezeichnet die Rotationsquantenzahl des Moleküls.

*** Wegen der Dichteverteilung $\cos^2 \vartheta$ bzw. $\sin^2 \vartheta$ der Kugelfunktionen P_1^0 bzw. P_1^1 .

Symmetrie besitzen, daß ihre Wechselwirkung gegenüber den uns interessierenden Kräften unter allen Umständen zu vernachlässigen ist, wird man meist über die räumlichen Orientierungen der Moleküle zu mitteln haben, so daß sich der außerordentlich kleine Fehler, den man ursprünglich bei dieser Vernachlässigung begeht, jedenfalls nachträglich kompensiert. Selbstverständlich hat es auch in der Quantenmechanik seinen guten Sinn, von Dipolmolekülen usw. zu reden. Daß diese Gebilde zunächst scheinbar eine größere Symmetrie zeigen, beruht darauf, daß die quantenmechanische Beschreibung bereits eine Mittelung über alle Phasen vorwegnimmt.

Wir werden hier von der Tatsache der Entartung absehen dürfen, welche auf der Gleichheit der Bestandteile der Moleküle (Elektronen und Kerne) beruht. Denn diese Entartung spaltet erst bei kleinen Distanzen auf und führt nur zu Kräften kurzer Reichweite (Valenzkräften). Einzig die wirkliche Resonanzentartung zwischen zwei Systemen, die ein Energiequant austauschen können, werden wir gelegentlich genauer zu berücksichtigen haben. Wir schließen uns im folgenden unmittelbar an die Betrachtungen von R. Eisenschitz und dem Verfasser (l. c., II, § 3) an. Die Störungsenergie zweiter Ordnung, welche die Wechselwirkung eines Moleküls im Zustand k mit einem anderen im Zustand l beschreibt, wird bekanntlich, wenn man von Entartungen absieht, durch den Ausdruck gegeben:

$$\mathcal{E}_{kl}^{(2)} = \sum_{k', l'}' \frac{|V_{kl, k' l'}|^2}{E_k + E_l - E_{k'} - E_{l'}}. \quad (1)$$

Σ' besagt, daß Summanden mit verschwindendem Nenner wegzulassen sind. $V_{kl, k' l'}$ bedeutet die Matrix der Wechselwirkungsenergie, sie ist von der Moleküldistanz R explizite abhängig. Wenn man mit V den Operator der Wechselwirkung, mit ψ_k bzw. φ_l die Eigenfunktionen der einzelnen Moleküle und die Eigenwerte mit E_k bzw. E_l bezeichnet, so ist $V_{kl, k' l'}$ definiert durch

$$V_{kl, k' l'} = \int \bar{\psi}_k \varphi_l [V \psi_{k'} \varphi_{l'}] d\tau_1 d\tau_2, \quad (2)$$

wobei über den Konfigurationsraum beider Moleküle bei festgehaltener Lage der Molekülschwerpunkte integriert wird. Die Schwerpunktskoordinaten werden hierbei als Parameter behandelt. Entwickeln wir den Ausdruck (2) nach Potenzen des reziproken Abstandes R der Molekülschwerpunkte, so erhalten wir eine Reihe, welche mit $1/R^3$ beginnt, da die Moleküle als ungeladen vorausgesetzt sind:

$$V_{kl, k' l'} = \frac{\mu_{kk'} \mu_{ll'}}{R^3} P_3 + \frac{\tau_{kk'} \mu_{ll'}}{R^4} P_4 + \frac{\mu_{kk'} \tau_{ll'}}{R^4} P_4 + \frac{\tau_{kk'} \tau_{ll'}}{R^5} P_5. \quad (3)$$

Hierbei bedeutet $\mu_{kk'}$ das zu der Ladungsverteilung $\psi_k \bar{\psi}_{k'}$ gehörende Dipolmoment ($= 0$ bei sogenannten verbotenen Übergängen), $\tau_{kk'}$ entsprechend das Quadrupolmoment usw. $P_3, P_4 \dots$ sind Funktionen von der Größenordnung 1 der räumlichen Orientierung der betreffenden Multipole, deren genaue Form uns erst später interessieren wird. Wir werden uns im folgenden hauptsächlich auf das erste Glied dieser Entwicklung beschränken, welches im allgemeinen den Ausschlag gibt, wenngleich im Auge zu behalten ist, daß auf die hier in Frage kommenden relativ kleinen Distanzen auch die höheren Multipole eine erhebliche Rolle spielen können. Das erste Glied liefert einen Beitrag zur Wechselwirkung (1), welcher proportional R^{-6} ist, und zwar, wie wir sogleich zeigen, für den Normalzustand stets Anziehung.

Der Ausdruck (1) der Störungsenergie ist nur so lange korrekt, als die Energiedifferenz im Nenner wesentlich größer ist als das zugehörige Matrixelement des Zählers:

$$|V_{k'l, k'l'}| \ll |E_k + E_l - E_{k'} - E_{l'}|. \quad (4)$$

Bei zweiatomigen Molekülen mit Dipolmoment ist diese Bedingung nur auf große Distanzen erfüllt. Denn die Rotationszustände derselben liegen ziemlich dicht; bei Moleküldistanzen kleiner als etwa 5 bis 10 Å ist bereits die Bedingung (4) nicht mehr erfüllt. Wir werden daher das Störungsverfahren von vornherein diesen Verhältnissen anzupassen haben. Die Methode ist im wesentlichen die Verallgemeinerung eines Verfahrens, welches Kallmann und der Verfasser zur Untersuchung der Energieübertragung zwischen zwei Systemen bei unscharfer Resonanz verwandt haben*; wir bezeichnen diesen Fall als eine „unscharfe Entartung“ und behandeln ihn in § 7 und 8. Wie bei der echten Entartung ist — um das Resultat der Untersuchung vorwegzunehmen — auch für die unscharfe Entartung charakteristisch, daß Energiestörungen von erster Ordnung, d. h. von der Größenordnung der ersten Potenz der Elemente der Störungsmatrix auftreten können, obwohl alle Diagonalelemente der Störungsmatrix verschwinden. Man erhält auf mittlere Distanzen z. T. Wechselwirkungen, deren Potential sich wie R^{-3} verhält, solange ihr Wert den Abstand der Rotationsterme übertrifft, um bei großen Abständen schließlich asymptotisch wie R^{-6} abzufallen. Einen nennenswerten Beitrag liefert aber nur das tiefste Rotationsniveau; diese Kräfte äußern sich daher nur bei hinlänglich niedriger Temperatur.

Bei zweiatomigen Molekülen ohne Dipolmoment (H_2, O_2, N_2, Cl_2 usw.) liegen die Rotationszustände zwar ebenfalls dicht, aber die zu-

* H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) 2, 207, 1929.

gehörigen $\mu_{kk'}$, verschwinden für die Übergänge zwischen diesen Zuständen. Die Reihenentwicklung (3) beginnt also für diese (optisch verbotenen) Übergänge erst mit dem dritten Gliede, welches im allgemeinen nur einen kleinen Beitrag liefern dürfte. Da man sich im allgemeinen auf die Dipolglieder wird beschränken können, werden gewöhnlich bei diesen Molekülen nur diejenigen Zustände in der Summe (1) zu berücksichtigen sein, welche aus dem betrachteten, dem Grundzustand benachbarten Zustand durch einen Elektronensprung hervorgehen. Immerhin wird man unter Umständen auch hier an das Vorhandensein einer unscharfen Entartung der Rotationsterme zu denken haben.

Es ist von vornherein vorauszusehen, daß diejenigen Glieder, welche aus den Grundzuständen ($k = 0, l = 0$) nur durch kleine Sprünge hervorgehen (wir denken dabei in erster Linie nur an die Rotationssprünge, nicht an die Oszillationssprünge), bei genügend hohen Temperaturen im Mittel überhaupt keinen Effekt bewirken. Denn wenn man alle Zustände k und l als gleichwahrscheinlich betrachten kann ($kT \gg |E_k + E_l - E_{k'} - E_{l'}|$), liefert die Mittelung von (1) über k und l Null, da die Summanden von (1) in (k, l) und (k', l') antisymmetrisch sind, und dieses Resultat behält seine Gültigkeit auch dann, wenn die Bedingung (4) nicht mehr erfüllt ist. Ähnlich wie in der Theorie der Dielektrizitätskonstanten, aber in verschiedener Hinsicht komplizierter, liefert im wesentlichen nur der Überschuß der in den tiefsten Zuständen befindlichen Moleküle einen temperaturabhängigen Einfluß; und zwar ergibt sich hierbei stets Anziehung. Denn da der tiefste Zustand dadurch charakterisiert ist, daß alle Nenner von (1) und somit (1) selbst negativ sind, da andererseits die vom Abstand abhängigen Größen $V_{kl, k'l'}$ für $R = \infty$ verschwinden, ist notwendig jede Annäherung von Molekülen im Normalzustand mit Energieabgabe, also mit Anziehung verbunden.

Dagegen liefern die Glieder der Summe (1), welche einen Elektronensprung enthalten, einen im normalen Temperaturgebiet praktisch temperaturunabhängigen Anteil, da man hierbei die Abhängigkeit von der langsamen Molekülrotation als eine sehr kleine Störung vernachlässigen kann; und zwar ergibt sich wiederum ganz allgemein Anziehung, da die zugehörigen Nenner alle negativ sind. Bei einatomigen Gasen kommt dieser Anteil einzig und allein in Frage.

Wir zerlegen die Summe (1) in vier Teilsummen:

$$\mathcal{E}_{kl}^{(2)} = \mathcal{E}_{kl}^{(rr)} + \mathcal{E}_{kl}^{(rg)} + \mathcal{E}_{kl}^{(gr)} + \mathcal{E}_{kl}^{(gg)},$$

derart, daß in $\mathcal{E}^{(r)}$ die bei gewöhnlicher Temperatur vom Grundzustand aus erreichbaren kleinen Sprünge (wir denken hierbei zunächst nur an die reinen Rotationssprünge) beider Moleküle, in $\mathcal{E}^{(g)}$ bzw. $\mathcal{E}^{(r,g)}$ die kleinen Sprünge des einen kombiniert mit großen Sprüngen des anderen Moleküls, schließlich in $\mathcal{E}^{(g)}$ die beiderseits großen Sprünge zusammengefaßt werden.

Zusammenfassend ergibt sich folgende Klassifikation der Bestandteile der intermolekularen Wechselwirkung:

I. $\mathcal{E}^{(g)}$. Diese Glieder kommen bei allen Molekülen vor, sie beruhen auf den „kurzperiodischen Störungen“ infolge der inneren Elektronenbewegung und liefern einen Beitrag zum Potential:

- a) $\sim -1/R^8$, sofern es sich um erlaubte Übergänge handelt.
- b) $\sim -1/R^8$ und höhere Potenzen von $1/R$ bei verbotenen Übergängen.

Diese Glieder sind stets negativ (Anziehung), und ihr Auftreten ist temperaturunabhängig.

II. $\mathcal{E}^{(g)}$ und $\mathcal{E}^{(r,g)}$. Dieser Beitrag zum Potential ist von der Ladungsverteilung des Moleküls als Ganzes abhängig und zwar

- a) $\sim -1/R^6$ bei Dipolmolekülen;
- b) $\sim -1/R^8$ bei Quadrupolmolekülen.

Diese Glieder sind stets negativ (Anziehung), und ihr Beitrag ist ebenfalls temperaturunabhängig. Er ist auf mehratomige Moleküle beschränkt und dürfte nur bei Dipolmolekülen eine gewisse Rolle spielen.

III. $\mathcal{E}^{(r)}$. Diese Glieder liefern einen Beitrag:

- a) $\sim \pm 1/R^6$ bei Dipolmolekülen auf große Distanzen;
 $\sim -1/R^3$ für den tiefsten Zustand und die metastabilen Zustände bei Aufhebung der unscharfen Entartung (kleine Distanzen).
- b) $\sim \pm 1/R^{10}$ bei Quadrupolmolekülen auf große Distanzen;
 $\sim -1/R^5$ für den tiefsten Zustand und die metastabilen Zustände bei Aufhebung der unscharfen Entartung (kleine Distanzen).

Nur der tiefste Zustand liefert einen erheblichen Beitrag, und zwar Anziehung, dasselbe gilt für metastabile Zustände. Die übrigen Zustände liefern Wirkungen, die nicht über eine gewisse Schranke wachsen können und die sich im Mittel kompensieren. Da die Besetzung des tiefsten Rotationszustandes temperaturabhängig ist, gilt das gleiche für das Auftreten der mit ihm verknüpften Wirkungen.

Der unter III. verzeichnete Beitrag $\mathcal{E}^{(r)}$ stellt die Wechselwirkung starrer, rotierender Multipole dar, er entspricht dem vor allem von Keesom untersuchten „Richteffekt“ der früheren Theorie; der Beitrag $\mathcal{E}^{(g)} + \mathcal{E}^{(r,g)}$ unter II. ist der Induktionseffekt Debyes. Er wird durch die Polarisierbarkeit im quasistatischen Felde der langsam rotierenden Moleküle bedingt. Der Beitrag $\mathcal{E}^{(g)}$ unter I. ist bisher nicht

näher untersucht worden. Er beruht auf der kurzperiodischen Einwirkung der inneren Elektronenbewegungen aufeinander; er läßt sich nicht mehr durch die statische Polarisierbarkeit richtig wiedergeben, sondern setzt die genaue Kenntnis der Mitwirkung der einzelnen Eigenschwingungen auf eine kurzperiodische Störung voraus, wie sie durch eine Dispersionsformel beschrieben wird. Wir nennen, um das zum Ausdruck zu bringen, diesen Bestandteil $\mathcal{E}^{(g)}$ der Wechselwirkung Dispersionseffekt. Er ist, wie wir sehen werden, im allgemeinen maßgebend für den temperaturunabhängigen Teil der van der Waalsschen Attraktion.

§ 3. Einatomige Gase. Für die einatomigen Gase ist charakteristisch, daß nur die Glieder $\mathcal{E}^{(g)}$ unserer Systematik in Betracht kommen, da die Möglichkeit der Rotation ausscheidet.

Beschränken wir uns auf das erste Glied der Reihenentwicklung (3), so erhalten wir für (1), wenn wir mit Null den eventuell noch richtungs-entarteten Grundzustand indizieren:

$$\mathcal{E}_{00}^{(g)} = - \frac{e^4}{R^6} \sum_{k'l'} \frac{\left| \int r p \{ 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos (\eta_1 - \eta_2) \} \psi_k \bar{\psi}_k \varphi_l \bar{\varphi}_l d\tau_1 d\tau_2 \right|^2}{E_{k'} + E_{l'} - 2E_0} \quad (5)$$

Hierbei bedeuten r, ϑ_1, η_1 die Polarkoordinaten des Schwerpunktes der Elektronen des einen Moleküls (dessen Eigenfunktionen ψ_k lauten), p, ϑ_2, η_2 des anderen Moleküls (mit den Eigenfunktionen φ_l), E_k, E_l die zugehörigen Energiewerte. Die Nullpunkte der beiden Koordinatensysteme sind in die betreffenden Molekülschwerpunkte gelegt; ihre Achsen sind parallel, speziell die Polarachse in die Verbindung der Molekülschwerpunkte orientiert zu denken.

Es ist naheliegend, in der Summe (5) die richtungsentarteten Zustände, welche sich nur hinsichtlich der magnetischen Quantenzahl m bzw. n unterscheiden, gruppenweise zusammenzufassen und außerdem, falls der Zustand Null selbst richtungsentartet ist (also falls er kein s -Zustand ist), über alle Orientierungen desselben zu mitteln. Das letztere wäre nicht statthaft, sofern wir uns für den Einzelprozeß (etwa bei der Kristallisation) interessieren; denn ein Molekül ist im Felde des anderen nicht mehr als richtungsentartet zu betrachten, und es resultieren je nach der relativen Einstellung zueinander ganz verschiedene Reaktionsweisen. Solange wir uns aber darauf beschränken, die Molekularkräfte nur statistisch zu interpretieren, genügt es im allgemeinen, wenn wir von vornherein über die räumlichen Orientierungen mitteln*. Bei den Edelgasen ist die ganze Frage überhaupt belanglos.

* Bei einer späteren Gelegenheit werden wir indes, da es dort notwendig ist, auch die ungemittelten Einzelwerte bestimmen.

Man findet dann auf Grund der Polarisationsregeln der Zeemanintensitäten* bei Mittelung über alle Orientierungen als Mittelwert \mathfrak{M} des Zählers von (5) dieser Gruppe:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M} \sum_{\substack{m'=\{m \pm 1\} \\ m}} \int \int r p \left\{ \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \left(\frac{e^{i(\eta_1 - \eta_2)}}{2} + \frac{e^{-i(\eta_1 - \eta_2)}}{2} \right) \right. \\ \left. - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \right\} \psi_0 \bar{\psi}_{k'} \varphi_0 \bar{\varphi}_{l'} d\tau_1 d\tau_2 \Big|^2 \\ n' = \{n \pm 1\} \\ = 6 \mathfrak{M} \left| \int r p \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \psi_0 \bar{\psi}_{k'} \varphi_0 \bar{\varphi}_{l'} d\tau_1 d\tau_2 \right|^2. \quad (6) \end{aligned}$$

Man zeigt das am einfachsten folgendermaßen: Bei der Integration über die Winkel liefert für den Übergang $m \rightarrow m+1, n \rightarrow n-1$ der magnetischen Quantenzahlen nur das erste Glied $\frac{1}{2} \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 e^{i(\eta_1 - \eta_2)}$ einen Beitrag, für $m \rightarrow m-1, n \rightarrow n+1$ nur das zweite Glied, für $m \rightarrow m, n \rightarrow n$ nur das dritte Glied einen Beitrag. Die übrigen sechs Übergangsmöglichkeiten, für welche $\Delta m + \Delta n \neq 0$ ist (welche also der Erhaltung des Drehimpulses widersprechen), liefern keinen Beitrag. Es reduziert sich also die Summe in (6) von Quadraten dreier Summanden auf eine Summe von drei einfachen Quadraten,

welche den drei Möglichkeiten $\Delta m = -\Delta n = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$ korrespondieren. Der

Mittelwert dieser drei Quadrate ist aber, wenn man von dem Faktor 2 des letzten Gliedes absieht, auf Grund der Polarisationsregel der Zeemanintensitäten gleich groß. Man erhält also den Faktor $1^2 + 1^2 + (-2)^2 = 6$.

Da ψ nur die Koordinaten des einen, φ nur die des anderen Moleküls enthält, können wir über die beiden Atome getrennt integrieren und können daher schließlich für (5) schreiben:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{00}^{(2)} &= - \frac{e^4}{R^6} \cdot 6 \mathfrak{M} \sum_{k'l'}' \frac{\left| \int \psi_0 \bar{\psi}_{k'} r \cos \vartheta_1 d\tau_1 \right|^2 \cdot \left| \int \varphi_0 \bar{\varphi}_{l'} p \cos \vartheta_2 d\tau_2 \right|^2}{E_{k'} + E_{l'} - 2E_0} \\ &= - 6 \frac{e^4}{R^6} \mathfrak{M} \sum_{k'l'}' \frac{|Z_{0k'}|^2 |Z_{0l'}|^2}{E_{k'} + E_{l'} - 2E_0}. \quad (7) \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnen wir mit Z_{0k} das Matrixelement der Z -Komponente des Elektronschwerpunktes; bei der Summation kann man sich auf die Zustände beschränken, welche ohne Sprung der magnetischen Quantenzahl aus dem Grundzustand hervorgehen, denn für die übrigen verschwindet Z_{0k} . Bei kugelsymmetrischen Atomen (Edelgasen) können wir selbstverständlich von der Mittelbildung überhaupt absehen.

Die Größen Z_{0k} lassen sich rein theoretisch berechnen, wenn man die Eigenfunktionen des Moleküls kennt. Bei atomarem Wasserstoff ist das der Fall, und es wurde l. c. eine Berechnung von $\mathcal{E}_{00}^{(2)}$ ausgeführt. Im

* H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925; S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwissensch. **13**, 90, 1925. Die Mittelung liefert im übrigen pro Molekül einfach den Faktor $\frac{1}{3}$, vgl. (18).

allgemeinen wird man bei komplizierteren Atomen und Molekülen sicherer zum Ziel gelangen, wenn man ein halbempirisches Verfahren benutzt und die Z_{0k} aus ihrem Zusammenhang mit der Linienintensität bzw. der Dispersions- f -Werte experimentell bestimmt. Hierbei ist auch an die Mitwirkung des kontinuierlichen Spektrums zu denken.

Gegenwärtig sind die f -Werte der Edelgase noch nicht hinlänglich bekannt, um darauf eine solche Berechnung zu stützen. Aber man kann eine provisorische Abschätzung des Ausdrucks (7) gewinnen mit Hilfe des Zusammenhangs desselben mit der Energie eines polarisierbaren Moleküls in einem homogenen elektrostatischen Felde $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_z$, dessen Kraftlinien in der Z -Richtung liegen*. Diese beträgt nämlich bei Mittelung über alle Orientierungen

$$\mathcal{E}_0 = -\mathfrak{E}_z^2 e^2 \mathfrak{M} \sum_k' \frac{|Z_{0k}|^2}{E_k - E_0}.$$

Beschreibt man diese Energie durch die Polarisierbarkeit α

$$\mathcal{E}_0 = -\frac{\alpha}{2} \mathfrak{E}^2,$$

so erhält man für die Polarisierbarkeit α

$$\alpha = 2e^2 \mathfrak{M} \sum_k' \frac{|Z_{0k}|^2}{E_k - E_0}. \quad (8)$$

Man kann (7) nicht ohne weiteres aus (8) bestimmen, denn in den Nennern von (7) steht die Summe von zwei Nennern aus (8). Da es uns hier vor allem auf die Größenordnung der fraglichen Kräfte ankommt und wir diese nachher an den Konstanten a der van der Waalsschen Gleichung prüfen wollen, welche ihrerseits nur in großen Zügen das wirkliche Verhalten der Gase darstellt, wollen wir uns auf folgende Weise einen Überblick verschaffen: Speziell bei den Edelgasen ist der Resonanzsprung sehr groß; das Intervall zwischen Anregungsniveau und Ionisierungsniveau erfüllt nur knapp ein Viertel des ganzen diskreten Spektrums; das kontinuierliche Spektrum fällt hinter der Kante vermutlich sehr schnell ab. Die Nenner $E_k - E_0$ variieren also in einem ziemlich engen Intervall, und wenn wir uns auf die Genauigkeit dieses Intervalls beschränken, erhalten wir nur einen Fehler von etwa 25%; da die van der Waalssche a -Konstante bei Edelgasen in einem sehr weiten Gebiet variiert, nämlich von 35000 bis 4100000, also etwa von 1 : 100, ist die Genauigkeit fürs erste ausreichend.

* Siehe etwa M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, Berlin 1930, S. 214.

Sei V_a die Anregungsenergie, V_J die Ionisierungsenergie, benutzen wir außerdem die Abkürzung

$$S = e^2 \mathfrak{M} \sum_k' |Z_{0k}|^2, \quad (9)$$

so erhalten wir für α und $\mathcal{E}_{00}^{(2)}$ folgende Abschätzung:

$$\frac{2S}{V_J} \leq \alpha \leq \frac{2S}{V_a} \quad (10)$$

$$\frac{6}{R^6} \frac{S^2}{2V_J} \leq -\mathcal{E}_{00}^{(2)} \leq \frac{6}{R^6} \frac{S^2}{2V_a}. \quad (11)$$

Aus (10) gewinnt man eine Abschätzung der Summe S , wenn die Polarisierbarkeit — etwa durch Extrapolation der Molekularrefraktion auf lange Wellen — als bekannt angesehen wird:

$$\frac{\alpha}{2} V_a \leq |S| \leq \frac{\alpha}{2} V_J, \quad (12)$$

diese verwenden wir zur Abschätzung von (11):

$$\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 V_a^2}{R^6 V_J} \leq -\mathcal{E}_{00}^{(2)} \leq \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 V_J^2}{R^6 V_a}.$$

Diese Abschätzung trägt aber noch nicht dem Umstand Rechnung, daß die Termschwerpunkte der Summe (7) bzw. der Summe (8) nicht voneinander unabhängig sind; würde er für beide gleich sein, was der Wahrheit sehr nahekommen dürfte, so verschärft sich die Abschätzung auf:

$$\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 V_a}{R^6} \leq -\mathcal{E}_{00}^{(2)} \leq \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 V_J}{R^6}. \quad (13)$$

Ich möchte ausdrücklich betonen, daß diese Abschätzung einen ganz heuristischen Notbehelf darstellt, auf welchen man wird verzichten können, sobald man in der Lage ist, über eine genügende Anzahl von experimentellen f -Werten zu verfügen. Selbstverständlich stellen letztere eine erheblich detailliertere Beschreibung der dynamischen Verhältnisse des Moleküls dar; die Polarisierbarkeit vermag nur eine ganz summarische Charakteristik ohne Rücksicht auf die Periodizitäten der Einwirkungen zu geben.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung. Wir vereinfachen unsere Betrachtungen weiterhin, wenn wir nunmehr zur Berechnung der van der Waalsschen Konstanten a die in (13) abgeschätzte Wechselwirkung bis an eine scharf abgegrenzte Peripherie R_0 des Moleküls annehmen und ihr für kleinere Abstände den Wert $+\infty$ erteilen. Zweifellos machen sich in den mittleren Distanzen auch die höheren Multipole und vor allem die exponentiell abklingenden Abstoßungskräfte der ersten

Näherung bemerkbar, außerdem aber weiß man, daß die Abstoßungskräfte allmählich einsetzen und daß es einen scharf definierten (d. h. temperatur-unabhängigen) Molekülradius gar nicht gibt. Immerhin entspricht unser Vorgehen hierin den Idealisierungen, mit welchen man früher diese Fragen diskutiert hat. Bei H-Atomen, bei denen das Kraftfeld bekannt ist, kann man die Verhältnisse diesbezüglich prüfen und man findet, daß der korrekte Wert von dem auf Grund dieser Vereinfachung berechneten um fast 50% abweicht. Wir greifen gewiß nicht zu hoch, wenn wir für unsere Rechnung eine weitere Unsicherheit von 50% annehmen, besonders wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung ihrerseits nur in ganz grober Weise das Verhalten der realen Gase darzustellen gestattet. Aber es hat meines Erachtens wenig Sinn, unsere gegenwärtig noch sehr ungenaue Kenntnis der Molekularkräfte bereits mit den genaueren Formen der Zustandsgleichung in Zusammenhang zu bringen.

Wir bestimmen das van der Waalssche a mit Hilfe der Formel für den Virialkoeffizienten B_1 der Zustandsgleichung

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B_1}{v} + \frac{B_2}{v^2} + \dots,$$

$$B_1 = 2\pi N_L \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\mathcal{E}_{00}^{(2)}}{KT}}\right) R^2 dR, \quad (14)$$

welcher für hohe Temperaturen unter Anwendung unseres Potentialverlaufs die Form $b - a/RT$ annimmt mit

$$a = \frac{2\pi N_L^2}{1,013 \cdot 10^6} \int_{R_0}^\infty (-\mathcal{E}_{00}^{(2)}) R^2 dR \quad [\text{Atm.} \cdot \text{cm}^6 \text{g}^{-2}] \quad (14a)$$

und entnehmen R_0 , dessen theoretische Bestimmung eine kaum auszuführende Störungsrechnung auf kurze Distanzen erfordern würde, aus seinem Zusammenhang mit dem gemessenen van der Waalsschen b :

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi N_L} b}. \quad (15)$$

Man könnte R_0 auch aus der inneren Reibung (Sutherlandsche Konstante) entnehmen; bei unserer groben Betrachtungsweise ergäbe sich daraus kein wesentlicher Unterschied. Setzt man (15) in (14a) ein und benutzt für $\mathcal{E}_{00}^{(2)}$ die Abschätzung (13), so erhält man für a die Abschätzung

$$\frac{3}{4} \alpha^2 V_a \frac{2\pi N_L^2}{1,013 \cdot 10^6} \int_{R_0}^\infty \frac{dR}{R^4} \leq a \leq \frac{3}{4} \alpha^2 V_J \frac{2\pi N_L^2}{1,013 \cdot 10^6} \int_{R_0}^\infty \frac{dR}{R^4}.$$

Drückt man die Anregungsenergie bzw. Ionisierungsenergie in Volt aus, so erhält man

$$1,13 \cdot 10^{54} \frac{\alpha^2 V_a}{b} \leq a \leq 1,13 \cdot 10^{54} \frac{\alpha^2 V_J}{b}. \quad (16)$$

Im Gegensatz zu früheren Formeln enthält diese keine Quadrupolmomente, dafür tritt aber hier die zweite Potenz der Polarisierbarkeit (anstatt der ersten) auf.

In der folgenden Tabelle sind die nach (16) abgeschätzten theoretischen a -Konstanten der Edelgase angegeben und den experimentellen Werten von a gegenübergestellt. Gewöhnlich pflegt man a experimentell aus seinem Zusammenhang mit den gemessenen kritischen Konstanten zu bestimmen (vorletzte Spalte). Nun ist B_1 in Wirklichkeit und — wie aus

Tabelle 2. Die a -Konstanten der Edelgase.

	$\alpha \cdot 10^{24}$	$b = 10,25 \frac{T_k}{p_k}$	V_a	V_J	$a_{\text{theor.}} \cdot 10^{-4}$	$a_{\text{exp.}} \cdot 10^{-4}$ aus kritischen Daten	$a_{\text{exp.}} \cdot 10^{-4}$ aus dem Faktor von $-1/RT$ d. empirisch. Zustandsgleichung
He	0,20	24	20,5	24,5	3,88—4,61	3,5	2,61
Ne	0,39	17,0	16,6	21,5	16,8—21,7	21	17,7
A	1,63	32,3	11,5	15,4	107 —143	135	130
Kr	2,46	39,8	10	13,3	172 —229	240	
X	4,00	51,5	8,3	11,5	292 —405	410	

(14) hervorgeht — auch theoretisch keineswegs linear in $1/T$, mit anderen Worten: a ist temperaturabhängig, in (14a) wurde ein Grenzwert von a für hohe Temperaturen berechnet. Man sollte also zum Vergleich mit der Erfahrung lieber die empirische Zustandsgleichung für hohe Temperaturen heranziehen; aber für sehr hohe Temperaturen ist unsere Idealisierung harter Moleküloberflächen unzutreffend, es macht sich eine Abhängigkeit des scheinbaren Durchmessers der Moleküle von ihrer kinetischen Energie im Virialkoeffizienten geltend, welche wir erst werden berechnen können, wenn wir die Abstoßungskräfte an der Moleküloberfläche genauer kennen. Man kann indes den theoretischen a -Wert mit gewisser Berechtigung als Koeffizienten des Gliedes T^{-1} einer Laurententwicklung des Virialkoeffizienten ansehen und ihn mit dem entsprechenden Gliede der empirischen Zustandsgleichung vergleichen. In der letzten Spalte der Tabelle sind derartige Koeffizienten eingetragen, welche aus Messungen von Holborn und Otto* entnommen wurden. Sie unterscheiden sich von den aus

* L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. 30, 320, 1924; 33, 1, 1925; 38, 359, 1926.

den kritischen Daten gewonnenen a -Werten, wie man sieht, noch weniger, als die Unsicherheit des von uns theoretisch bestimmten Intervalls beträgt. Es dürfte wohl in Anbetracht des provisorischen Charakters der hier ins Auge gefaßten Prüfung an der Erfahrung gerechtfertigt sein, wenn wir uns bis auf weiteres auch auf die den kritischen Daten entnommenen a -Werte stützen.

Die Übereinstimmung ist viel besser, als es nach der Einschätzung unserer Genauigkeit zu erwarten wäre. Was über diese Einschätzung hinausgeht, ist als Zufall zu betrachten. Dagegen ist nicht als Zufall zu betrachten, daß sich die experimentellen Werte systematisch jeweils ungefähr an derselben Stelle des berechneten Intervalls vorfinden; denn wenn wir auch nicht angeben können, an welcher Stelle des Spektrums der Schwerpunkt der f -Verteilung sich befindet, so ist dennoch plausibel anzunehmen, daß derselbe für alle Edelgase ungefähr dieselbe relative Lage hinsichtlich Resonanz- und Ionisationsenergie aufweist, und wenn wir andererseits auch darauf verzichten mußten, die Abweichungen vom $1/R^6$ -Gesetz in unmittelbarer Atomnähe genauer zu bestimmen, so gehen wir gewiß nicht fehl, wenn wir annehmen, daß diese Abweichungen bei allen Edelgasen einigermaßen in derselben Richtung liegen.

Speziell jedoch für He ist auf einen besonderen Umstand aufmerksam zu machen. He ist dadurch ausgezeichnet, daß sowohl seine Polarisationskräfte wie seine Masse sehr klein sind, so daß bei der Bewegung des einen Atoms im Felde des anderen die Nullpunktsschwingung bereits einen ganz beträchtlichen Teil der Potentialmulde ausfüllt. Um eine rohe Orientierung zu geben, ist in der Fig. 1 unser Potential von He eingetragen, wie es der oberen in (13) angegebenen Grenze entspricht; außerdem ist ein Niveau E_0 eingezeichnet, welches auf Grund der Quantenbedingung

$$\oint \sqrt{2 M_{\text{He}} (E_0 - \mathcal{E}_{00}^{(2)})} dR = \frac{h}{4\pi} \quad (M_{\text{He}} = \text{Heliummasse})$$

bestimmt wurde. Man darf wohl diese Methode als eine rohe Abschätzung der Nullpunktsschwingung ansehen. Das Niveau E_0 liegt bereits so hoch, daß mehr als die Hälfte des Energiebereiches der Potentialmulde (von 15—32,8 · 10⁻¹⁶ Erg) unzugänglich wird. Unter diesen Verhältnissen aber ist der Ersatz der Zustandssumme durch das Zustandsintegral, wie er bei der Berechnung von a angenommen wird (14), unzulässig. Würde man diesem Umstand Rechnung tragen, so erhielte man speziell* bei He einen kleineren Wert

* Bei den anderen Edelgasen ist der Einfluß der Nullpunktsschwingung wie man leicht überschlägt, wegen der größeren Masse sowohl wie wegen der erheblich stärkeren Attraktionswirkungen bereits zu vernachlässigen. Dagegen

für a , schätzungsweise etwa 20% weniger, als in der Tabelle angegeben ist. Tatsächlich sieht man, daß gerade für He unsere Abschätzung zunächst einen etwas zu großen Wert für a liefert, die Abweichung vom experimentellen Wert liegt bei He gerade in anderer Richtung als bei den übrigen Edelgasen.

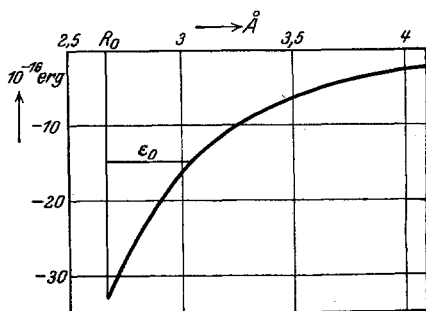


Fig. 1. Van der Waalsche Attraktion von He und Nullpunktsenergie.

Es hat nicht viel Sinn, die Rechnung gerade in diesem Punkte genauer durchzuführen, solange die übrigen Daten noch so ungenau sind. Jedenfalls dürfte aus den Abschätzungen hervorgehen, daß man sich auf dem skizzierten Wege ein Bild von der Größenordnung der van der Waalschen Attraktion der Edelgase machen kann, daß die Theorie insbesondere den

Anstieg der Konstanten a beim Durchlaufen der Reihe von He bis X auf ihren 100fachen Wert recht genau wiederzugeben vermag. Die Überzeugung dürfte durchaus gerechtfertigt sein, bei weiterer Verschärfung der Rechengenauigkeit die bereits weitgehend bestehende Übereinstimmung mit der Messung bis in alle Einzelheiten verfolgen zu können.

§ 5. Zweiatomige Moleküle ohne Dipolmoment. Die Betrachtungen über einatomige Gase lassen sich fast ohne weiteren Zusatz auf mehratomige Moleküle übertragen, sofern dieselben kein Dipolmoment haben. Der wesentliche Unterschied ist der, daß diese Moleküle infolge der Möglichkeit einer Rotationsbewegung eine große Anzahl von Zuständen haben, welche dem Grundzustand nahe benachbart liegen, aber nicht miteinander kombinieren. Die einzigen Wirkungen, welche mit den in § 2 unter Ia klassifizierten konkurrieren können, sind die bei Aufhebung der unscharfen Entartung auftretenden Quadrupolwirkungen IIIb des tiefsten Zustandes. In den einfachsten Fällen (H_2 , N_2 , O_2 , CH_4) dürfte es allerdings nur ein geringer Effekt sein, da die Quadrupolwirkungen, wie man für H_2 z. B. abschätzt, an und für sich bereits sehr klein sind. Bei mehr

ist die Nullpunktsenergie zu berücksichtigen bei H_2 , wie wir sogleich zeigen, und besonders bei atomarem H. In diesem Sinne ist auch die l. c. mitgeteilte Berechnung der kritischen Daten von antisymmetrisch reagierenden H-Atomen zu korrigieren. Wenn überhaupt nach Anbringung dieser Korrektur noch eine kritische Temperatur (d. h. stationäre Zustände) für dieses etwas spekulative Gas übrigbleibt, so dürfte sich dieselbe wahrscheinlich noch niedriger als die des He herausstellen.

als zweiatomigen Molekülen CO_2 , C_2H_4 , C_2H_2 aber scheinen sich derartige und vielleicht auch andere Wirkungen bemerkbar zu machen. Sehen wir von diesen, jedenfalls in den einfachen Fällen unwesentlichen und temperaturabhängigen, Zusätzen zunächst ab und beschränken wir uns im übrigen auf diejenigen Glieder der Potentialentwicklung, welche sich wie $1/R^6$ verhalten, so reduziert sich die Wechselwirkung auf die Glieder $\mathcal{E}^{(g)}$ genau wie bei den einatomigen Gasen, und wir können den dort abgeleiteten Zusammenhang der Attraktion mit der Polarisierbarkeit α auch auf diese Moleküle übertragen.

Leider sind gegenwärtig die spektroskopischen Daten hier noch unvollständiger bekannt, so daß die Prüfung an der Erfahrung zurzeit noch weniger in die Einzelheiten zu gehen vermag, als es bei den Edelgasen möglich ist. Und mehr noch als bei den Edelgasen wäre es hier erwünscht, die genaue Verteilung der f -Werte zu kennen, da das Intervall zwischen Anregungs- und Ionisierungsspannung bei den uns hier interessierenden Molekülen einen verhältnismäßig viel größeren Spielraum läßt, und daher auch die Berechnung der Attraktionskräfte entsprechend ungenau bleiben muß.

Die folgende Tabelle ist wie Tabelle 2 angeordnet. Die Auswahl von Molekülen, über welche ausreichende empirische Daten bekannt sind, ist nicht sehr groß. Die Daten bezüglich der Anregungsspannung sind teilweise unsicher, teilweise liegt dieselbe sehr niedrig. Ich habe trotzdem die be-

Tabelle 3.

	$\alpha \cdot 10^{24}$	b	V_a	V_J	$a_{\text{ber.}} \cdot 10^{-4}$	$a_{\text{exp.}} \cdot 10^{-4}$ aus kritischen Daten	$a_{\text{exp.}} \cdot 10^{-4}$ aus dem Faktor von $-1/RT$ der empirischen Zustandsgleich.	$\mu \cdot 10^{18}$
H_2	0,81	26,5	11,5	16,4	32—46	24,5	23,6	0
N_2	1,74	39,6	10	17*	86—145	134,5	145,0	0
O_2	1,57	31,9	8	13**	70—119	136	149,11	0
Cl_3	4,60	46	(2,5)	18,2***	(130)—680	534	227,69 } †	0
CH_4	2,58	42,7		14,5****	< 256	224		0
CO	1,99	38,6		14,3	< 166	144	134,45	0,12
HBr	3,85	44,2		13,3	< 510	442		0,78
HCl	2,71	40,1		13,7	< 283	366		1,03

* J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 155, 1922.

** T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **27**, 732, 1926.

*** C. A. Mackay, Phys. Rev. **24**, 319, 1924.

**** T. R. Hogness und H. M. Kvalnes, Phys. Rev. **32**, 942, 1928.

† J. A. Beattie und O. C. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. **63**, 229, 1928; ZS. f. Phys. **62**, 95, 1930.

treffenden Stoffe angeführt, weil wir bei den Edelgasen sahen, daß der Schwerpunkt der f -Verteilung offenbar etwas unterhalb der Ionisierungsspannung zu suchen ist — natürlich nur ein ganz heuristischer Gesichtspunkt. Außerdem sind noch einige weitere Moleküle mit kleinem Dipolmoment aufgenommen, dessen Wert μ in der letzten Kolonne angegeben ist. Die a -Werte sind überall genau wie bei den Edelgasen auf Grund von (16) berechnet.

Bei H_2 ergibt sich ähnlich wie bei He die Attraktion etwas zu groß, und ähnlich wie bei He dürfte man auch hier den Einfluß der Nullpunktsenergie noch in Abzug zu bringen haben. Bei O_2 scheint es sich bemerkbar zu machen, daß das Molekül im Sinne der quantenmechanischen Valenztheorie nicht als abgesättigt zu betrachten ist ($^3\Sigma$ -Zustand); die von uns berechnete a -Konstante ist etwas zu klein, vermutlich macht sich der unabgesättigte Charakter noch durch eine zusätzliche Attraktion in unmittelbarer Nähe des Moleküls bemerkbar (verglichen mit N_2 auffallend kleines b !). Eigentlich aber gehen wir zu weit, wenn wir bei derartigen Abweichungen nach Erklärungen suchen, denn sie liegen sämtlich durchaus noch innerhalb des Genauigkeitsbereiches unserer Abschätzung.

So grob die Angaben der berechneten Werte sind, soviel kann man jedenfalls der Tabelle entnehmen: derselbe Effekt, welcher bei den Edelgasen für die van der Waalssche Attraktion verantwortlich zu machen ist, liefert auch bei den einfachen Molekülen einen Beitrag bereits von der Größenordnung der gesamten Attraktion. Auf die Art der mittleren Ladungsverteilung im Molekül (Quadrupol- bzw. Dipolmoment) ist hierbei zunächst noch gar nicht Rücksicht genommen.

Bei komplizierteren Molekülen aber wird man erwarten, daß die Molekularstruktur ihren Einfluß geltend machen wird, und zwar wird das bei genügend großen Quadrupolmomenten durch den Richteffekt (IIIb) geschehen. Das macht sich bereits bei CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 bemerkbar. Ich möchte verzichten, darauf näher einzugehen; solange man die Größe der molekularen Quadrupole nicht kennt, steht die Diskussion auf zu unsicheren Füßen.

Man sieht, daß selbst bei den schwachen Dipolsubstanzen HBr und CO die reinen Polarisationswirkungen noch ausschlaggebend sind. Das ist insofern bemerkenswert, als nach IIa unserer Systematik bei Dipolmolekülen sich die temperaturunabhängige Wirkung $\mathcal{E}^{(rg)} + \mathcal{E}^{(gr)}$ des Induktionseffektes ebenfalls wie $-1/R^6$ verhält und bei unserer einfachen Abschätzung, die sich nur auf $\mathcal{E}^{(gg)}$ bezieht, noch gar nicht berücksichtigt wurde. Wir werden indes diesen Induktionseffekt im nächsten Paragraphen

exakt berechnen und wir werden dort zeigen, daß derselbe meist so klein ist, daß er im allgemeinen nur eine sehr geringe Rolle spielt. Daß sich schließlich die temperaturabhängigen Wirkungen der Dipole (Richteffekt IIIa) bei diesen Gasen nur auffallend wenig bemerkbar machen können, davon werden wir uns im letzten Paragraphen im einzelnen überzeugen.

Verglichen mit den früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand wird die viel geringere Genauigkeit unserer Rechnungen vielleicht als Rückschritt erscheinen. Es ist jedoch daran zu erinnern, daß wir hier im Gegensatz zu jenen Untersuchungen keinerlei Gebrauch von einem noch unbekannten frei verfügbaren Parameter gemacht haben, daß wir vielmehr die absolute Größe der Molekularattraktion in Zusammenhang mit lauter hiervon unabhängig zu messenden Molekularkonstanten gebracht haben. Die früheren Untersuchungen konnten über die absolute Größe der Molekularattraktion nicht-polarer Moleküle keine derartigen Voraussagen machen. Wenn sich damals nach Anpassung der absoluten Größe der Molekularkräfte — d. h. nach passender Wahl des als willkürlich behandelten Quadrupolmoments — in der feineren Berechnung der Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten eine ganz erstaunlich gute Übereinstimmung mit den Messungen ergeben hat, obwohl der qualitative Verlauf der zugrunde gelegten Kräfte unseren gegenwärtigen Auffassungen nicht entspricht, so meine ich, ist daraus nur zu schließen, daß eine Prüfung, die derartig in die Einzelheiten der Zustandsgleichung geht, jedenfalls erst dann von Wert sein kann, wenn man gleichzeitig eine entsprechend detaillierte Kenntnis des Kraftverlaufs ins Auge faßt und man sich nicht darauf beschränkt, das Kraftpotential nur durch ein abbrechendes Potenzgesetz zu approximieren.

§ 6. Der Induktionseffekt bei Dipolgasen. Zur Berechnung des Induktionseffektes gehen wir auf den allgemeinen Ausdruck (7) zurück, welcher das erste Glied der Entwicklung der Wechselwirkungsenergie nach Potenzen von $1/R$ darstellt. Bei Molekülen ohne Dipol besteht derselbe nur aus Gliedern mit großen Nennern, $\mathcal{E}^{(g\ g)}$ in unserer allgemeinen Aufstellung (§ 2). Sobald kleine Nenner auftreten, wird sowohl (7) wie (8) temperaturabhängig.

Entsprechend der Zerlegung von (7)

$$\mathcal{E}^{(2)} = \mathcal{E}^{(r\ r)} + \mathcal{E}^{(r\ g)} + \mathcal{E}^{(g\ r)} + \mathcal{E}^{(g\ g)}$$

zerlegt sich* (8)

$$\alpha = \alpha^{(r)} + \alpha^{(g)} \quad (17)$$

* Vgl. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **30**, 31, 1927; **31**, 587, 1928.

in denjenigen Bestandteil, der reine Rotationssprünge enthält, $\alpha^{(r)}$, und den Rest $\alpha^{(g)}$, der wesentlich größere Nenner hat. $\alpha^{(g)}$ entspricht dem Grenzwert der Polarisierbarkeit bei hoher Temperatur, welcher aus der Molrefraktion durch Extrapolation auf große Wellenlängen entnommen werden kann und welcher der Bestimmung des Beitrags $\mathcal{E}^{(g)}$ gemäß (13) zugrunde zu legen ist. Aus dem temperaturabhängigen Bestandteil $\alpha^{(r)}$ dagegen kann man das Dipolmoment des Moleküls in bekannter Weise entnehmen*.

Im Gegensatz zu $\mathcal{E}^{(g)}$ läßt sich $\mathcal{E}^{(r)}$ exakt angeben, wenn man außer dem Dipolmoment die Molrefraktion, extrapoliert auf lange Wellen, kennt. Das liegt einfach daran, daß man in (17) den kleinen Beitrag der Rotationsfrequenzen in den Nennern vernachlässigen und den Einfluß der außerordentlich langsamen Molekülrotation auf die Elektronenbewegung als eine winzige Störung ansehen darf; infolgedessen kann man die Einwirkung des permanenten molekularen Dipols durch die Polarisierbarkeit für langsam veränderliche Felder beschreiben, während die kurzperiodischen Einwirkungen der Elektronenschwingungen aufeinander strenggenommen erst durch Kenntnis der vollständigen f -Verteilung, d. h. nur durch eine Dispersionsformel, erfaßt werden können.

Vernachlässigen wir also die minutiöse Abhängigkeit dieser Glieder von der langsamen Molekülrotation, so liefert die Summation von $\mathcal{E}^{(g)}$ über die großen Sprünge einen Faktor, welcher exakt die Polarisierbarkeit $\alpha^{(g)}$ darstellt, und zwar ergibt sich

$$\mathcal{E}^{(g r)} = \mathcal{E}^{(g)} = -\frac{3 e^2}{R^6} \alpha^{(g)} \cdot \mathfrak{M} \left(\sum_k |Z_{0k}|^2 \right).$$

Hier ist jetzt nur noch über die kleinen Sprünge zu summieren. Bezeichnet ez die z -Komponente des molekularen Dipols von der Größe μ , so liefert die Summation und Mittelung über die Orientierungen auf Grund der Intensitätsformel des Zeemaneffektes** einen Faktor $\frac{1}{3} \mu^2$. Man erhält

$$\mathcal{E}^{(g r)} = \mathcal{E}^{(r g)} = -\frac{\mu^2 \alpha^{(g)}}{R^6}. \quad (18)$$

Der Ausdruck (18) entspricht dem Induktionseffekt der früheren Theorie***. Fügen wir ihn zu dem in (13) abgeschätzten Ausdruck hinzu, so er-

* Siehe etwa P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929), Kap. IX, woselbst weitere Literatur.

** $|z_{0k}|^2$ beschreibt die Intensität des Überganges $\Delta m = 0$. Die betreffende Relation besagt einfach, daß nach der Quantenmechanik ebenso wie nach der klassischen Mechanik der Mittelwert von $\cos^2 \vartheta$ auf der Kugel $\frac{1}{3}$ beträgt.

*** H. Falkenhagen, Phys. ZS. 23, 87, 1922.

halten wir für den temperaturunabhängigen Teil der molekularen Wechselwirkung:

$$\mathcal{E}^{(g r)} + \mathcal{E}^{(r g)} + \mathcal{E}^{(g g)} = -\frac{\alpha^{(g)}}{R^6} \left[2\mu^2 + \frac{3}{4} \alpha^{(g)} V_m \right]. \quad (19)$$

Hierbei bedeutet V_m diejenige Energie, welche dem „Schwerpunkt“ der f -Verteilung entspricht. Wir wählen als grobe Annäherung für V_m wieder die Ionisationsenergie und geben in der folgenden Tabelle für einige Substanzen das Verhältnis des Induktionseffektes zum Dispersionseffekt

$$\frac{\mathcal{E}^{(g r)} + \mathcal{E}^{(r g)}}{\mathcal{E}^{(g g)}} = \frac{8\mu^2}{3\alpha^{(g)} V_m} \quad (20)$$

an.

Tabelle 4.

	$\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	V_J (Volt)	$\frac{\mathcal{E}^{(g r)} + \mathcal{E}^{(r g)}}{\mathcal{E}^{(g g)}}$
CO	0,12	1,99	14,3	0,0008
H Br	0,78	3,85	13,3	0,020
H Cl	1,03	2,71	13,7	0,048
NH ₃	1,5	2,21	16*	0,106
H ₂ O	1,84	1,48	18*	0,20

Man sieht, daß der Induktionseffekt im allgemeinen gegenüber dem Dispersionseffekt fast zu vernachlässigen sein dürfte; selbst bei einem so starken Dipol wie dem des Wassers ist er noch wesentlich kleiner. Für derartig starke Dipolsubstanzen aber ist die unmittelbare Wechselwirkung der Dipole aufeinander, welche sich im Auftreten von Assoziationserscheinungen äußert, bereits derart charakteristisch, so daß es unerlässlich ist, auch den Richteffekt $\mathcal{E}^{(r r)}$ gleichzeitig zu berücksichtigen.

§ 7. Wechselwirkung rotierender Dipolmoleküle. Im folgenden berechnen wir die Kräfte, welche zwischen zwei gleichartigen starren, rotierenden Dipolen bestehen. Es mögen μ die Größe dieser Dipole, A ihr Trägheitsmoment (senkrecht zu μ), l bzw. k die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses, m bzw. n die magnetische Quantenzahl bedeuten.

Es ist

$$E_{l, m} = \frac{l(l+1) \hbar^2}{8\pi^2 A} \equiv E_l \quad (21)$$

der $(2l+1)$ -fach entartete Eigenwert, der zu den $2l+1$ Kugelflächenfunktionen $P_l^m e^{i m \varphi}$ eines isolierten Moleküls gehört ($|m| \leq l$). Wir

* R. Grünfeld, Phys. ZS. 31, 247, 1930.

greifen zurück auf den Ausdruck (7), welcher speziell für die Wechselwirkung eines Dipols im Zustand (l, m) mit einem anderen im Zustand (k, n) folgende Gestalt annimmt, wenn wir räumlich mitteln (d. h. über m und n mitteln) und $er = ep = \mu$ setzen:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{l,k}^{(2)} &= \frac{6\mu^4}{R^6} \frac{1}{(2l+1)(2k+1)} \sum_{\substack{m,n \\ m',n'}} \frac{\left| \int P_l^m P_{l'}^{m'} \cos \vartheta_1 d\tau_1 \cdot \int P_k^n P_{k'}^{n'} \cos \vartheta_2 d\tau_2 \right|^2}{E_l + E_k - E_{l'} - E_{k'}} \\ &= \frac{6\mu^4}{R^6} \frac{1}{(2l+1)(2k+1)} \sum_{\substack{m,n \\ m',n'}} \frac{J_{ll'}^{mm'} J_{kk'}^{nn'}}{E_l + E_k - E_{l'} - E_{k'}}. \end{aligned} \quad (22)$$

Die Größen

$$J_{ll'}^{mm'} = \left| \int P_l^m P_{l'}^{m'} \cos \vartheta d\tau \right|^2$$

sind proportional den Intensitäten der π -Komponenten des Zeemaneffektes, und zwar ist:

$$\left. \begin{aligned} J_{ll'}^{mm'} &= 0, \quad \text{wenn } m \neq m', \quad \text{oder wenn } |l-l'| \neq 1, \\ J_{l,l-1}^{mm} &= J_{l-1,l}^{mm} = \frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1} \equiv J_l^m. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Setzt man (21) und (23) in (22) ein, so reduziert sich die $\sum_{l',k'}^{m',n'}$ auf vier Glieder; man erhält:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{lk}^{(2)} &= \frac{6\mu^4 4\pi^3 A}{R^6 h^2} \frac{1}{(2l+1)(2k+1)} \sum_{m,n} \left\{ \frac{J_l^m J_k^n}{l+k} - \frac{J_{l+1}^m J_{k+1}^n}{l+k+2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{J_l^m J_{k+1}^n}{l-k-1} + \frac{J_{l+1}^m J_k^n}{k-l-1} \right\}. \end{aligned} \quad (24)$$

Nun ist

$$\sum_{m=-l}^l J_l^m = \frac{l}{3}. \quad (25)$$

Man erhält also

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{lk}^{(2)} &= \frac{8\pi^3 \mu^4 A}{3R^6 h^2} \frac{1}{(2l+1)(2k+1)} \left\{ \frac{lk}{l+k} - \frac{(l+1)(k+1)}{l+k+2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{l(k+1)}{l-k-1} + \frac{k(l+1)}{k-l-1} \right\} \\ &= \frac{D}{R^6} \frac{l(l+1) + k(k+1)}{(l+k)(l+k+2)(l-k-1)(l-k+1)} \quad \text{mit } D = \frac{8\pi^3 \mu^4 A}{3h^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

Sehen wir zunächst von dem Fall $|l-k|=1$ ab, in welchem Resonanzentartung herrscht, so bemerken wir: der Ausdruck (25) ist positiv, wenn

$|l - k| > 1$, und zwar wird er kleiner mit wachsender Differenz $|l - k|$. Dipole, die sich um mehr als ein Rotationsquantum unterscheiden, stoßen sich ab.

Im Falle $l = k$ erhält man speziell

$$\mathcal{E}_{ll}^{(2)} = -\frac{D}{R^6} \cdot \frac{1}{2}. \quad (26a)$$

Dipole, die sich im gleichen Rotationszustand befinden, ziehen sich an; die Stärke der Anziehung ist unabhängig davon, in welchem Rotationszustand die Dipole sich befinden*.

Im Gegensatz zum Verhalten im statischen äußeren Felde, in welchem bekanntlich (im Mittel über die räumliche Orientierung) nur der unterste rotationslose Zustand eine Energieänderung erfährt, sehen wir, daß hier die Verhältnisse verwickelter liegen. Es kommt hier gleichsam auf die relative Rotationsbewegung der Dipole zueinander, nämlich in erster Linie auf den Unterschied der Rotationsquantenzahlen, an. Ist $|l - k| = \Delta$, so erhält man für (26) im Grenzfall großer Quantenzahlen:

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \mathcal{E}_{l, l+\Delta}^{(2)} = \frac{1}{R^6} \frac{D}{2(\Delta^2 - 1)},$$

eine Formel, die man auch als ganz gute Abschätzung bereits für kleinere Quantenzahlen gebrauchen kann.

Den Resonanzfall $l = k + 1$ werden wir im übernächsten Abschnitt unter allgemeineren Gesichtspunkten betrachten. Er ist mit dem Zustand $l' = l - 1$, $k' = l$ entartet. Das führt zum Auftreten eines Effektes erster Ordnung und einer Resonanzaufspaltung. Wir können aber hier bereits sagen, daß der Mittelwert dieser beiden Zustände keine Energiestörung erster Ordnung erfahren kann, da die Störungsmatrix keine von Null verschiedenen Diagonalelemente hat; beschränken wir uns hier zunächst auf die Bestimmung der Energiestörung dieses Mittelwertes, welcher für die meisten Anwendungen allein interessiert, so haben wir in (24) einfach dasjenige Glied zu streichen, welches zur Resonanzkatastrophe führt, und mit $1/2$ zu multiplizieren**; wir erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{E}_{l, l-1}^{(2)} + \mathcal{E}_{l-1, l}^{(2)}}{2} &= \frac{1}{R^6} \frac{1}{2} \frac{D}{4l^2 - 1} \left\{ \frac{l(l-1)}{2l-1} - \frac{l(l+1)}{2l+1} - \frac{l^2 - 1}{2} \right\} \\ &= -\frac{D}{R^6} \frac{4l^4 - l^2 + 1}{4[4l^2 - 1]^2}. \end{aligned} \quad (26b)$$

* Letzteres ist bei kleinen Distanzen zu korrigieren, s. § 8.

** Zur Rechtfertigung dieses Vorgehens siehe den übernächsten Abschnitt.

Man erhält also im Mittel eine etwas schwächere Anziehung als in (26a). In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht der in (26), (26b) auftretenden Zahlenfaktoren gegeben:

$l \backslash k$	0	1	2	3	4
0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{9}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{18}$
1	$-\frac{1}{9}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{61}{900}$	$\frac{7}{36}$	$\frac{11}{140}$
2	$\frac{1}{4}$	$-\frac{61}{900}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{158}{2450}$	$\frac{13}{72}$
3	$\frac{1}{10}$	$\frac{7}{36}$	$-\frac{158}{2450}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1009}{15\,876}$
4	$\frac{1}{18}$	$\frac{11}{140}$	$\frac{13}{72}$	$-\frac{1009}{15\,876}$	$-\frac{1}{2}$
...

Der Gültigkeit des ganzen Näherungsverfahrens ist durch die Bedingung (4) allerdings eine sehr enge Grenze gezogen. Nur solange die Komponenten der Matrix V wesentlich kleiner sind als die zugehörigen ungestörten Energiedifferenzen, können wir den Ausdruck (26) der Diskussion zugrunde legen. Hiermit aber beschränkt sich die Gültigkeit desselben auf Molekularabstände, in welchen die Wechselwirkung äußerst schwach, nämlich erheblich kleiner als wenige Millivolt, ist. Das sind aber im allgemeinen noch recht große Abstände, größer als 5 bis 10 Å. Wenn wir im nächsten Abschnitt die Wechselwirkung der Dipole auf noch kleinere Distanzen verfolgen, werden wir sehen, daß nur Moleküle im tiefsten bzw. im tiefsten und zweitiefsten Zustand ein unbehindertes weiteres Anwachsen der Wechselwirkung bei fortgesetzter Annäherung zeigen, während die übrigen Energieniveaus sich sozusagen gegenseitig einklemmen, so daß praktisch nur die Wechselwirkung derjenigen Moleküle eine Rolle spielen dürfte, die sich in den tiefsten Zuständen befinden, ähnlich wie bei der Theorie der Dielektrizitätskonstante — aber hier bei den starken und periodischen Feldern aus einem ganz anderen Grunde.

§ 8. Unscharfe Entartung. Wir nehmen an, das Eigenwertproblem

$$[H, u_k] = \mathcal{E}_k^{(0)} u_k$$

sei gelöst, und das uns interessierende Problem lasse sich in der Form schreiben

$$[H + V, \psi_k] = \mathcal{E}_k \psi_k. \quad (27)$$

H sei etwa der Operator der Eigenenergie der beiden getrennten Moleküle, V der der intermolekularen Wechselwirkung und enthalte als solcher noch den Parameter R , den Abstand der Molekülschwerpunkte und verschwinde für großes R . Wir bezeichnen die Matrix von V im Orthogonalsystem der u_k mit V_{ik} :

$$V_{ik} = \int \bar{u}_k [V u_i] d\tau.$$

Zerlegt man die Reihenentwicklung der Eigenfunktion ψ_k nach den u_i

$$\psi_k = \sum_i a_{ki} u_i + b_{ki} u_i + c_{ki} u_i + \dots$$

und entsprechend den Eigenwert

$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_k^{(0)} + \mathcal{E}_k^{(1)} + \mathcal{E}_k^{(2)} + \dots$$

in der Weise, daß jedes folgende Glied der Zerlegung um eine Größenordnung kleiner betrachtet wird als das vorhergehende, so zerlegt sich die Gleichung (27) in:

$$\begin{aligned} & a_{kj} (\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) \\ & + b_{kj} (\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) + \sum_i a_{ki} (V_{ij} - \mathcal{E}_k^{(1)} \delta_{ij}) \\ & + c_{kj} (\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) + \sum_i b_{ki} (V_{ij} - \mathcal{E}_k^{(1)} \delta_{ij}) + a_{kj} \mathcal{E}_k^{(2)} \\ & + \dots = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Unter der Voraussetzung, daß $|\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}| \gg |V_{jk}|$ ist, schließt man in bekannter Weise durch Nullsetzen jeder Zeile einzeln und Koeffizientenvergleich:

$$\left. \begin{aligned} a_{kj} &= \delta_{kj}, \quad \mathcal{E}_k^{(1)} = V_{kk}, \\ b_{kj} &= \frac{V_{kj}}{\mathcal{E}_k^{(0)} - \mathcal{E}_j^{(0)}}, \quad \mathcal{E}_k^{(2)} = \sum_i \frac{|V_{jk}|^2}{\mathcal{E}_k^{(0)} - \mathcal{E}_j^{(0)}}, \\ b_{kk} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Jetzt aber wollen wir die Annahme machen, bei geeigneter Wahl des Parameters R liege eine Reihe von Eigenwerten $\mathcal{E}_{\varrho_1}^{(0)}, \mathcal{E}_{\varrho_2}^{(0)} \dots \mathcal{E}_{\varrho_f}^{(0)}$ so nahe bei $\mathcal{E}_k^{(0)} \equiv \mathcal{E}_{\varrho_0}^{(0)}$, daß $|\mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}|$ als von gleicher Größenordnung zu betrachten ist wie $V_{\varrho_i k}$. Dann folgt aus (28), daß nicht nur a_{kk} , sondern auch die $a_{k\varrho_j}$ von der Größenordnung 1 werden, und man hat die Produkte $a_{k\varrho_i} (\mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)})$ der ersten Zeile als klein erster Ordnung in die zweite Zeile einzuordnen, während die übrigen a_{kj} mit $j \neq \varrho_i$ verschwinden. Entsprechend sind die Glieder $b_{k\varrho_i} (\mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)})$ als klein zweiter Ordnung in

die dritte Zeile zu versetzen usw. Man erhält somit, wenn wir für k auch die Bezeichnung ϱ_0 gebrauchen:

$$a_{k\varrho_j}(\mathcal{E}_{\varrho_j}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) + \sum_{i=0}^f a_{k\varrho_i}(V_{\varrho_i\varrho_j} - \mathcal{E}_k^{(1)}\delta_{\varrho_i\varrho_j}) = 0. \quad (30a)$$

$$b_{kj}(\mathcal{E}_j^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) + \sum_{i=0}^f a_{k\varrho_i}V_{\varrho_i j} = 0 \quad (j \neq \varrho_i). \quad (30b)$$

$$b_{k\varrho_j}(\mathcal{E}_{\varrho_j}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(0)}) + \sum_{i=0}^f b_{k\varrho_i}(V_{\varrho_i\varrho_j} - \mathcal{E}_k^{(1)}\delta_{\varrho_i\varrho_j}) + \sum_i' b_{ki}V_{i\varrho_j} + a_{k\varrho_j}\mathcal{E}_k^{(2)} = 0. \quad (30c)$$

.....

Hierin bedeutet \sum_i' , daß über sämtliche Zustände außer den zu k benachbarten $\varrho_0, \varrho_1 \dots \varrho_f$ zu summieren ist.

(30a) liefert für $\mathcal{E}_k^{(1)}$ die Säkulargleichung von der Ordnung $(f+1)$:

$$|V_{\varrho_i\varrho_j} + (\mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)} - \mathcal{E}_{\varrho_k}^{(0)} - \mathcal{E}_k^{(1)})\delta_{\varrho_i\varrho_j}| = 0. \quad (31)$$

Man erhält $f+1$ Lösungen für $\mathcal{E}_k^{(1)}$. Sie bestimmen Eigenwerte, welche in der Nähe von $\mathcal{E}_k^{(0)}$ liegen, und zwar als Störungseffekt erster Ordnung, aber nur eine dieser Eigenwertstörungen verschwindet im $\lim R \rightarrow \infty$, ist also als die Störung des uns interessierenden Eigenwertes $\mathcal{E}_k^{(0)}$ zu betrachten. Nur dieser eine Eigenwert ist in der betrachteten Näherung als korrekt berechnet anzusehen, denn im allgemeinen müßte man für jedes $\mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)}$ eine andere Gruppe von Gliedern aus der Entwicklung (28) als Nachbarn zusammenfassen. Nachbarschaft ist nicht transitiv.

Nachdem aus den homogenen Gleichungen (30a) die $a_{k\varrho_j}$ bestimmt sind, liefert (30b):

$$b_{kj} = \frac{1}{\mathcal{E}_k^{(0)} - \mathcal{E}_j^{(0)}} \sum_{i=0}^f a_{k\varrho_i}V_{\varrho_i j} \quad (j \neq \varrho_j), \quad (32)$$

und weiterhin entnimmt man (30c) unter Beachtung, daß $\|a_{\varrho_i\varrho_j}\|$ unitär ist, die Eigenwertstörung zweiter Ordnung:

$$\mathcal{E}_k^{(2)} = \sum_i' \frac{\sum_{j=0}^f \bar{a}_{k\varrho_j} a_{k\varrho_i} V_{\varrho_i i} V_{i\varrho_j}}{\mathcal{E}_k^{(0)} - \mathcal{E}_i^{(0)}}. \quad (33)$$

Hierin treten bemerkenswerterweise nur diejenigen Matrixelemente $V_{i\varrho_i}$ auf, welche den großen Sprüngen zugeordnet sind. Wenn $|V_{k\varrho_i}| \ll |\mathcal{E}_k^{(0)} - \mathcal{E}_{\varrho_i}^{(0)}|$ wird, also für hinreichend großes R , liefert die Lösung $\mathcal{E}_k^{(1)}$ die in (33) fehlenden Glieder.

§ 9. Unscharfe Entartung bei rotierenden Dipolen. Wir wenden diese Methode an auf die Wechselwirkung rotierender Dipole, wie wir sie in § 6 betrachteten, wenn wir jetzt zu dem Fall übergehen, daß die Wechselwirkung nicht mehr als klein gegenüber der Aufspaltung der Rotationsterme anzusehen ist. Und zwar wollen wir sogleich annehmen, daß alle V_{ji} , die überhaupt von Null verschieden sind, in Betracht kommen. Das sind im allgemeinen (d. h. für $k > 0$, $l > 0$) für jedes j im ganzen zwölf Matrixelemente V_{ji} : Nämlich drei Sprungmöglichkeiten für m und n ($\Delta m = -\Delta n = \begin{Bmatrix} \pm 1 \\ 0 \end{Bmatrix}$) und gleichzeitig je zwei Sprungmöglichkeiten für l und k ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta k = \pm 1$). Wir präzisieren hiermit unsere frühere Betrachtung zugleich, indem wir jetzt uns nicht mehr mit den räumlichen Mittelwerten begnügen, sondern uns die Moleküle durch Angabe von m und n von vornherein auch in ihrer Orientierung vorgeben. Seien ψ_l^m und φ_k^n die Eigenfunktionen der wechselwirkenden Moleküle, so handelt es sich demgemäß im allgemeinen um folgende 13 Eigenfunktionen u_i :

$$\begin{aligned}
 u_0 &= \psi_l^m \varphi_k^n \\
 u_1 &= \psi_{l+1}^m \varphi_{k+1}^n & u_4 &= \psi_{l-1}^m \varphi_{k-1}^n \\
 u_2 &= \psi_{l+1}^{m+1} \varphi_{k+1}^{n-1} & u_5 &= \psi_{l-1}^{m+1} \varphi_{k-1}^{n-1} \\
 u_3 &= \psi_{l+1}^{m-1} \varphi_{k+1}^{n+1} & u_6 &= \psi_{l-1}^{m-1} \varphi_{k-1}^{n+1} \\
 u_7 &= \psi_{l+1}^m \varphi_{k-1}^n & u_{10} &= \psi_{l-1}^m \varphi_{k+1}^n \\
 u_8 &= \psi_{l+1}^{m+1} \varphi_{k-1}^{n-1} & u_{11} &= \psi_{l-1}^{m+1} \varphi_{k+1}^{n-1} \\
 u_9 &= \psi_{l+1}^{m-1} \varphi_{k-1}^{n+1} & u_{12} &= \psi_{l-1}^{m-1} \varphi_{k+1}^{n+1}
 \end{aligned}$$

Die Säkulargleichung (31) ist hier von 13. Ordnung. Nur die zwölf Glieder $V_{i0} = V_{0i}$ sind von Null verschieden, die übrigen verschwinden wegen des Kombinationsverbotes für $\Delta l = 2$ bzw. $\Delta l = 0$. Die Säkulardeterminante hat nur eine Zeile $\neq 0$ und eine Spalte $\neq 0$, und auf der Diagonalen treten nur fünf verschiedene Glieder auf. Mit der Bezeichnung $V_i = V_{i0}$, $x = \mathcal{E}_{kl}^{(1)}$ und*

$$\left. \begin{aligned}
 \mathcal{E}_1 &= \frac{l+k+2}{4\pi^2 A} h^2 \\
 \mathcal{E}_2 &= -\frac{l+k}{4\pi^2 A} h^3 \\
 \mathcal{E}_3 &= \frac{l-k+1}{4\pi^2 A} h^2 \\
 \mathcal{E}_4 &= \frac{k-l+1}{4\pi^2 A} h^2
 \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

* Wir lassen von jetzt ab (0) bei den ungestörten Energiewerten weg.

lautet die Säkulargleichung (31):

$$\begin{vmatrix} -x & V_1 & V_2 & V_3 & V_4 & V_5 & V_6 & V_7 & V_8 & V_9 & V_{10} & V_{11} & V_{12} \\ V_1 & \mathcal{E}_1 - x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_2 & 0 & \mathcal{E}_1 - x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_3 & 0 & 0 & \mathcal{E}_1 - x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_4 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_2 - x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_2 - x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_3 - x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_3 - x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_3 - x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_3 - x & 0 & 0 & 0 \\ V_{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_4 - x & 0 & 0 \\ V_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_4 - x & 0 \\ V_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_4 - x \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$\begin{aligned} R^6 x (\mathcal{E}_1 - x)^3 (\mathcal{E}_2 - x)^3 (\mathcal{E}_3 - x)^3 (\mathcal{E}_4 - x)^3 &+ a_1^3 (\mathcal{E}_1 - x)^2 (\mathcal{E}_2 - x)^3 (\mathcal{E}_3 - x)^3 (\mathcal{E}_4 - x)^3 \\ &+ a_2^3 (\mathcal{E}_1 - x)^3 (\mathcal{E}_2 - x)^2 (\mathcal{E}_3 - x)^3 (\mathcal{E}_4 - x)^3 \\ &+ a_3^3 (\mathcal{E}_1 - x)^3 (\mathcal{E}_2 - x)^3 (\mathcal{E}_3 - x)^2 (\mathcal{E}_4 - x)^3 \\ &+ a_4^3 (\mathcal{E}_1 - x)^3 (\mathcal{E}_2 - x)^3 (\mathcal{E}_3 - x)^3 (\mathcal{E}_4 - x)^2 = 0 \quad (35) \end{aligned}$$

Hierbei ist im Hinblick darauf, daß die V_k den Faktor R^{-3} enthalten, die Abkürzung

$$\frac{a_i^3}{R^6} = V_{3i}^3 + V_{3i-1}^3 + V_{3i-2}^3$$

gebraucht. Wir interessieren uns nur für eine einzige der 13 Lösungen von (35), nämlich für diejenige, welche im $\lim R \rightarrow \infty$ verschwindet. Wir können (35) daher durch $[(\mathcal{E}_1 - x)(\mathcal{E}_2 - x)(\mathcal{E}_3 - x)(\mathcal{E}_4 - x)]^3$ dividieren, da die hierbei verlorengehenden acht Lösungen $x = \mathcal{E}_i$ uns nicht interessieren. (Sie sind, wie in § 7 bemerkt, in der betrachteten Näherung auch nicht richtig.) Man erhält:

$$R^6 x = \frac{a_1^3}{x - \mathcal{E}_1} + \frac{a_2^3}{x - \mathcal{E}_2} + \frac{a_3^3}{x - \mathcal{E}_3} + \frac{a_4^3}{x - \mathcal{E}_4}. \quad (36)$$

Man löst diese Gleichung fünften Grades am bequemsten graphisch, indem man die linke sowohl wie die rechte Seite von (36) einzeln als Funktionen von x aufträgt. Die Abszissen der Schnittpunkte ergeben die Lösungen von (36). Die linke Seite ergibt eine Gerade durch den Nullpunkt, deren Steigung ein Maß für die Entfernung der beiden Moleküle darstellt. Dreht man im Uhrzeigersinn die Gerade aus der senkrechten in die wagerechte Lage, so korrespondiert dem die Annäherung der Dipole aus unendlicher Entfernung bis zur Distanz Null. Im allgemeinen schneidet diese Gerade die Kurve der rechten Seite von (36) in fünf Punkten. Es interessiert aber nur derjenige Schnittpunkt, dessen Abszisse stetig Null wird, wenn die

Schnittgerade in die senkrechte Lage gedreht wird. Die Abszisse dieses Punktes bei beliebiger Lage der Geraden gibt die Energiestörung des betrachteten Molekülpaars an.

Man hat sechs wesentliche Fallunterscheidungen:

I. $l > 0, k > 0, |l - k| = \Delta > 1$ (Fig. 2).

Man sieht, die Wechselwirkung wächst bei noch so starker Annäherung der Moleküle nicht über eine gewisse Schranke, welche von der Größenordnung $h^2/4 \pi^2 A$ ist. Die Gültigkeit des $1/R^6$ -Gesetzes der zweiten Näherung

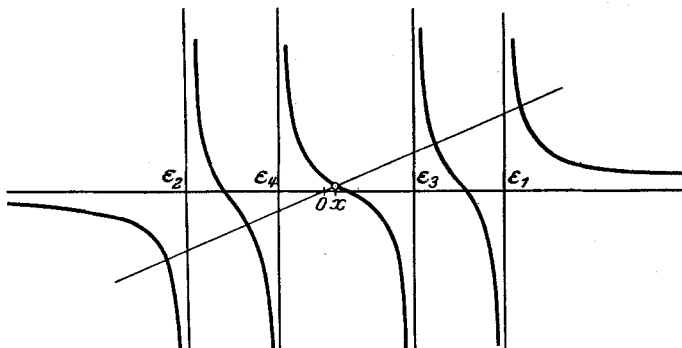


Fig. 2.

(§ 6) ist also nur auf sehr große Distanzen beschränkt. Im allgemeinen wird man von dieser winzigen Wechselwirkung überhaupt ganz absehen dürfen.

II. $l > 0, k > 0, l = k + 1$ (Resonanz) (Fig. 3).

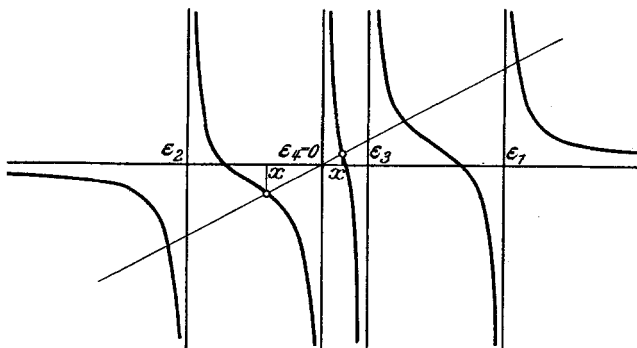


Fig. 3.

Hier wird $E_4 = 0$. Das hat zur Folge, daß zwei Lösungen in Betracht kommen, welche für schwache Wechselwirkung zusammenrücken. Das entspricht dem Umstand, daß in diesem Falle Resonanzentartung mit dem

Zustand $l' = l - 1$, $k' = k + 1$ vorliegt, welche bei Kopplung der Systeme zu einer Resonanzaufspaltung Anlaß gibt. Die Gleichung fünfter Ordnung nimmt die spezielle Form an:

$$R^6 x = \frac{a_1^2}{x - \mathcal{E}_1} + \frac{a_2^2}{x - \mathcal{E}_2} + \frac{a_3^2}{x - \mathcal{E}_3} + \frac{a_4^2}{x}.$$

Für großes R kann man sie durch folgende quadratische Gleichung für die uns interessierenden Lösungen $|x| \ll |\mathcal{E}_i|$ ersetzen:

$$R^6 x^2 + \left(\frac{a_1^2}{\mathcal{E}_1} + \frac{a_2^2}{\mathcal{E}_2} + \frac{a_3^2}{\mathcal{E}_3} \right) x + a_4^2 = 0,$$

deren Lösungen unter Vernachlässigung höherer Potenzen als $(1/R)^6$ lauten:

$$x = -\frac{1}{2} \left(\frac{a_1^2}{\mathcal{E}_1} + \frac{a_2^2}{\mathcal{E}_2} + \frac{a_3^2}{\mathcal{E}_3} \right) \frac{1}{R^6} \pm \frac{a_4}{R^3}.$$

Ihr Mittelwert liefert (man beachte den Faktor $\frac{1}{2}$!) die früher angegebene Formel (26b). Bemerkenswerterweise ist die Schranke der positiven Energiestörung $\left(\sim \frac{h^2}{4\pi^2 A} \right)$ viel kleiner als die der negativen $\left(\sim -\frac{k h^2}{4\pi^2 A} \right)$, im Mittel resultiert (im Gegensatz zu Fall I) Anziehung (vgl. § 6), allerdings sind es ebenfalls nur ganz schwache Kraftwirkungen in relativ großen Distanzen.

III. $l = k > 0$ (Fig. 4).

Bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit (und nur in diesem Falle) rückt \mathcal{E}_4 über den Nullpunkt und wird positiv, und zwar fällt \mathcal{E}_4 und \mathcal{E}_3

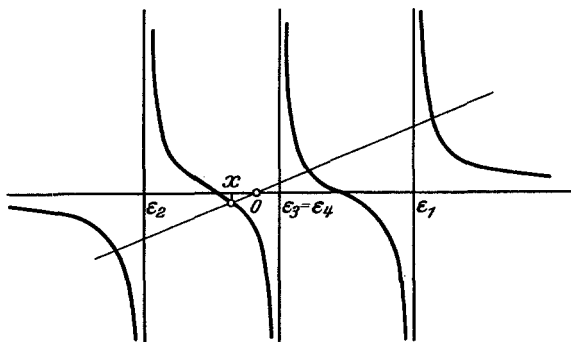


Fig. 4.

zusammen. Die Eigenwertstörung wird negativ. Sie bleibt aber, ebenso wie in den vorher diskutierten Fällen, beschränkt und zwar etwa von der Größenordnung $-\frac{k h^2}{4\pi^2 A}$.

Wenn das eine Molekül sich im rotationslosen Zustand befindet, existieren keine Eigenfunktionen $u_4, u_5, u_6, u_{10}, u_{11}$ und u_{12} . Die Gleichung (36) reduziert sich auf die Gleichung dritter Ordnung:

$$R^6 x = \frac{a_1^2}{x - \mathcal{E}_1} + \frac{a_3^2}{x - \mathcal{E}_3}. \quad (36a)$$

IV. $l = 0, k > 1$ (Fig. 5).

In diesem Falle verhalten sich die Moleküle wie unter I. (sehr schwache Abstoßung).

V. $l = 0, k = 1$ (Fig. 6).

Hier herrscht Resonanz (wie in II.), aber im Gegensatz zu II. ist hier nur der obere der beiden

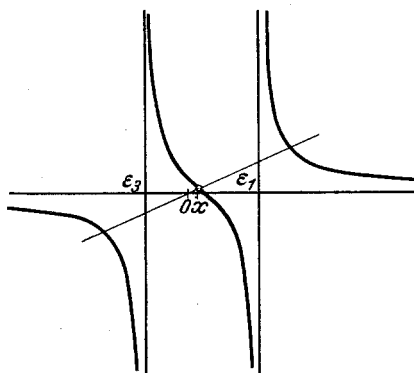


Fig. 5.

in Betracht kommenden Zustände beschränkt ($< \frac{3h^2}{4\pi^2 A}$), der untere dagegen gibt zu einer starken Anziehung Anlaß, ähnlich wie VI., welche letztere wir genau berechnen werden.

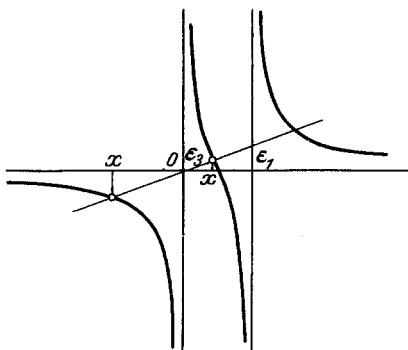


Fig. 6.

VI. $l = 0, k = 0$ (Fig. 7).

Hier lautet die Säkulargleichung

$$R^6 x = \frac{a_1^2}{x - \mathcal{E}_1}. \quad (36b)$$

Diejenige Lösung dieser Gleichung, welche im $\lim R \rightarrow \infty$ verschwindet, lautet:

$$x = \frac{\mathcal{E}_1}{2} - \sqrt{\frac{\mathcal{E}_1^2}{4} + \frac{a_1^2}{R^6}}.$$

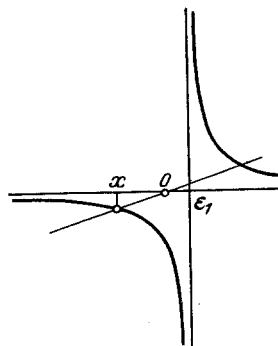


Fig. 7.

Hierin ist

$$\begin{aligned} \frac{a_1^2}{R^6} &= V_{01}^2 + V_{02}^2 + V_{03}^2 = \frac{\mu^4}{R^6} \left\{ 4 \left[\int \psi_0^0 \bar{\psi}_1^0 \cos \vartheta_1 d\tau_1 \right]^2 \left[\int \varphi_0^0 \bar{\varphi}_1^0 \cos \vartheta_2 d\tau_2 \right]^2 \right. \\ &\quad + \left[\int \psi_0^0 \bar{\psi}_1^1 \sin \vartheta_1 \frac{e^{i\eta_1}}{2} d\tau_1 \right]^2 \left[\int \varphi_0^0 \bar{\varphi}_1^{-1} \sin \vartheta_2 \frac{e^{-i\eta_2}}{2} d\tau_2 \right]^2 \\ &\quad + \left. \left[\int \psi_0^0 \bar{\psi}_1^{-1} \sin \vartheta_1 \frac{e^{-i\eta_1}}{2} d\tau_1 \right]^2 \left[\int \varphi_0^0 \bar{\varphi}_1^1 \sin \vartheta_2 \frac{e^{i\eta_2}}{2} d\tau_2 \right]^2 \right\} \\ &= \frac{\mu^4}{R^6} \left\{ 4 \cdot \frac{1}{9} + \frac{1}{9} + \frac{1}{9} \right\} = \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{R^6} \end{aligned}$$

und

$$\mathcal{E}_1 = \frac{2h^2}{4\pi^2 A}.$$

Also ausführlich:

$$x = \frac{h^2}{4\pi^2 A} - \frac{h^2}{4\pi^2 A} \sqrt{1 + \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{R^6} \cdot \frac{16\pi^4 A^2}{h^4}}. \quad (37)$$

Für große R erhält man:

$$x \rightarrow -\frac{\mu^4}{R^6} \cdot \frac{4\pi^2 A}{3h^2} \quad \left(\text{wenn } R^6 \gg \frac{32\pi^4 A^2 \mu^4}{3h^4} \right). \quad (37a)$$

Das ist in Übereinstimmung mit (26a). Für kleine R dagegen ergibt (37):

$$x \rightarrow \frac{h^2}{4\pi^2 A} - \frac{\mu^2}{R^3} \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \left(\text{wenn } R^6 \ll \frac{32\pi^4 A^2 \mu^4}{3h^4} \right). \quad (37b)$$

Das R^{-6} -Gesetz verwandelt sich also bei kleinerer Entfernung in ein R^{-3} -Gesetz. Diese Umwandlung entspricht in gewisser Hinsicht der Verwandlung der klassischen Rotationsbewegung der Dipole in eine Libration um die Gleichgewichtslage. Man kann das an der zugehörigen Umwandlung der Eigenfunktion ablesen, welche bei Aufhebung der unscharfen Entartung eine endliche Änderung in dem zu erwartenden Sinne erfährt.

Es wäre schließlich noch hervorzuheben, daß unsere Rechnung trotz Berücksichtigung der unscharfen Entartung für sehr kurze Distanzen ungenau werden muß; denn es kann gewiß nicht ausreichend sein, bei beliebig starken Störungen die Eigenfunktion nur durch eine beschränkte Zahl von ungestörten Funktionen darzustellen. Immerhin kann man für den Fehler eine grobe obere Grenze angeben. Die Energie kann nicht niedriger als die zweier parallel eingestellter Dipole nach der klassischen Theorie sein. Man sieht, daß der Ausdruck (37b) diesem Werte schon ver-

hältnismäßig nahe kommt; der begangene Fehler hält sich somit innerhalb eines relativ kleinen Spielraumes; er kann den Ausdruck (37b) im Falle sehr kleiner Distanzen höchstens um einen Faktor etwa von der Größe 2 modifizieren.

Zur Auswertung dieser Kräfte und zum Einbau derselben in die Theorie der Zustandsgleichung wäre jetzt auf sie eine statistische Betrachtung anzuwenden, man hätte das Gas als ein (temperaturabhängiges) Gemisch

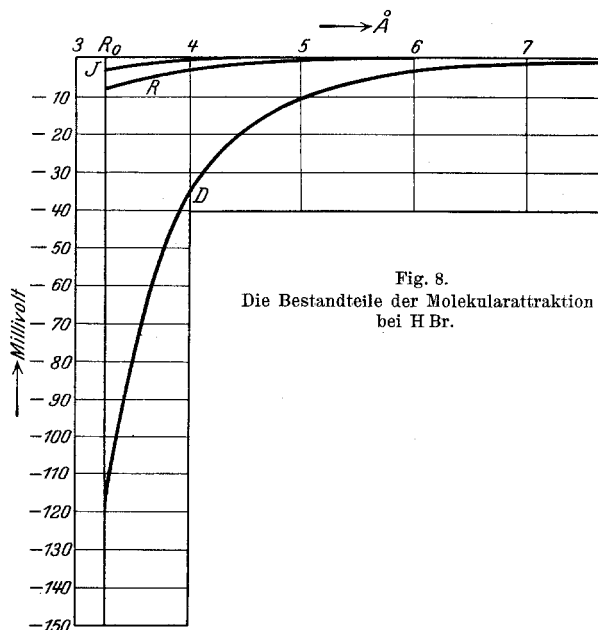


Fig. 8.
Die Bestandteile der Molekularattraktion
bei H Br.

der wirksamen Moleküle der beiden untersten Zustände mit den weniger wirksamen übrigen Molekülen zu betrachten, was sich ohne jede Schwierigkeit ausführen läßt. Aber ich möchte diese schon allzu lang gewordene Note nicht mit ganz andersartigen und sehr in die Einzelheiten gehenden Berechnungen noch mehr belasten, sondern mich hier damit begnügen, einen Einblick wenigstens in die Größenverhältnisse der verschiedenen Bestandteile der Molekularattraktion zu geben. In der Fig. 8 sind für HBr — also für ein schwaches Dipolgas — die Potentialkurven der drei Effekte eingetragen, und zwar beim Richteffekt für den Fall des rotationslosen Zustandes (absoluter Nullpunkt). Man sieht, daß der Richteffekt (R) selbst in diesem günstigsten Falle nur eine ganz geringe Rolle gegenüber dem Dispersionseffekt (D) spielt, und daß der Influenz-

effekt (J) völlig zu vernachlässigen ist. Das steht durchaus in Übereinstimmung mit unserem Befund, daß wir in § 4 die van der Waalsche Konstante von HBr bereits allein auf Grund des Dispersionseffektes größenordnungsmäßig erfassen konnten. Dagegen ist bei HCl der Richteffekt laut vorstehendem Diagramm schon merklicher, in Übereinstimmung hiermit liefert in Tabelle 3 der Dispersionseffekt allein noch nicht die gesamte Attraktion; tatsächlich ist bei HCl auch bereits eine schwache Neigung zu Assoziationen vorhanden.

In Fig. 9 ist das $1/R^6$ -Gesetz des Richteffektes auf kleine Entfernung extrapoliert eingezeichnet (punktirierte Kurve). Man sieht, die Verwandlung

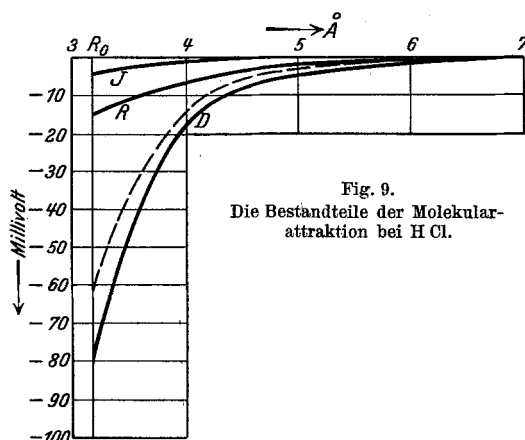


Fig. 9.
Die Bestandteile der Molekularattraktion bei HCl.

in ein $1/R^3$ -Gesetz und die hiermit verknüpfte Schwächung der Wechselwirkung vollzieht sich etwa bei $R = 5 \text{ \AA}$; sie ist sehr wesentlich dafür verantwortlich zu machen, daß auf kleinere Distanzen die Wirkungen des permanenten molekularen Dipolmomentes gegenüber dem Dispersionseffekt so sehr zurücktreten.

Wir haben uns in dieser Arbeit darauf beschränkt, die Molekularkräfte isoliert, d. h. so wie sie im Einzelprozeß auftreten, zu bestimmen; uns kam es zunächst darauf an, festzustellen, was man auf Grund unserer Kenntnis der Molekülstruktur über die Molekularkräfte sagen kann, und wir konnten dementsprechend dieselben nur größenordnungsmäßig an der Erfahrung erproben. Eine gründliche Prüfung der Theorie wird man erst im Zusammenhang mit einer detaillierteren Betrachtungsweise erwarten können. Es besteht selbstverständlich nicht das geringste Hindernis, die früher im Rahmen der klassischen Theorie ausgeführten genaueren Berechnungen der Reihenentwicklung der zweiten Virialkoeffizienten nunmehr auch auf

die hier diskutierten Elementarkräfte zu übertragen, und es wäre von großem Werte, wenn ähnliche Berechnungen wirklich ausgeführt würden. Indes wird die Anwendung derartig feiner Methoden mit einer gleichzeitigen Entwicklung unserer Kenntnis der Molekularkräfte Hand in Hand zu gehen haben. Es hat wenig Sinn, jene Präzisionsmethoden auf die noch sehr ungenau bestimmten Kräfte unmittelbar anzuwenden, sondern man wird vorteilhaft in Zukunft den umgekehrten Weg gehen und an Hand der empirischen Zustandsgleichung nunmehr versuchen, auch in allen Einzelheiten numerische Genauigkeit in unserer Kenntnis der molekularen Kraftfelder, wie sie hier klassifiziert und näherungsweise berechnet wurden, zu erzielen.

Berlin, Institut f. theoret. Physik der Universität, 10. Mai 1930.
