

## NOTIZEN

### Zur dielektrischen Orientierungspolarisation von Gasen

Von H. K. WIMMEL und W. MAIER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br.  
(Z. Naturforsch. 13 a, 48–49 [1958]; eingegangen am 30. November 1957)

Aus der quantenmechanischen Theorie der Stoßverbreiterung von KARPLUS und SCHWINGER, sowie STRANDBERG<sup>1</sup>, folgt für den Orientierungsanteil der komplexen DK  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$  eines Gases:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{\text{Or}}^* &= \varepsilon^* - \varepsilon_\infty = 8\pi N \frac{E_i}{E} \frac{1}{Z} & (I) \\ &\cdot \left\{ \sum_n g_n e^{-W_n/kT} \sum_{m \neq n} \frac{|(n|\mu_E|m)|^2 (a_{nm} - i b_{nm})}{W_m - W_n} \right\} \\ &+ \frac{4\pi N}{3kT} \frac{E_i}{E} \frac{1}{Z} \left\{ \sum_n g_n e^{-W_n/kT} |(n|\mu_E|n)|^2 (a_{nn} - i b_{nn}) \right\}, \end{aligned}$$

wobei Z die Zustandssumme ist, und

$$\begin{aligned} a_{nm} = a_{mn} &= 1 - \frac{\frac{1}{2}\omega(\omega + \omega_{nm})}{(\omega + \omega_{nm})^2 + (\Delta\omega_{nm})^2} \\ &- \frac{\frac{1}{2}\omega(\omega - \omega_{nm})}{(\omega - \omega_{nm})^2 + (\Delta\omega_{nm})^2}, \\ b_{nm} = b_{mn} &= \frac{\frac{1}{2}\omega \cdot \Delta\omega_{nm}}{(\omega + \omega_{nm})^2 + (\Delta\omega_{nm})^2} \\ &+ \frac{\frac{1}{2}\omega \cdot \Delta\omega_{nm}}{(\omega - \omega_{nm})^2 + (\Delta\omega_{nm})^2}. \end{aligned}$$

Im Falle des starren Rotators ohne Inversion entspricht der erste Term einer Polarisierung der Rotationsbewegung der rotierenden Dipolkomponente; wir sprechen deshalb hier von Rotationspolarisation und -absorption (Linienspektrum). Der zweite Term entspricht einem durch die Gasstöße bewirkten relaxierenden Umklappen der nichtrotierenden Dipolkomponente in andere Orientierungszustände. Hierfür gebrauchen wir, um in der folgenden Diskussion über einen prägnanten Ausdruck zu verfügen, die Bezeichnung Umklapp- oder Versationspolarisation und -absorption. Die Versationsabsorption wird von anderen Autoren<sup>1, 4, 5, 6</sup> als DEBYE-Absorption oder als *nonresonant absorption* bezeichnet. Sie entspricht der in Festkörpern und Flüssigkeiten beobachteten DEYESchen Absorption, die dort aber durch Umklapp-Prozesse zwischen den Lagen minimaler potentieller Energie hervorgerufen ist. Die Rotationspolarisation beruht auf der Änderung der Dipolmittelwerte der Orientierungszustände durch das elektrische Feld, wobei aber die Besetzungszahlen unverändert bleiben (Ausnahme: Resonanzfall); bei der Versationspolarisa-

tion ist es gerade umgekehrt. Grundsätzlich besteht die Orientierungspolarisation immer aus den obigen zwei Anteilen; von Null verschieden ist der Beitrag der Versationspolarisation aber im allgemeinen nur beim nicht-linearen symmetrischen Kreisel.

Für den statischen Fall lässt sich Gl. (I) in der folgenden Form schreiben, die für die anschauliche Diskussion besonders geeignet ist:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 4\pi N \frac{E_i}{E} \left( \alpha_R + \frac{\mu_V^2}{3kT} \right) = \Delta\varepsilon_{0R} + \Delta\varepsilon_{0V}.$$

Hier wird man  $\alpha_R$ , seiner Bedeutung entsprechend, als Polarisierbarkeit der Rotationsbewegung bezeichnen und  $\mu_V$  als das Versationsmoment. Letzteres ist stets kleiner als das Dipolmoment  $\mu$  des Moleküls. Bei nicht zu tiefen Temperaturen kann, in Übereinstimmung mit VAN VLECK<sup>2</sup>,  $\alpha_R$  näherungsweise durch  $\mu_R^2/3kT$  ersetzt werden ( $\mu_R$  = Rotationsmoment), wobei  $\mu_R^2 + \mu_V^2 = \mu^2$ .  $\alpha_R$  kann in die Polarisierbarkeiten  $\alpha_{JKM}$  der einzelnen Rotationszustände aufgeteilt werden. Dabei lässt sich das unterschiedliche Vorzeichen der  $\alpha_{JKM}$  auch am klassischen Rotatormodell verstehen. Wir wenden nun die aus der Stoßverbreiterungstheorie folgende Beziehung zwischen statischem DK-Anteil und integralem Absorptionsanteil an – die übrigens in Übereinstimmung mit den bekannten Integralbeziehungen von KRAMERS und KRONIG ist – und erhalten durch Einsetzen der Werte von  $\alpha_R$  und  $\mu_V$  für den starren symmetrischen Kreisel:

$$\Delta\varepsilon_{0R} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_R'' d\omega}{\omega} = \frac{4\pi N}{3} \frac{E_i}{E} \mu^2 \frac{R}{BZ};$$

$$\Delta\varepsilon_{0V} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_V'' d\omega}{\omega} = \frac{4\pi N}{3kT} \frac{E_i}{E} \mu^2 \frac{V}{Z}.$$

Hierbei ist  $B = h^2/8\pi^2 I_b$  die bekannte Rotationskonstante, und

$$R = g_{00} + \sum_{J=1}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} g_{JK} \frac{(2J+1)K^2}{J^2(J+1)^2} e^{-bJ(J+1)-cK^2};$$

$$V = \sum_{J=1}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} g_{JK} \frac{(2J+1)K^2}{J(J+1)} e^{-bJ(J+1)-cK^2};$$

$$\text{mit } b = \frac{h^2}{8\pi^2 k T} \frac{1}{I_b}; \quad c = \frac{h^2}{8\pi^2 k T} \left( \frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right).$$

Für Z und V haben wir zur Erleichterung der numerischen Auswertung asymptotische Entwicklungen berechnet:

<sup>1</sup> R. KARPLUS u. J. SCHWINGER, Phys. Rev. 73, 1020 [1948]. – M. W. P. STRANDBERG, Microwave Spectroscopy, J. Wiley & Sons, Inc., 1954.

<sup>2</sup> J. H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press, 1932.



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

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

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

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

$$Z = \bar{g} \sqrt{\pi} e^{(1-x)a/4} \sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1-2^{1-2\mu}) \\ \cdot \frac{B_{2\mu}}{\mu!} x^\mu (1-x)^{\mu-1} a^{\mu-3/2} \\ \pm \left\{ O\left(\frac{a^{m-1}}{1-x}\right) + O[(1-x)a^{m-1}] + O[(1-x)^m a^{m-1}] \right. \\ \left. \text{mit } m \geq 0. \right.$$

Es ist  $a = b + c$ ,  $x = c/(b+c)$ ;  $\bar{g}$  ist der Mittelwert der  $g_{JK}$  und die  $B_{2\mu}$  sind die BERNOULLISCHEN ZAHLEN. Die ersten 4 Terme sind schon von VINEY und KASSEL<sup>3</sup> berechnet worden. Für das Restglied haben wir eine Abschätzung durchgeführt. Ferner ist:

$$V = \bar{g} \sqrt{\pi} \left\{ v(x) a^{-3/2} + \left( \frac{1}{12} + \frac{x}{12} \right) a^{-1/2} + \left( \frac{1}{96} + \frac{7}{480} x + \frac{11}{480} x^2 - \frac{7}{480} x^3 \right) a^{1/2} \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{1152} + \frac{x}{640} + \frac{41}{6720} x^2 + \frac{601}{60480} x^3 - \frac{473}{40320} x^4 + \frac{31}{8064} x^5 \right) a^{3/2} \right\} - (C_1 + C_2 x a) \pm O(a^2)$$

mit

$$v(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{2n+3} = \begin{cases} \frac{1}{2x^{3/2}} \ln \left( \frac{1+\sqrt{x}}{1-\sqrt{x}} \right) - \frac{1}{x} & \text{für } x \geq 0, \\ \frac{1}{|x|} - \frac{1}{|x|^{3/2}} \arctg \sqrt{|x|} & \text{für } x \leq 0. \end{cases}$$

Für den Sonderfall  $g_{JK} \equiv 1$  ist  $C_1 = \frac{1}{8}$ ;  $C_2 = \frac{1}{15}$ . Auch falls die statistischen Gewichte verschieden sind, kürzt sich  $g$  bei der Division  $V/Z$  praktisch heraus, und der Einfluß einer eventuellen Änderung von  $C_1$  und  $C_2$  ist sehr gering. Es erscheint so möglich, durch Messung der integralen Versationsabsorption bzw. des entsprechenden Dispersionssprunges, das aus dem Rotationspektrum nicht zu ermittelnde Hauptträgheitsmoment  $I_a$  zu bestimmen, falls  $\mu$  und  $I_b$  bekannt sind. Die Frequenzabhängigkeit der Versationspolarisation und -absorption hängt im einzelnen von den Werten der  $\Delta\omega_{nn}$  ab [ $n = (J, K)$ ]; mit Hilfe von Messungen des Frequenzverlaufes lassen sich also theoretische Aussagen über die Abhängigkeit dieser Größen vom Quantenzustand prüfen. Es ist die einzige Möglichkeit, die  $\Delta\omega_{nn}$  experimentell zu erfassen, da sie nicht wie die  $\Delta\omega_{nm}$  ( $n \neq m$ ) durch Linienbreitenmessungen im Rotationspektrum untersucht werden können.

Wenn man, im Gegensatz zum bisherigen, die Inversion berücksichtigt, so erhält man für den symmetrischen Kreisel, auch bei Berücksichtigung der statistischen Gewichte, in den beiden Fällen  $\mu E \ll h\nu_{inv}$  und  $\mu E \gg h\nu_{inv}$  für  $\nu_{inv} \rightarrow 0$  mit guter Annäherung das-

selbe Ergebnis wie für den starren symmetrischen Kreisel ohne Inversion. Zwar verschwinden dann die Diagonalelemente des Dipolmomentes, aber eine Versationspolarisation kommt dann durch die Übergangsmomente der Inversion zustande, weil sich die Inversionspolarisation bei hinreichend kleiner Inversionsfrequenz wie eine Versationspolarisation verhält.

Ähnliche Betrachtungen, die sich allerdings nur auf die Absorption allein beziehen, haben schon WALTER und HERSHBERGER<sup>4</sup>, sowie BIRNBAUM<sup>5</sup> angestellt. Kurz vor Abschluß dieser Arbeit erschien eine weitere Veröffentlichung von BIRNBAUM<sup>6</sup>, die sich mit der Versationsabsorption befaßt und in der  $V$  in nullter Näherung berechnet wird. Eine ausführliche Veröffentlichung unserer Ergebnisse soll in Kürze erfolgen.

Herr Prof. Dr. R. MECKE, Direktor des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br., der uns freundlicherweise die Hilfsmittel seines Institutes zur Verfügung stellte, sind wir dafür zu großem Dank verpflichtet. Ferner dankt einer von uns (H. W.) der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

<sup>3</sup> I. E. VINEY, Proc. Cambr. Phil. Soc. **29**, 142 [1933]. — L. S. KASSEL, Chem. Rev. **18**, 277 [1936].

<sup>4</sup> J. E. WALTER u. W. D. HERSHBERGER, J. Appl. Phys. **17**, 814 [1946].

<sup>5</sup> G. BIRNBAUM, J. Chem. Phys. **21**, 57 [1953]. — A. A. MARYOTT u. G. BIRNBAUM, J. Chem. Phys. **24**, 1022 [1956].

<sup>6</sup> G. BIRNBAUM, J. Chem. Phys. **27**, 360 [1957].