

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 STRANDBERG¹, folgt für den Orientierungsanteil der komplexen DK $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ eines Gases:

$$\Delta\epsilon_{0R}^* = \epsilon^* - \epsilon_\infty = 8\pi N \frac{E_i}{E} \frac{1}{Z} \cdot \left\{ \sum_n g_n e^{-W_n/kT} \sum_{m \neq n} \frac{|(n|\mu_E|m)|^2 (a_{nm} - i b_{nm})}{W_m - W_n} \right\} + \frac{4\pi N}{3kT} \frac{E_i}{E} \frac{1}{Z} \left\{ \sum_n g_n e^{-W_n/kT} |(n|\mu_E|n)|^2 (a_{nn} - i b_{nn}) \right\}, \quad (I)$$

wobei Z die Zustandssumme ist, und

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

Im Falle des starren Rotators ohne Inversion entspricht der erste Term einer Polarisation der Rotationsbewegung der rotierenden Dipolkomponente; wir sprechen deshalb hier von Rotationspolarisation und -absorption (Linienspektrum). Der zweite Term entspricht einem durch die Gasstöße bewirkten relaxierenden Umlappen der nichtrotierenden Dipolkomponente in andere Orientierungszustände. Hierfür gebrauchen wir, um in der folgenden Diskussion über einen prägnanten Ausdruck zu verfügen, die Bezeichnung Umlapp- oder Versationspolarisation und -absorption. Die Versationsabsorption wird von anderen Autoren^{1, 4, 5, 6} als DEBYE-Absorption oder als *nonresonant absorption* bezeichnet. Sie entspricht der in Festkörpern und Flüssigkeiten beobachteten DEBYESchen Absorption, die dort aber durch Umlapp-Prozesse zwischen den Lagen minimaler potentieller Energie hervorgerufen ist. Die Rotationspolarisation beruht auf der Änderung der Dipolmittlerwerte der Rotationszustände 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:

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 4\pi N \frac{E_i}{E} \left(\alpha_R + \frac{\mu_V^2}{3kT} \right) = \Delta\epsilon_{0R} + \Delta\epsilon_{0V}.$$

Hier wird man α_R , seiner Bedeutung entsprechend, als Polarisierbarkeit der Rotationsbewegung bezeichnen und μ_V als das Versationsmoment. Letzteres ist stets kleiner als das Dipolmoment μ des Moleküls. Bei nicht zu tiefen Temperaturen kann, in Übereinstimmung mit VAN VLECK², α_R näherungsweise durch $\mu_R^2/3kT$ ersetzt werden (μ_R = Rotationsmoment), wobei $\mu_R^2 + \mu_V^2 = \mu^2$. α_R kann in die Polarisierbarkeiten α_{JKM} der einzelnen Rotationszustände aufgeteilt werden. Dabei läßt sich das unterschiedliche Vorzeichen der α_{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 α_R und μ_V für den starren symmetrischen Kreisel:

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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 KASSEL³ 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 $C_1 = \frac{1}{3}$; $C_2 = \frac{1}{15}$. Auch falls die statistischen Gewichte verschieden sind, kürzt sich \bar{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 μ 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 $\mu E \ll h\nu_{\text{inv}}$ und $\mu E \gg h\nu_{\text{inv}}$ für $\nu_{\text{inv}} \rightarrow 0$ 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 HERSHBERGER⁴, sowie BIRNBAUM⁵ angestellt. Kurz vor Abschluß dieser Arbeit erschien eine weitere Veröffentlichung von BIRNBAUM⁶, die sich mit der Versationsabsorption befaßt und in der V in nullter Näherung berechnet wird. Eine ausführliche Veröffentlichung unserer Ergebnisse soll in Kürze erfolgen.

Herrn 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.

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

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

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

⁶ G. BIRNBAUM, J. Chem. Phys. **27**, 360 [1957].