

Potential Difference Associated with the Electric Polarization

Consider heat conduction through a gas between two flat plates at temperatures T and $T + \delta T$ separated by the distance L . Then the potential difference $V = 4 \pi P L$ is, according to Eq. (8), given by

$$V = 4 \pi \gamma T^{-1} \delta T. \quad (14)$$

For $T^{-1} \delta T \approx 10^{-1}$, $d \approx 1$ Debye $= 10^{-18}$ e. s. u. and $(\lambda/k) \sqrt{m/2 k T} \approx 0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (NO at room temperature) one has

$$V_{\text{sym. top}} \approx 0.2 \omega_{\text{dq}}/\omega_{\text{d}} \text{ Volt} \quad (15)$$

$$\text{and } V_{\text{lin. mol.}} \approx 0.2 \tilde{\omega}_{\text{dq}}/\tilde{\omega}_{\text{d}} (\tilde{\omega}_{\text{d}}/\omega_{\text{rot}})^2 \text{ Volt.} \quad (16)$$

Ratios of “nondiagonal” and “diagonal” relaxation coefficients that are of importance for the Senftleben-Beenakker effect are of the order of 10^{-1} to 10^{-2} . The ratio $\omega_{\text{dq}}/\omega_{\text{d}}$ can be expected to be smaller, but prob-

ably not more than by two orders of magnitude. Thus, at least the voltage (15) promises to be of detectable size.

Final Remarks

A measurement of the voltage due to electric polarization by a temperature gradient would be desirable. If measurable, one could obtain experimental values of the ratio $\omega_{\text{dq}}/\omega_{\text{d}}$. The relaxation coefficients ω_{dq} and ω_{d} are of particular interest with intermolecular mechanics since both vanish unless the binary interaction potential contains a nonspherical part.

Finally it seems worth mentioning that the electric polarization (8) could be influenced by an external magnetic field \mathbf{H} . In addition to the ratio $\omega_{\text{dq}}/\omega_{\text{d}}$ measurements of this type would yield experimental values for the ratio $\omega_{\text{H}}/\omega_{\text{d}}$ where ω_{H} is the precession frequency of the rotational angular momentum about the direction of the applied field.

Zur phänomenologischen Begründung nichtlinearer Casimir-Onsagerscher Reziprozitätsbeziehungen (Vereinfachung einer Voraussetzung)

W. MUSCHIK

Lehrstuhl II für Theoretische Physik
der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 2012—2013 [1969]; eingeg. am 24. September 1969)

Kürzlich wurden hinreichende Bedingungen für eine phänomenologische Begründung von nichtlinearen Casimir-Onsagerschen Reziprozitätsbedingungen (CORB) angegeben und diskutiert¹. Dabei zeigte es sich, daß neben einigen physikalisch evidenten Annahmen, wie die Taylor-Entwickelbarkeit der phänomenologischen Abbildungen um das enthemmte Gleichgewicht und die Einführung eines Satzes invertierbarer Parameter (z. B. Magnetfeld), die positive Semidefinitheit der Entropieerzeugungsdichte für eine phänomenologische Begründung der CORB nicht ausreicht (s. auch ²). Zwei weitere Voraussetzungen waren nötig (VII und VIII¹), nämlich die Möglichkeit, verschiedene thermodynamische Systeme im direkten Summenraum der Kräfte der Einzelsysteme gemeinsam beschreiben zu können und die Gültigkeit der sogen. Hall-Eigenschaft. Es wird nun gezeigt, daß sich diese beiden Voraussetzungen durch eine erheblich einfachere phänomenologische Annahme ersetzen lassen.

Die thermodynamischen Kräfte und Flüsse eines Systems lassen sich als Elemente von zueinander dualen

Vektorräumen auffassen. Da die Basiswahl in diesen Vektorräumen beliebig ist, gibt es reguläre lineare Abbildungen T im Raum der Kräfte

$$\hat{\mathbf{x}} = T \mathbf{x} \quad (1)$$

und zugehörige kontragradiente im Raum der Flüsse

$$\hat{\mathbf{i}} = T^{-1} \mathbf{i}, \quad (2)$$

die gleichberechtigte Koordinatendarstellungen des Systems unter Invarianz der Entropieerzeugungsdichte

$$\hat{\sigma} = \hat{\mathbf{i}}' \hat{\mathbf{x}} = \mathbf{i}' T^{-1} T \mathbf{x} = \sigma \quad (3)$$

ineinander überführen.

Unter den anderen noch möglichen Transformationen der Flüsse, die die Entropieerzeugungsdichte invariant lassen³, sind keine Parameterinversionen. Dies folgt daraus, daß bei Parameterinversion ein zu einem Flußvektor senkrechter Unterraum aus Kraftvektoren senkrecht zum invertierten Flußvektor bleibt⁴. Es sei

$$\hat{\mathbf{x}}^0 = T \mathbf{x}^0, \quad \hat{\mathbf{i}} = Q \mathbf{i}.$$

Dabei sei \mathbf{i} ein fester Flußvektor und \mathbf{x}^0 die Gesamtheit aller zu \mathbf{i} senkrechten Kräfte. Somit gilt

$$0 = \hat{\mathbf{x}}^0 \mathbf{i} = \mathbf{x}^0 T' Q \mathbf{i} = \mathbf{x}^0 \mathbf{i}.$$

Nach einem Satz von SYLVESTER⁵ folgt daraus

$$T' Q \mathbf{i} = \lambda \mathbf{i}.$$

Invarianz der Entropieerzeugungsdichte⁴ ergibt:

$$\sigma = \hat{\mathbf{x}}' \hat{\mathbf{i}} = \mathbf{x}' T' Q \mathbf{i} = \lambda \mathbf{x}' \mathbf{i} = \mathbf{x}' \mathbf{i},$$

woraus

$$\lambda = 1, \quad T' Q \mathbf{i} = \mathbf{i}$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. MUSCHIK, Lehrstuhl II für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Ernst-Reuter-Platz.

¹ W. MUSCHIK, Z. Naturforsch. **24 a**, 876 [1969].

² F. C. ANDREWS, Ind. Eng. Chem. Fundament. **6**, 48 [1967].

³ R. O. DAVIES, Physica **18**, 182 [1952].

⁴ W. MUSCHIK, Z. Naturforsch. **23 a**, 1446 [1968].

⁵ R. ZURMÜHL, Matrizen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.



folgt. Da zu T die Inverse existiert, ergibt sich (2). Somit sind durch (1) und (2) die Koordinatentransformationen festgelegt, die möglicherweise Parameterinversionen enthalten.

Werden nun die thermodynamischen Kräfte durch ihre Zeitinvertierten ersetzt, und kehrt man den Satz invertierbarer Parameter um, so entsteht aus dem ursprünglichen das parameterinvertierte Problem. Dieses ist mit dem zeitinvertierten Problem nicht identisch¹. Vielmehr beschreibt das parameterinvertierte Problem einen natürlichen Prozeß, der sich durch die Umkehr der nicht verschwindenden Bewegungsparameter (Magnetfeld, Winkelgeschwindigkeit) vom ursprünglichen physikalisch unterscheidet. Diese Unterscheidbarkeit läßt sich als eine weitere Charakterisierung der Parameter auffassen. Es werden nur solche Parameter in den Satz aufgenommen, deren Umkehr physikalisch bedeutsam ist. Dann bewirkt eine Parameterinversion den Übergang zu solchen neuen Kräften und Flüssen, die durch eine Koordinatentransformation in den Räumen der Kräfte und Flüsse nicht herstellbar sind. Somit gelte:

Parameterinversion ist keine Koordinatentransformation. (4)
Diese evidente Voraussetzung gibt eine Möglichkeit, das in (13)¹

$$\mathfrak{L}_- = K'(\mathfrak{L}_+^s + d \mathfrak{L}_+^a) K, \quad d = \pm 1 \quad (5)$$

unbestimmt gebliebene Vorzeichen wie folgt festzulegen.

Unter der falschen Annahme, die Parameterinversion sei eine Koordinatentransformation, ergibt sich

$$\mathbf{x}_- = K \mathbf{x}_+, \mathbf{i}_- = K^{-1} \mathbf{i}_+, \quad (6)$$

wobei die Indizes $+$ und $-$ die Umkehrung des Parametersatzes andeuten, der für die Kräfte durch K und für die Flüsse nach (2) durch K^{-1} vermittelt wird. Da K wegen der Inversionseigenschaft involutorisch ist

$$K K = E, \quad (7)$$

folgt somit unter Benutzung der phänomenologischen Gleichungen

$$\mathbf{i}_- = K' \mathbf{i}_+ = K' \mathfrak{L}_+ \mathbf{x}_+ = K' \mathfrak{L}_+ K \mathbf{x}_-. \quad (8)$$

Daraus ergibt sich

$$\mathfrak{L}_- = K' \mathfrak{L}_+ K, \quad (9)$$

was wegen der falschen Ausgangsannahme nicht zutreffen kann. Somit folgt aus (5)

$$\mathfrak{L}_- = K'(\mathfrak{L}_+^s - \mathfrak{L}_+^a) K, \quad (10)$$

was zu einer phänomenologischen Begründung der CORB führt¹.

Damit ist die nicht unmittelbar einsichtige Voraussetzung VII der Systemzusammensetzung und die starke Forderung VIII der Gültigkeit der Hall-Eigenschaft, die zu einer phänomenologischen Begründung der CORB benötigt wurden, durch die schwache, evidente Annahme (4) ersetzbar.

Zum „Gearing“ in Molekülen mit zwei Methylgruppen

H. DREIZLER und D. SUTTER

Abteilung Chemische Physik
im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **24 a**, 2013—2014 [1969]; eingegangen am 1. Oktober 1969)

Ein Ziel der mikrowellenspektroskopischen Untersuchung von Molekülen mit zwei behindert drehbaren Teilkreisen ist die Bestimmung des Hinderungspotentials der internen Rotation. Näherungsweise werden dabei die Methylgruppen und der Molekülrumpf jeweils für sich als starr angenommen. Die potentielle Energie des Moleküls hängt in dieser Näherung nur noch von den Torsionswinkeln α_1 und α_2 (vgl. Abb. 1) der beiden Methylgruppen relativ zum Rumpf ab. Wegen der dreizähligen Symmetrie der Methylgruppen läßt sie sich in eine Fourier-Reihe nach Vielfachen von $3\alpha_1$ bzw. $3\alpha_2$ entwickeln*:

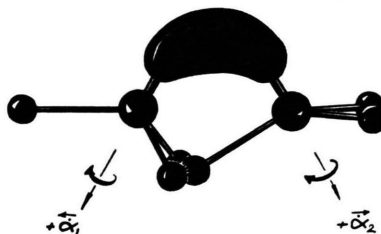


Abb. 1. Schematische Darstellung zweier „zahnrad-gekoppelter“ Methylgruppen. Der Drehsinn der Methylgruppen ist so definiert¹, daß der positive Winkelgeschwindigkeitsvektor in Richtung Rumpf zum Methyl-C-Atom weist. Zahnradkopplung bedeutet bei obiger Stellung der Methylgruppen: $\dot{\alpha}_1 = -\dot{\alpha}_2$.

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{2} V_3(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2} V_3'(1 - \cos 3\alpha_2) \quad (1a, b)$$

$$+ V_{12} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V_{12}' \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \quad (1c, d)$$

$$+ V_{12}'' \cos 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 + V_{12}''' \sin 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 \quad (1e, f)$$

$$V_6 \cos 6\alpha_1 + V_6' \cos 6\alpha_2 + \dots \quad (1g, h)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. DREIZLER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, Abteilung Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40—60.

* Eine Zusammenstellung der bis Ende 1965 experimentell bestimmten Potentialkoeffizienten aus (1) findet man in². Die neuesten Arbeiten sind in³ und⁴ zitiert.

¹ J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].

² B. STARCK, in: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Molecular Constants from Microwave Spectroscopy, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

³ W. H. FLYGARE, Ann. Rev. Phys. Chem. **18**, 325 [1967].

⁴ Y. J. MORINO, Ann. Rev. Phys. Chem. **20**, 139 [1969].