

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

Jahrgang 1915

München 1915

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Die Konstitution des Wasserstoff-Moleküls.

Von **P. Debye**, Göttingen.

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 9. Januar 1915.

Durch die neuesten Arbeiten von Rutherford, Nicholson und insbesondere von Bohr ist es zum mindesten sehr wahrscheinlich geworden, daß die Atome „Planetensysteme“ sind, in welchen Kerne von äußerst geringen Dimensionen und beträchtlicher Masse einerseits und gewöhnliche leichte Elektronen andererseits umeinander kreisen. Bekanntlich gelang es Bohr auf Grund eines solchen Bildes unter Hinzuziehung der Quantenhypothese einen Weg zum Verständnis für die Gesetzmäßigkeiten der Serienlinien anzubahnen und insbesondere die universelle Rydbergsche Konstante der Serien auf bekannte Größen zurückzuführen.

Ganz abseits von diesen Anwendungen und scheinbar ohne Berührungspunkt damit lag die herkömmliche von Ketteler, Helmholtz, Drude entwickelte Dispersionstheorie. Ein Zusammenhang zwischen den hier benötigten quasielastisch gebundenen und den dort in kreisender Bewegung befindlichen Elektronen fehlte.

Es ist klar, daß nun die Aufgabe an uns herantritt, uns von den beiden für verschiedene Erscheinungsgebiete zurechtgemachten verschiedenen Vorstellungen zu befreien. Entweder müssen wir eine der beiden als allein richtige erkennen, oder ein neues Modell zu konstruieren suchen, das beide umfaßt.

An erster Stelle im periodischen System steht der Wasserstoff, wir werden also hier die einfachsten Verhältnisse erwarten

dürfen. Im folgenden wollen wir zeigen, daß die oben zuerst genannte Planetensystem-Hypothese vollständig ausreicht, um das ganze optische Verhalten des Wasserstoffs zu erklären.

Die auf dieser Basis zu gewinnende, später angegebene Dispersionsformel zeigt gegenüber den üblichen Formeln Vorteile in zweifacher Hinsicht. Zwar gelingt es nämlich meistens auch auf Grund der Kettlerschen Dispersionsformel, den Brechungsexponenten als Funktion der Wellenlänge recht genau darzustellen. Berechnet man indessen aus den Konstanten dieser Formel das Verhältnis Ladung durch Masse der dispergierenden Elektronen, dann findet man vielfach Werte, die erheblich von der direkt, experimentell bestimmten Zahl abweichen. Oder anders ausgedrückt: sieht man jenes Verhältnis als bekannt an, dann müßte man eine gebrochene Zahl von Elektronen im Atom annehmen. Eine ähnliche Schwierigkeit tritt bei unsrer Anschauung nicht mehr auf.

Außerdem ist es nicht mehr nötig, eine nachträglich aus den Experimenten zu bestimmende quasielastische Kraft einzuführen. Es zeigt sich, daß als einzige neue Konstante neben Ladung und Masse des Elektrons das Plancksche Wirkungsquantum auftritt. Ja man darf mit Recht die experimentelle Bestimmung der Dispersion des Wasserstoffs als eine gute Methode zur Feststellung der beiden Fundamentalgrößen: Verhältnis Ladung zu Masse des Elektrons und Wirkungsquantum ansehen.

Das Modell, welches von Bohr benutzt wurde, um die Balmerische Wasserstoffserie zu begründen, bestand aus einem Kern, in dem nahezu die Gesamtmasse des Wasserstoffatoms kondensiert ist und außerdem mit einer positiven Einheitsladung versehen. Um diesen Kern kreist ein Elektron in Bahnen, welche durch eine Quantenforderung bestimmt werden. So soll das Wasserstoffatom aussehen, dieses allein liefert das bekannte Serienspektrum.

Bei Dispersionsmessungen dagegen operieren wir mit dem zweiatomigen Wasserstoff-Molekül. Im Anschluß an das Atommodell liegt es nahe, das Molekül aufgebaut zu denken

aus zwei Kernen mit positiver Einheitsladung, um die in der Ebene senkrecht zur Verbindungslinie zwei Elektronen kreisen und zwar so, daß das Impulsmoment jedes einzelnen dieser Elektronen einer Quantenforderung gemäß den Wert $\frac{h}{2\pi}$ hat. Auch dieses Modell kommt schon bei Bohr vor;¹⁾ wir wollen zeigen, daß es mit Erfolg zum Verständnis des Dispersionsverlaufs für Wasserstoff herangezogen werden kann.

Dazu hat man zu berechnen, in welcher Art und Weise die regulär vorhandene Bewegung unter der Einwirkung einer äußeren periodischen elektrischen Kraft gestört wird. Das Bemerkenswerte ist, daß diese Störungsrechnung vollständig so ausgeführt werden kann, wie man das nach den Gesetzen der Mechanik erwartet und wie man es im großen für ein wirkliches Planetensystem ausführen würde. Auch sind die Kräfte zwischen den Kernen und Elektronen nur die gewöhnlichen Coulombschen. Überhaupt tritt eine Quantenhypothese nur dort auf, wo es sich darum handelt, das Modell durch Festlegung der regulären Winkelgeschwindigkeit der Elektronen in ihrer Bahn endgültig und vollständig zu bestimmen. In diesem Sinne enthalten die §§ 1—4 nur Rechnungen, welche sich auf die altbekannten Grundlagen stützen. Erst im § 4 wird an Hand von erfahrungsmäßigen Zahlen über den Dispersionsverlauf gezeigt, wie das Wirkungsquantum mit dem Modell zusammenhängt. In § 5 schließlich wird auf einige Aufgaben hingewiesen, die uns nunmehr an Hand des Modells gestellt werden.

§ 1. Die Bewegungsgleichungen der Elektronen unter Einfluss einer elektrischen Welle.

Sind keine störenden Kräfte vorhanden, dann ist eine Konstellation möglich, bei welcher die beiden positiv mit der Ladung ϵ geladenen Kerne sich um d ober- resp. unterhalb der Bewegungsebene der Elektronen befinden, während die Elek-

¹⁾ Phil. Mag. 1913, S. 857. Vgl. auch J. J. Thomson, Conseil de physique Solvay 1913.

tronen an den beiden Enden eines Durchmessers befindlich in einem Kreise mit dem Radius a herumlaufen.

Damit die Kerne im Gleichgewicht sind, muß unter Anwendung des Coulombschen Gesetzes:

$$(1) \quad \frac{\varepsilon^2}{4d^2} = 2 \frac{\varepsilon^2}{a^2 + d^2} \frac{d}{\sqrt{a^2 + d^2}}$$

sein.

Andererseits hält sich an jedem Elektron die Zentrifugalkraft mit den Anziehungen der Kerne und der Abstoßung des anderen Elektrons das Gleichgewicht. Ist die Winkelgeschwindigkeit der Kreisbewegung ω , dann ergibt diese Forderung die Gleichung:

$$(2) \quad \mu a \omega^2 = 2 \frac{\varepsilon^2}{a^2 + d^2} \frac{a}{\sqrt{a^2 + d^2}} - \frac{\varepsilon^2}{4a^2},$$

wenn die Masse des Elektrons μ genannt wird. Aus (1) folgt:

$$(1') \quad \frac{d}{a} = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

während unter Berücksichtigung dieses Resultats aus Gleichung (2) die Beziehung:

$$(2') \quad \mu a \omega^2 = \frac{3\sqrt{3}-1}{4} \frac{\varepsilon^2}{a^2}$$

abgeleitet werden kann.

Das System ist also bei jedem Wert von ω möglich. Bei Vergrößerung von ω schrumpfen die linearen Dimensionen des Modells proportional $\omega^{-2/3}$ zusammen.

Beim Aufbau des Modells kommen in dieser Weise nur die gewöhnlichen elektrostatischen Kräfte in Frage. Wesentlich ist die Vernachlässigung der Ausstrahlung, obwohl eine elektrodynamische Begründung für dieses Vorgehen fehlt.

Willkürlich ist vorläufig noch die Winkelgeschwindigkeit ω . Allein an dieser Stelle kann eine außerhalb der Mechanik stehende Forderung noch eingreifen. Im Einklange mit Nicholson und Bohr, sowie mit der von Ehrenfest befürworteten

Anwendungsart der Quanten auf die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Rotationsbewegung, sowie schließlich mit dem allgemeinen Prinzip für die Einführung der Quanten bei beliebiger Bewegung, wie ich dasselbe in den Göttinger Vorträgen (Teubner 1913) formuliert habe, können wir ω durch die Forderung bestimmen:

$$(3) \quad \text{Impulsmoment} = \mu a^2 \omega = \frac{h}{2\pi}$$

(h = Plancksches Wirkungsquantum).

Obwohl ich tatsächlich diese Forderung als letzten Baustein des Modells benutze, soll doch vorläufig von einer Verwendung der letzteren Gleichung abgesehen werden. Vielmehr rechne ich im folgenden mit einer vorläufig unbestimmten Winkelgeschwindigkeit ω und in allen Einzelheiten und vollständig nach den gewöhnlichen Gesetzen der Mechanik. Erst ganz am Schlusse, wenn die erhaltene Dispersionsformel mit den experimentell gewonnenen Zahlen verglichen wird, soll mit Hilfe dieser Zahlen gezeigt werden, daß der Wert von ω tatsächlich der obigen Quantenforderung entspricht.

Um die Störungen der Hauptbewegung unter Einfluß äußerer Kräfte in Formeln zu bringen, führe ich in der Ebene der Elektronen Polarkooordinaten r_1, φ_1 für das erste; r_2, φ_2 für das zweite Elektron ein. Senkrecht zu dieser Ebene zählen wir die Kooordinaten z_1 , resp. z_2 . Zu diesen Kooordinaten gehören die Impulse q_1, ψ_1, ζ_1 , resp. q_2, ψ_2, ζ_2 , definiert durch die Formeln:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} q_1 = \mu \dot{r}_1, \quad \psi_1 = \mu r_1^2 \dot{\varphi}_1, \quad \zeta_1 = \mu \dot{z}_1, \\ q_2 = \mu \dot{r}_2, \quad \psi_2 = \mu r_2^2 \dot{\varphi}_2, \quad \zeta_2 = \mu \dot{z}_2. \end{array} \right.$$

Da die Masse der Kerne sehr groß ist im Vergleich mit der Masse der Elektronen (Verhältnis 2000 : 1), werden wir die Kerne als ruhend behandeln und uns auf die Störungen der Elektronenbahn beschränken. Ist dann die potentielle Energie des Wasserstoffsystems U und nennen wir die auf die

Elektronen in Richtung der eingeführten Koordinaten wirkenden störenden Kräfte:

$$\begin{array}{ccc} F_{r1}, & F_{\varphi1}, & F_{z1}, \\ \text{resp.} & & \\ F_{r2}, & F_{\varphi2}, & F_{z2}, \end{array}$$

dann haben die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen folgende Form:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \mu \frac{dr_1}{dt} = \varrho_1, & -\frac{d\varrho_1}{dt} = -\frac{1}{\mu} \frac{\psi_1^2}{r_1^3} + \frac{\partial U}{\partial r_1} - F_{r1}, \\ \mu \frac{d\psi_1}{dt} = \frac{\psi_1}{r_1^2}, & -\frac{d\psi_1}{dt} = \frac{\partial U}{\partial \varphi_1} - r_1 F_{\varphi1}, \\ \mu \frac{dz_1}{dt} = \zeta_1, & -\frac{d\zeta_1}{dt} = \frac{\partial U}{\partial z_1} - F_{z1}, \\ \mu \frac{dr_2}{dt} = \varrho_2, & -\frac{d\varrho_2}{dt} = -\frac{1}{\mu} \frac{\psi_2^2}{r_2^3} + \frac{\partial U}{\partial r_2} - F_{r2}, \\ \mu \frac{d\psi_2}{dt} = \frac{\psi_2}{r_2^2}, & -\frac{d\psi_2}{dt} = \frac{\partial U}{\partial \varphi_2} - r_2 F_{\varphi2}, \\ \mu \frac{dz_2}{dt} = \zeta_2, & -\frac{d\zeta_2}{dt} = \frac{\partial U}{\partial z_2} - F_{z2}. \end{array} \right.$$

Nun sind die durch äußere Kräfte hervorgerufenen Störungen im allgemeinen sehr klein; wir wollen deshalb die Gleichungen (5) dadurch in lineare Gleichungen verwandeln, daß wir als neue Variable die Abweichungen der Koordinaten und Impulse von ihren Gleichgewichtswerten einführen und dieselben als kleine Größen erster Ordnung behandeln. Wir setzen:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{lll} r_1 = a + R_1, & \varphi_1 = a + \omega t + \Phi_1, & z_1 = Z_1, \\ r_2 = a + R_2, & \varphi_2 = a + \omega t - \pi + \Phi_2, & z_2 = Z_2, \\ \varrho_1 = P_1, & \psi_1 = f + \Psi_1, & \zeta_1 = \mathbf{Z}_1, \\ \varrho_2 = P_2, & \psi_2 = f + \Psi_2, & \zeta_2 = \mathbf{Z}_2; \end{array} \right.$$

die neu eingeführten Größen $R_1 \dots Z_2$ sind dann unsere neuen Unbekannten. Setzt man dieselben sämtlich gleich Null,

dann erhält man die ungestörte Bewegung, wenn das Impulsmoment:

$$(6') \quad \mu a^2 \omega = f$$

gesetzt wird. Durch a ist die Anfangslage der Elektronen zurzeit $t = 0$ charakterisiert. In den Grundgleichungen kommen erstens vor die Größen $\frac{\psi}{r^2}$ und $\frac{\psi^2}{r^3}$. Mit Rücksicht auf (6) kann man dafür in erster Näherung schreiben:

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{\psi}{r^2} = \frac{f + \Psi}{(a + R)^2} = \frac{f}{a^2} + \frac{f}{a^2} \left[\frac{\Psi}{f} - 2 \frac{R}{a} \right] \\ \frac{\psi^2}{r^3} = \frac{(f + \Psi)^2}{(a + R)^3} = \frac{f^2}{a^3} + \frac{f^2}{a^3} \left[\frac{2\Psi}{f} - 3 \frac{R}{a} \right] \end{cases}$$

Zweitens kommt die potentielle Energie U vor, die bei einer beliebigen Abweichung vom Gleichgewichtszustand eine Funktion der Koordinaten $R_1, \Phi_1, Z_1, R_2, \Phi_2, Z_2$ wird. Eine elementare, aber etwas längere Rechnung liefert für U den folgenden Ausdruck in R_1, \dots, Z_2 :

$$(8) \quad U = \frac{\varepsilon^2}{a} \left[\left(\frac{1}{2} - 2\sqrt{3} \right) + \frac{3\sqrt{3} - 1}{4} \frac{R_1 + R_2}{a} \right. \\ \left. + \frac{1}{16} \left\{ 2 \left(\frac{R_1 + R_2}{a} \right)^2 + (\Phi_1 - \Phi_2)^2 - \left(\frac{Z_1 - Z_2}{a} \right)^2 \right\} \right. \\ \left. - \frac{1}{16} \left\{ \frac{3\sqrt{3}}{2} \left(5 \frac{R_1^2}{a^2} - \frac{Z_1^2}{a^2} \right) + \frac{3\sqrt{3}}{2} \left(5 \frac{R_2^2}{a^2} - \frac{Z_2^2}{a^2} \right) \right\} \right].$$

Bei dieser Entwicklung wurden unserer Grundhypothese gemäß nur die reinen Coulombschen Kräfte zwischen den Kernen und Elektronen in Betracht gezogen, während das Verhältnis $\frac{d}{a}$ nach (1') überall durch $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ersetzt wurde.

Drittens haben wir noch die äußeren Kräfte F anzugeben.

Im Wasserstoffgas werden Moleküle mit allen möglichen Orientierungen vorhanden sein; führen wir noch in der Bewegungsebene der Elektronen die rechtwinkligen Koordinaten x, y ein, dann sind im allgemeinen sowohl x , als y , als z

Komponenten der anregenden Kräfte vorhanden. Die wesentliche Einwirkung auf das Wasserstoffsystem wird von der elektrischen Feldstärke der durch das Gas hindurchgehenden Welle herrühren; wir setzen ihre rechtwinkligen Komponenten:

$$(9) \quad \mathfrak{E}_x = P e^{ist}, \quad \mathfrak{E}_y = Q e^{ist}, \quad \mathfrak{E}_z = R e^{ist},$$

sodaß s die Frequenz (Schwingungszahl in 2π sec.) der einfallenden Welle bedeutet.

Da die Größen P , Q , R ebenfalls als von erster Ordnung klein anzusehen sind, kann bei der Berechnung der Kraftkomponenten $F_{r1} \dots F_{z2}$ die Bewegung als ungestört angenommen werden. Dann erhält man:

$$(10) \quad \begin{cases} F_{r1} = -\varepsilon(\mathfrak{E}_x \cos(a + \omega t) + \mathfrak{E}_y \sin(a + \omega t)), \\ F_{\varphi 1} = -\varepsilon(-\mathfrak{E}_x \sin(a + \omega t) + \mathfrak{E}_y \cos(a + \omega t)), \\ F_{z1} = -\varepsilon \mathfrak{E}_z, \\ F_{r2} = +\varepsilon(\mathfrak{E}_x \cos(a + \omega t) + \mathfrak{E}_y \sin(a + \omega t)), \\ F_{\varphi 2} = +\varepsilon(-\mathfrak{E}_x \sin(a + \omega t) + \mathfrak{E}_y \cos(a + \omega t)), \\ F_{z2} = -\varepsilon \mathfrak{E}_z. \end{cases}$$

Setzt man schließlich:

$$P + iQ = p \quad \text{und} \quad P - iQ = q,$$

dann kann statt dessen mit Rücksicht auf (9) auch geschrieben werden:

$$(10') \quad \begin{cases} F_{r1} = -\frac{\varepsilon}{2} \{q e^{ia} e^{i(s+\omega)t} + p e^{-ia} e^{i(s-\omega)t}\}, \\ F_{\varphi 1} = -i \frac{\varepsilon}{2} \{q e^{ia} e^{i(s+\omega)t} - p e^{-ia} e^{i(s-\omega)t}\}, \\ F_{z1} = -\varepsilon R e^{ist}, \\ F_{r2} = +\frac{\varepsilon}{2} \{q e^{ia} e^{i(s+\omega)t} + p e^{-ia} e^{i(s-\omega)t}\}, \\ F_{\varphi 2} = +i \frac{\varepsilon}{2} \{q e^{ia} e^{i(s+\omega)t} - p e^{-ia} e^{i(s-\omega)t}\}, \\ F_{z2} = -\varepsilon R e^{ist}. \end{cases}$$

Um nun die gesuchten Bewegungsgleichungen zu erhalten, haben wir nur noch nötig die in (7), (8) und (10') enthaltenen Angaben zu verwerten und im übrigen nach (6) auch sonst überall $R_1 \dots Z_2$ anstelle von $r_1 \dots \zeta_2$ einzuführen. So entstehen schließlich die 12 Gleichungen in folgender Form:

$$(11) \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{R_1}{a} = \frac{P_1}{\mu a \omega}, \quad \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{R_2}{a} = \frac{P_2}{\mu a \omega}, \\ \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \Phi_1 = \frac{\Psi_1}{f} - 2 \frac{R_1}{a}, \quad \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \Phi_2 = \frac{\Psi_2}{f} - 2 \frac{R_2}{a}, \\ \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{Z_1}{a} = \frac{Z_1}{\mu a \omega}, \quad \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{Z_2}{a} = \frac{Z_2}{\mu a \omega}, \\ \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{P_1}{\mu a \omega} = \frac{21\sqrt{3} - 8}{4(3\sqrt{3} - 1)} \frac{R_1}{a} + \frac{1}{3\sqrt{3} - 1} \frac{R_2}{a} \\ \quad - 2 \frac{\Psi_1}{f} + \frac{\varepsilon}{2\mu a \omega^2} \{q e^{i\alpha} e^{i(s+\omega)t} + p e^{-i\alpha} e^{i(s-\omega)t}\}, \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{P_2}{\mu a \omega} = \frac{21\sqrt{3} - 8}{4(3\sqrt{3} - 1)} \frac{R_2}{a} + \frac{1}{3\sqrt{3} - 1} \frac{R_1}{a} \\ \quad - 2 \frac{\Psi_2}{f} - \frac{\varepsilon}{2\mu a \omega^2} \{q e^{i\alpha} e^{i(s+\omega)t} + p e^{-i\alpha} e^{i(s-\omega)t}\}, \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{\Psi_1}{f} = \frac{1}{2(3\sqrt{3} - 1)} (\Phi_1 - \Phi_2) \\ \quad + \frac{i\varepsilon}{2\mu a \omega^2} \{q e^{i\alpha} e^{i(s+\omega)t} - p e^{-i\alpha} e^{i(s-\omega)t}\}, \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{\Psi_2}{f} = \frac{1}{2(3\sqrt{3} - 1)} (\Phi_2 - \Phi_1) \\ \quad - \frac{i\varepsilon}{2\mu a \omega^2} \{q e^{i\alpha} e^{i(s+\omega)t} - p e^{-i\alpha} e^{i(s-\omega)t}\}, \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{Z_1}{\mu a \omega} = \frac{3\sqrt{3} - 2}{4(3\sqrt{3} - 1)} \frac{Z_1}{a} + \frac{1}{2(3\sqrt{3} - 1)} \frac{Z_2}{a} \\ \quad + \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} R e^{ist}, \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{Z_2}{\mu a \omega} = \frac{3\sqrt{3} - 2}{4(3\sqrt{3} - 1)} \frac{Z_2}{a} + \frac{1}{2(3\sqrt{3} - 1)} \frac{Z_1}{a} \\ \quad + \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} R e^{ist}. \end{array} \right.$$

Die Gleichungen sind linear und so geschrieben, daß die Variablen $\frac{R_1}{a}$, Φ_1 , $\frac{Z_1}{a}$, $\frac{P_1}{\mu a \omega}$, $\frac{\Psi_1}{f}$, $\frac{Z_1}{\mu a \omega}$, alle dimensionslos sind. An (11) und (11') haben wir die folgenden Erörterungen anzuknüpfen.

§ 2. Das elektrische Moment eines Wasserstoff-Moleküls.

Zur beabsichtigten Berechnung der Dispersion brauchen wir vor allem das elektrische Moment, welches unser System unter Einwirkung der elektrischen Kraft der erregenden Welle annimmt. Nennen wir die drei Komponenten dieses Momentes \mathfrak{M}_x , \mathfrak{M}_y , \mathfrak{M}_z , dann ist, wie leicht ersichtlich:

$$(12) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -\varepsilon (r_1 \cos \varphi_1 + r_2 \cos \varphi_2) \\ \mathfrak{M}_y = -\varepsilon (r_1 \sin \varphi_1 + r_2 \sin \varphi_2) \\ \mathfrak{M}_z = -\varepsilon (z_1 + z_2). \end{cases}$$

Substituiert man nun für die Variablen $r_1 \dots z_2$ ihre Darstellungen (6) und entwickelt nach Potenzen der kleinen Größen $R_1 \dots Z_2$, dann wird:

$$(12') \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -\varepsilon a \left[\frac{R_1 - R_2}{a} \cos(\omega t + a) - (\Phi_1 - \Phi_2) \sin(\omega t + a) \right] \\ \mathfrak{M}_y = -\varepsilon a \left[\frac{R_1 - R_2}{a} \sin(\omega t + a) + (\Phi_1 - \Phi_2) \cos(\omega t + a) \right] \\ \mathfrak{M}_z = -\varepsilon a \frac{Z_1 + Z_2}{a}. \end{cases}$$

Die Größen $R_1 \dots Z_2$ brauchen also nicht einzeln bestimmt zu werden; es genügen vielmehr die Differentialgleichungen für die 6 Differenzen resp. Summen:

$$\frac{R_1 - R_2}{a}, \quad \Phi_1 - \Phi_2, \quad \frac{Z_1 + Z_2}{a}, \quad \frac{P_1 - P_2}{\mu a \omega}, \quad \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{f}, \quad \frac{Z_1 + Z_2}{\mu a \omega}$$

zu behandeln. Dieselben lauten nach (11) resp. (11'):

$$(13) \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{R_1 - R_2}{a} &= \frac{P_1 - P_2}{\mu a \omega} \\ \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} (\Phi_1 - \Phi_2) &= \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{f} - 2 \frac{R_1 - R_2}{a} \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{P_1 - P_2}{\mu a \omega} &= \frac{21\sqrt{3} - 12}{4(3\sqrt{3} - 1)} \frac{R_1 - R_2}{a} \\ &\quad - 2 \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{f} + \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} [q e^{i\alpha} e^{i(s+\omega)t} + p e^{-i\alpha} e^{i(s-\omega)t}] \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{f} &= \frac{1}{3\sqrt{3} - 1} (\Phi_1 - \Phi_2) \\ &\quad + \frac{i\varepsilon}{\mu a \omega^2} [q e^{i\alpha} e^{i(s+\omega)t} - p e^{-i\alpha} e^{i(s-\omega)t}] \end{aligned} \right.$$

$$(13') \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{Z_1 + Z_2}{a} &= \frac{Z_1 + Z_2}{\mu a \omega} \\ - \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} \frac{Z_1 + Z_2}{\mu a \omega} &= \frac{3\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3} - 1)} \frac{Z_1 + Z_2}{a} + \frac{2\varepsilon}{\mu a \omega^2} R e^{ist}. \end{aligned} \right.$$

Im übrigen können, wie (13) und (13') zeigen, die Bewegungen in der $r-\varphi$ -Ebene und senkrecht dazu unabhängig voneinander behandelt werden.

Achtet man in (13) nur auf die Teile der äußeren Anregung, welche proportional $e^{i(s+\omega)t}$ sind, dann kann man z. B. den Ansatz:

$$(14) \left\{ \begin{aligned} \frac{R_1 - R_2}{a} &= A e^{i(s+\omega)t}, & \frac{P_1 - P_2}{\mu a \omega} &= C e^{i(s+\omega)t}, \\ \Phi_1 - \Phi_2 &= B e^{i(s+\omega)t}, & \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{f} &= D e^{i(s+\omega)t} \end{aligned} \right.$$

machen. Für die verfügbaren Konstanten A, B, C, D erhält man dann nach Einsetzen in (13) die Bestimmungsgleichungen:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} i \frac{s + \omega}{\omega} A = C, \\ -i \frac{s + \omega}{\omega} C = \frac{21\sqrt{3} - 12}{4(3\sqrt{3} - 1)} A - 2D + \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} q e^{i\alpha}, \\ i \frac{s + \omega}{\omega} B = D - 2A, \\ -i \frac{s + \omega}{\omega} D = \frac{1}{3\sqrt{3} - 1} B + i \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} q e^{i\alpha}. \end{array} \right.$$

Hieraus folgen für A und B allein die Gleichungen:

$$\left\{ \left(\frac{s + \omega}{\omega} \right)^2 + \frac{27\sqrt{3} - 4}{4(3\sqrt{3} - 1)} \right\} A + 2i \frac{s + \omega}{\omega} B = \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} q e^{i\alpha},$$

$$-2i \frac{s + \omega}{\omega} A + \left\{ \left(\frac{s + \omega}{\omega} \right)^2 - \frac{1}{3\sqrt{3} - 1} \right\} B = i \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} q e^{i\alpha},$$

aus welchen A sich bestimmt zu:

$$(16) \quad A = \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} q e^{i\alpha} \frac{\left(2 + \frac{s}{\omega} \right)^2 - \frac{3\sqrt{3}}{3\sqrt{3} - 1}}{\left(1 + \frac{s}{\omega} \right)^4 - \frac{21\sqrt{3} - 8}{4(3\sqrt{3} - 1)} \left(1 + \frac{s}{\omega} \right)^2 - \frac{27\sqrt{3} - 4}{4(3\sqrt{3} - 1)^2}},$$

während für B folgt:

$$(16') \quad B = i \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} q e^{i\alpha} \frac{\left(2 + \frac{s}{\omega} \right)^2 - \frac{15\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3} - 1)}}{\left(1 + \frac{s}{\omega} \right)^4 - \frac{21\sqrt{3} - 8}{4(3\sqrt{3} - 1)} \left(1 + \frac{s}{\omega} \right)^2 - \frac{27\sqrt{3} - 4}{4(3\sqrt{3} - 1)^2}}.$$

Achtet man nun zweitens auf die in (13) mit $e^{i(s-\omega)t}$ multiplizierten Glieder, dann kann ähnlich wie oben der Ansatz:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{R_1 - R_2}{a} = A' e^{i(s-\omega)t}, \quad \frac{P_1 - P_2}{\mu a \omega} = C' e^{i(s-\omega)t}, \\ \Phi_1 - \Phi_2 = B' e^{i(s-\omega)t}, \quad \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{f} = D' e^{i(s-\omega)t} \end{array} \right.$$

gemacht werden, und man findet für A' und B' die Formeln:

$$(18) \quad A' = \frac{\frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} p e^{-i\alpha} \left(2 - \frac{s}{\omega} \right)^2 - \frac{3\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}{\left(1 - \frac{s}{\omega} \right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 - \frac{s}{\omega} \right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}},$$

$$(18') \quad B' = \frac{-i \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} p e^{-i\alpha} \left(2 - \frac{s}{\omega} \right)^2 + \frac{15\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1 - \frac{s}{\omega} \right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 - \frac{s}{\omega} \right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}}.$$

Es gehen also A' und B' aus A und B hervor, indem anstelle von s und i : $-s$ und $-i$ gesetzt wird.

Damit sind die Störungen in der Kreisebene berechnet. Setzt man für die senkrechten Komponenten:

$$(19) \quad \frac{Z_1 + Z_2}{a} = G e^{ist}, \quad \frac{Z_1 + Z_2}{\mu a \omega} = H e^{ist},$$

dann folgt leicht aus (13'):

$$(20) \quad G = 2 \frac{\varepsilon}{\mu a \omega^2} R e^{ist} \frac{1}{\frac{s^2}{\omega^2} - \frac{3\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}}$$

Zur Berechnung des gesuchten, durch das äußere Feld hervorgerufenen elektrischen Moments erübrigt es nur noch, die in (14), (17) und (19) angegebenen Werte von $\frac{R_1 - R_2}{a}$, $\Phi_1 - \Phi_2$ und $\frac{Z_1 + Z_2}{a}$ mittels (16) und (16'), (18) und (18') resp. (20) in bekannte Größen auszudrücken und in (12') einzusetzen. So erhält man schließlich explicite:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{M}_x = & -\frac{\varepsilon^2 e^{i s t}}{\mu \omega^2} \left[\cos(\omega t + a) e^{i(\omega t + a)} q \frac{\left(2 + \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{3\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}{\left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right. \\
 & + \cos(\omega t + a) e^{-i(\omega t + a)} p \frac{\left(2 - \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{3\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}{\left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \\
 & - i \sin(\omega t + a) e^{i(\omega t + a)} q \frac{\left(2 + \frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{15\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \\
 & \left. + i \sin(\omega t + a) e^{-i(\omega t + a)} p \frac{\left(2 - \frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{15\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right]
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{M}_y = & -\frac{\varepsilon^2 e^{i s t}}{\mu \omega^2} \left[\sin(\omega t + a) e^{i(\omega t + a)} q \frac{\left(2 + \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{3\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}{\left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right. \\
 & + \sin(\omega t + a) e^{-i(\omega t + a)} p \frac{\left(2 - \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{3\sqrt{3}}{3\sqrt{3}-1}}{\left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \\
 & + i \cos(\omega t + a) e^{i(\omega t + a)} q \frac{\left(2 + \frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{15\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(9\sqrt{3}-1)} \left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \\
 & \left. - i \cos(\omega t + a) e^{-i(\omega t + a)} p \frac{\left(2 - \frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{15\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right]
 \end{aligned}
 \tag{21'}$$

$$(21'') \quad \mathfrak{M}_z = -2 \frac{\varepsilon^2 e^{ist}}{\mu \omega^2} R \frac{1}{\frac{s^2}{\omega^2} - \frac{3\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}},$$

wobei nach § 1:

$$p = P + iQ \quad \text{und} \quad q = P - iQ$$

gesetzt ist, während nach (9) die Größen P , Q , R die Amplituden der rechtwinkligen elektrischen Kraftkomponenten der einfallenden Welle bedeuten.

§ 3. Der Brechungsexponent des H_2 -Gases.

Bekanntlich besteht (auf Grund der Maxwell'schen Gleichungen) ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Brechungsexponenten n und dem Verhältnis des elektrischen Momentes eines cm^3 der betreffenden Substanz zur anregenden elektrischen Kraft. Ist letztere gleich $E e^{ist}$ und hat man gefunden, daß das Moment eines cm^3 in Richtung von E gerichtet ist und sich in der Form $\gamma E e^{ist}$ ausdrücken läßt, dann ist¹⁾:

$$(22) \quad n^2 - 1 = 4\pi\gamma.$$

Wie die oben unter (21), (21') und (21'') angegebenen Werte für die Komponenten von \mathfrak{M} zeigen, ist für das Einzelmolekül keineswegs Moment und erregende Feldstärke gleich gerichtet. Nun kommen aber auf 1 cm^3 sehr viel Moleküle, die erstens alle möglichen Anfangsphasen α entsprechen, während zweitens auch ihre Orientierung gegenüber der erregenden Feldstärke ganz regellos ist.

Nehmen wir nun für ein beliebig orientiertes Molekül mit beliebiger Anfangsphase die Komponente seines Momentes in Richtung der erregenden Kraft und mitteln dieselbe über

¹⁾ Wir sehen von der Lorentz'schen Zusatzkraft ab, da n nur sehr wenig (etwa 1.10^{-4}) von 1 verschieden ist. Wollte man das nicht tun, dann hätte man in (22) anstelle von $n^2 - 1$ den Ausdruck $3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ zu substituieren.

alle möglichen Werte von α und alle möglichen Orientierungen, dann erhalten wir das, was wir das mittlere beobachtbare Moment \bar{m} eines Moleküls nennen wollen. Ist die Anzahl der Moleküle im cm^3 gleich N , dann wird:

$$(23) \quad \gamma = N\bar{m}$$

und damit:

$$(24) \quad \frac{n^2 - 1}{4\pi N} = \bar{m},$$

sodaß die Aufgabe auf diese Mittelung von \bar{m} hinausläuft.

Führen wir zunächst die Mittelung nach α aus, dann erhalten wir aus (21) und (21'):

$$(25) \quad \bar{M}_x = -\frac{\varepsilon^2}{\mu\omega^2} e^{ist} \left[(P+iQ) \frac{\left(2-\frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{8(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1-\frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)}\left(1-\frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right. \\ \left. + (P-iQ) \frac{\left(2+\frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{8(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1+\frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)}\left(1+\frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right]$$

$$(25') \quad \bar{M}_y = -\frac{\varepsilon^2}{\mu\omega^2} e^{ist} \left[(-iP+Q) \frac{\left(2-\frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{8(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1-\frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)}\left(1-\frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right. \\ \left. + (iP+Q) \frac{\left(2+\frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{8(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1+\frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)}\left(1+\frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right]$$

Jetzt soll die Mittelung über alle möglichen Orientierungen des Moleküls folgen. Statt dessen können wir natürlich auch die erregende Kraft nacheinander alle möglichen Richtungen

im Raume einnehmen lassen, während das Molekül, d. h. die mit demselben verbundenen, schon früher eingeführten x , y , z -Achsen unverändert liegen bleiben. Definiert man die Richtung der elektrischen Kraft E durch Angabe des Polabstandes ϑ und der geographischen Länge λ auf einer Einheitskugel um den Nullpunkt des x , y , z -Koordinatensystems, dann wird:

$$(26) \quad P = E \sin \vartheta \cos \lambda, \quad Q = E \sin \vartheta \sin \lambda, \quad R = E \cos \vartheta.$$

Andererseits wird die Komponente des elektrischen Moments in Richtung von E gleich:

$$(27) \quad \overline{M}_x \sin \vartheta \cos \lambda + \overline{M}_y \sin \vartheta \sin \lambda + \overline{M}_z \cos \vartheta;$$

die Mittelung ist also so auszuführen, daß in (25), (25') und (21'') für P , Q , R die in (26) angegebenen Ausdrücke substituiert werden, daß dann der Ausdruck (27) gebildet wird und schließlich mit dem Flächenelement:

$$\sin \vartheta \, d\vartheta \, d\lambda$$

der Einheitskugel multipliziert, nach λ zwischen 0 und 2π , nach ϑ zwischen 0 und π integriert und endlich durch die Oberfläche der Einheitskugel 4π dividiert wird.

So erhält man nach einfacher Rechnung das gesuchte mittlere beobachtbare Moment eines Moleküls zu:

$$(28) \quad \overline{m} = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon^2}{\mu \omega^2} E e^{ist} \left[\frac{\left(2 - \frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{8(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} + \frac{\left(2 + \frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{8(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)} \left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} + \frac{1}{\omega^2} \frac{3\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)} \right]$$

und damit ist nach (22) und (23) auch die Dispersionsformel fertig. Sie lautet:

$$(29) \quad \frac{n^2-1}{4\pi N} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon^2}{\mu \omega^2} \left[\frac{\left(2-\frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{8(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1-\frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)}\left(1-\frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{3}-1)^2}} \right. \\ \left. + \frac{\left(2+\frac{s}{\omega}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{8(3\sqrt{3}-1)}}{\left(1+\frac{s}{\omega}\right)^4 - \frac{21\sqrt{3}-8}{4(3\sqrt{3}-1)}\left(1+\frac{s}{\omega}\right)^2 - \frac{27\sqrt{3}-4}{4(3\sqrt{2}-1)^2}} + \frac{1}{\omega^2 - \frac{3\sqrt{3}}{4(3\sqrt{3}-1)}} \right]$$

und gibt n als Funktion der Frequenz s . Sie enthält nur zwei verfügbare Konstanten, nämlich

a) die multiplikative Konstante:

$$\frac{8\pi N\varepsilon^2}{3\mu\omega^2}$$

b) die vorläufig noch nicht näher festgesetzte Winkelgeschwindigkeit:

$$\omega.$$

§ 4. Diskussion der Dispersionsformel. Vergleich mit der Erfahrung.

Um die Formel (29) besser zu übersehen, kann man versuchen, dieselbe in die Form der in der gewöhnlichen Theorie vorkommenden Ausdrücke zu bringen. Dazu hat man eine Partialbruchzerlegung vorzunehmen, deren Einzelheiten ich übergehe und deren Resultat folgendermaßen aussieht:

$$(30) \quad \frac{n^2-1}{4\pi N} = \frac{\varepsilon^2}{\mu\omega^2} \left[\frac{2,97429}{1 - \left(\frac{s}{0,412375\omega}\right)^2} + \frac{2,15347}{1 - \left(\frac{s}{0,556397\omega}\right)^2} \right. \\ \left. + \frac{0,0276447}{1 - \left(\frac{s}{2,412375\omega}\right)^2} + \frac{0,246581 + 0,579918\left(1 - \frac{s}{\omega}\right)}{0,304388 + \left(1 - \frac{s}{\omega}\right)^2} \right. \\ \left. + \frac{0,246581 + 0,579918\left(1 + \frac{s}{\omega}\right)}{0,304388 + \left(1 + \frac{s}{\omega}\right)^2} \right].$$

Die in der Klammer angegebenen Zahlen lassen sich alle mittels Wurzelzeichen und ganzen Zahlen darstellen; es schien uns aber übersichtlicher und für den direkten Gebrauch bequemer, die Wurzelformen auszuwerten, wie es oben geschehen ist. Die ersten drei Glieder entsprechen wenigstens durch den Bau ihres Nenners den bekannten Teilbrüchen der üblichen Dispersionsformeln. Sie geben drei Eigenschwingungen des H_2 -Moleküls an; bei

$$s = 0,412375 \omega; \quad s = 0,556397 \omega; \quad s = 2,412375 \omega.$$

Die ersten zwei liegen verhältnismäßig nahe zusammen; die dritte liegt viel weiter entfernt. Die Zähler der betrachteten Glieder lassen sich allerdings nur dann in die übliche Theorie hineinzwingen, wenn man, wie leicht ersichtlich, gebrochene Zahlen für die „Anzahl der Dispersionselektronen“ zuläßt.

Die zwei letzten Glieder des Ausdrucks (30) schließlich haben einen ganz anderen Bau, als man nach der üblichen Theorie erwarten kann. Daß dieselben im leicht erreichbaren optischen Gebiet einen recht merklichen Einfluß ausüben, wird sich unten ergeben. Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht, daß John Koch,¹⁾ dessen Beobachtungen an H_2 weit in das Ultraviolett hineinreichen, schon aus rein praktischen Gründen auf ein einigermaßen ähnlich gebautes (nirgends unendlich werdendes) Zusatzglied zur üblichen Dispersionsformel geführt wurde.

An dieser Stelle wollen wir es unterlassen, die Formel (30) in ihrem vollen Umfange mit den Beobachtungen über die Dispersion des Wasserstoffs zu vergleichen. Bekanntlich genügt nämlich in einem ausgedehnten Gebiet des Spektrums eine beim ersten Gliede abgebrochene Potenzentwicklung in $\frac{s}{\omega}$ schon verhältnismäßig hohen Ansprüchen.

Wir wollen deshalb noch die beiden Zahlenfaktoren dieser Entwicklung angeben, wie dieselben auf Grund von (30) er-

¹⁾ Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, Bd. 8, Nr. 20, 1912.

halten werden können, und dann diese Entwicklung mit der entsprechenden erfahrungsmäßigen Formel vergleichen.

Ersetzt man in (30) noch $n^2 - 1$ durch $2(n - 1)$, dann findet man nach leichter Rechnung für die erwähnte Entwicklung folgende Form:

$$n - 1 = 2\pi N \frac{\varepsilon^2}{\mu \omega^2} \left[\begin{aligned} &2,97429 + 17,49041 \frac{s^2}{\omega^2} \\ &+ 2,15347 + 6,95938 \frac{s^2}{\omega^2} \\ &+ 0,02764 + 0,00475 \frac{s^2}{\omega^2} \\ &+ 0,63363 + 0,32219 \frac{s^2}{\omega^2} + 0,52695 \frac{s}{\omega} \\ &+ 0,63363 + 0,32219 \frac{s^2}{\omega^2} - 0,52695 \frac{s}{\omega} \end{aligned} \right]$$

oder zusammengefaßt:

$$(31) \quad n - 1 = 2\pi N \frac{\varepsilon^2}{\mu \omega^2} \left[6,42266 + 25,0989 \frac{s^2}{\omega^2} \right].$$

Die vorletzte Formel soll nur zur Darstellung bringen, in welchem Maße die einzelnen Glieder von (30) zum Gesamtergebn beitragen, nur Gleichung (31) wird im folgenden benutzt.

Von John Koch wird das Resultat seiner Messungen an Wasserstoff u. a. dargestellt durch die Formel:

$$\frac{2n^2 + 2}{3n^2 - 1} = 7348,11 - 55,7465 \cdot 10^{-8} \lambda^{-2} - 0,069955 \cdot 10^{-16} \lambda^{-4},$$

wobei die Wellenlänge λ in cm gemessen ist.

Auf $n - 1$ umgerechnet ergibt das unter Einführung der Frequenz s anstelle von λ für die ersten beiden Glieder der Entwicklung folgendes:

$$(32) \quad n - 1 = 1,36092 \cdot 10^{-4} + 2,90777 \cdot 10^{-37} s^2.$$

Soll nun unsere theoretische Formel (31) dem praktischen Resultat (32) entsprechen, dann muß

$$\text{a) } \frac{2\pi N\varepsilon^2}{\mu\omega^2} 6,42266 = 1,36092 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{b) } \frac{2\pi N\varepsilon^2}{\mu\omega^2} \frac{25,0989}{\omega^2} = 2,90777 \cdot 10^{-37}$$

sein.

Durch Division dieser beiden Formeln folgt erstens

$$\frac{6,42266}{25,0989} \omega^2 = \frac{1,36092 \cdot 10^{-4}}{2,90777 \cdot 10^{-37}},$$

d. h.

$$\underline{\omega = 4,214 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{sec}}};$$

Andererseits berechnet sich $\frac{N\varepsilon^2}{\mu}$ zu:

$$\underline{\frac{N\varepsilon^2}{\mu} = 5,987 \cdot 10^{27} \frac{1}{\text{sec}^2}}.$$

Es erhebt sich nun die Frage, ob die beiden für $\frac{N\varepsilon^2}{\mu}$ und ω auf Grund unsrer Theorie berechneten Werte mit den sonst bekannten Werten übereinstimmen, resp. inwiefern die Winkelgeschwindigkeit ω , wie in der Einleitung behauptet, mit dem Planckschen Wirkungsquantum h zusammenhängt.

Zunächst die Zahl für $\frac{N\varepsilon^2}{\mu}$. Das Produkt $N\varepsilon$ läßt sich ohne weiteres aus der elektrolytischen Ladung $E = 96472$ Coulomb eines Grammatoms, dem Atomgewicht $A = 1,008$ des Wasserstoffs und der Dichte $\delta = 8,985 \cdot 10^{-5}$ dieses Gases berechnen nach der Formel:

$$N\varepsilon = \frac{E}{2A\delta} = 1,289 \cdot 10^{10}$$

in elektrostatischen Einheiten. Mit Rücksicht hierauf bedeutet die aus der beobachteten Dispersion auf Grund unsrer Theorie für $\frac{N\varepsilon^2}{\mu}$ gefundene Zahl, daß danach:

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 4,64 \cdot 10^{17}$$

sein sollte.

Zur Beurteilung der experimentellen Sicherheit, welche den Zahlen zu grunde liegt, sei bemerkt, daß nach Beobachtungen von C. und M. Cuthbertson¹⁾:

$$n - 1 = 1,362 \cdot 10^{-4} + 2,780 \cdot 10^{-37} s^2$$

ist. Auf Grund dieser Angaben würde man ähnlich wie oben:

$$\omega = 4,38 \cdot 10^{16}, \quad \frac{N \varepsilon^2}{\mu} = 6,48 \cdot 10^{27}$$

finden; aus der letzten Zahl ergibt sich:

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 5,01 \cdot 10^{17}$$

Dieses erste Resultat $\frac{\varepsilon}{\mu} = 4,64 \cdot 10^{17}$ resp. $5,01 \cdot 10^{17}$ ist befriedigend und spricht durchaus zugunsten des Modells. Es scheint mir indessen wahrscheinlich, daß eine etwas weiter ausgearbeitete Theorie, welche auf die durch die einfallende Welle verursachte Bewegung der Kerne, sowie auf die Rotation der Wasserstoffmoleküle infolge ihrer Wärmebewegung Rücksicht nimmt (vgl. darüber noch den letzten §), zu noch besseren Resultaten führen wird. Es erübrigt noch, den Zahlenwert von ω einer Diskussion zu unterwerfen.

Im Sinne der Quantentheorie wollen wir versuchen, ω dadurch zu bestimmen, daß wir das Impulsmoment eines Elektrons gleich einem Vielfachen z von h setzen. Dann haben wir erstens:

$$(33) \quad \mu a^2 \omega = z h.$$

Andererseits fanden wir schon früher als Gleichgewichtsbedingung des Modells (Gleichung (2')):

¹⁾ Proc. Royal Soc. 83, S. 151, 1910.

$$(34) \quad \mu a \omega^2 = \frac{3\sqrt{3}-1}{4} \frac{\varepsilon^2}{a^2}.$$

Durch Elimination von a folgt aus diesen beiden Gleichungen:

$$\omega = \left(\frac{3\sqrt{3}-1}{4} \right)^2 \frac{\varepsilon^4 \mu}{z^3 h^3}.$$

Nimmt man nun für ω den aus den Kochschen Beobachtungen gefolgerten Wert, setzt $\varepsilon = 4,69 \cdot 10^{-10}$, $\frac{\varepsilon}{\mu} = 5,28 \cdot 10^{17}$ und $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$, dann folgt:

$$z^3 = \frac{1}{252},$$

d. h.

$$z = \frac{1}{6,32}.$$

Will man im Einklang bleiben mit den in der Einleitung genannten theoretischen Ansichten über die Einführung der Quanten bei der Rotationsbewegung, dann hat man zu setzen:

$$z = \frac{1}{2\pi}.$$

Tatsächlich verlangen, wie man sieht, die Beobachtungen über die Dispersion genau dasselbe. Wir werden also mit vollem Vertrauen als Schlußstein zu unsrem Modell die Quantenforderung hinzufügen können:

$$\underline{\text{Impulsmoment} = \frac{h}{2\pi}}.$$

Das Wasserstoffmolekül besteht also aus zwei Kernen von der Masse $1,64 \cdot 10^{-24}$ g je mit einer positiven Einheitsladung im Abstände $2d = 0,604 \cdot 10^{-8}$ cm, während noch dazu in einer Ebene senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne um den Durchstoßungspunkt jener Linie mit der Ebene zwei Elektronen

rotieren auf einem Kreis mit dem Durchmesser¹⁾ $2a = 1,05 \cdot 10^{-8}$ cm. Das Impulsmoment jedes dieser Elektronen hat den Wert $\frac{h}{2\pi} = 1,06 \cdot 10^{-27}$ g cm² sec⁻¹, entsprechend einer Winkelgeschwindigkeit $\omega = 4,21 \cdot 10^{16}$ sec⁻¹.

§ 5. Schlussbemerkungen.

Der Erfolg des in den vorangehenden §§ mit Rücksicht auf die Dispersion durchdiskutierten Modells ist wohl unbestreitbar. Es muß deshalb als nächste Aufgabe angesehen werden, die Rechnungen für möglichst viele Erscheinungsgebiete durchzuführen, zunächst möglichst in Anlehnung an die gewöhnliche Mechanik. Freilich darf man hoffen, dabei gelegentlich in Widersprüche mit dem Experiment verwickelt zu werden und eben dadurch die eine oder andere wertvolle Beleuchtung der Natur des Wirkungsquantums zu gewinnen.

Als erstes drängt sich uns die Tatsache auf, daß das Trägheitsmoment des H_2 -Moleküls um eine Achse in der Elektronenebene nach den Angaben am Ende des vorigen § einen Wert ($1,19 \cdot 10^{-40}$ g cm²) hat, welcher der Größenordnung nach der Quantenauffassung der Euckenschen Messungen über die spezifische Wärme des Wasserstoffs entspricht.

Allerdings kann das Trägheitsmoment nicht konstant sein, es muß sich bei Erhöhung der Temperatur auf Grund des Modells vergrößern. Man berechnet indessen leicht, daß diese Änderungen nur verhältnismäßig gering sind. Rotiert nämlich bei $T = 300$ z. B. das H_2 -Molekül um eine Achse senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne mit einer Rotations-

¹⁾ Der Kreisradius a wurde nach der aus (33) und (34) mit $z = \frac{1}{2\pi}$ folgenden Formel:

$$a = \frac{\pi}{2} (3\sqrt{3} - 1) \frac{\varepsilon^2}{h \omega}$$

berechnet, während $d = \frac{a}{\sqrt{3}}$ gesetzt ist.

geschwindigkeit, welche dem Äquipartitionsgesetz entspricht, dann ist die auf einen der Kerne infolgedessen wirkende Zentrifugalkraft gleich $1,34 \cdot 10^{-5}$ dynen. Dagegen ist die zum Mittelpunkt hin gerichtete elektrostatische Anziehung, welche dann auftritt, wenn der Kernabstand d um Δd vergrößert wird, während der Elektronenradius konstant gehalten wird, gleich:

$$\frac{27}{16} \sqrt{3} \frac{\epsilon^2}{a^2} \frac{\Delta d}{a} = 0,024 \cdot \frac{\Delta d}{a}.$$

Infolge der durch die Wärmebewegung verursachten Rotation ist deshalb nur eine Streckung in Richtung der Kernachse von dem Betrage $\frac{\Delta d}{a} = 5,6 \cdot 10^{-4}$ zu erwarten. Das Modell liefert also zugleich eine Begründung dafür, daß man in einem großen Temperaturgebiet mit einem sehr nahezu konstanten Trägheitsmoment rechnen darf.

Andererseits erscheint es allerdings möglich, die durch die Temperaturrotation verursachte Streckung, durch genaue Beobachtungen über den Temperaturkoeffizienten des Brechungs-exponenten experimentell festzustellen. Man müßte dazu feststellen, daß auch bei konstanter Dichte n nicht vollständig von der Temperatur unabhängig ist. Beobachtungen in dieser Richtung sind mir nicht bekannt.

Eine andere Anwendung wäre die Berechnung der Permeabilität des H_2 -Gases für ein magnetisches Feld, die besonders auch mit Rücksicht auf den Zeeman-Effekt von Interesse ist.

Dann ist auch die Theorie der Zustandsgleichung und daran anschließend die Berechnung der mit der Größe der freien Weglänge in direktem Zusammenhang stehenden Erscheinungen der Wärmeleitfähigkeit und der inneren Reibung in Betracht zu ziehen. Man wird eben mit Recht verlangen können, daß das Modell auch die sonst ganz unbekanntenen Kräfte zwischen den Einzelmolekülen richtig darzustellen vermag. Man kann das Resultat der entsprechenden Rechnung z. B. folgendermaßen ausdrücken: „Es ist möglich, die innere

Reibung des Wasserstoffs im voraus zu berechnen ausschließlich aus den vier universellen Konstanten ϵ , μ , h und k .“

Schließlich wird man versuchen müssen, auch wenigstens für die nächstfolgenden Elemente des periodischen Systems ähnlich detaillierte Vorstellungen über den Atomaufbau zu gewinnen. Das nächstliegende Modell, das man z. B. für Helium konstruieren würde: ein doppelt positiv geladener Kern, um den in einer Ebene zwei Elektronen kreisen, entspricht, wie ich mich überzeuge, nicht den zu stellenden Anforderungen. Man findet z. B. für den Brechungsexponenten eine Formel, deren Entwicklung nach Potenzen von $\frac{s}{\omega}$ die Form hat:

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi N} = \frac{77}{4} \frac{\epsilon^2}{\mu \omega^2} \left[1 + \frac{6069}{88} \frac{s^2}{\omega^2} \right].$$

Man überzeugt sich leicht, daß dieselbe nicht mit den Experimenten über die Dispersion des Heliums in Einklang zu bringen ist. Das Modell für Helium bleibt also noch aufzufinden. Daß man aber auch hier wie überall inneratomistische „Planetensysteme“ wird zugrunde legen müssen, scheint mir wenigstens äußerst wahrscheinlich.

Göttingen-München, 6. Januar 1915.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915](#)

Autor(en)/Author(s): Debye Peter J. W.

Artikel/Article: [Die Konstitution des Wasserstoff-Moleküls 1-26](#)