3. *Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes; von Gerhard Hettner.*

(Theoretischer Teil der Berliner Dissertation des Verfassers.)

Die langwelligen ultraroten Absorptionsstreifen des Wasserdampfes sowie die komplizierte Struktur der kurzwelligen Banden sind auf Grund der Bjerrumschen Theorie¹⁾ von Hrn. Bjerrum selbst, von Frl. v. Bahr²⁾, von Hrn. Eucken³⁾, von Hrn. Rubens und mir⁴⁾, sowie in der vorhergehenden Arbeit (p. 493) durch die Rotationen der Moleküle in Verbindung mit der Quantentheorie gedeutet worden. Auch bei anderen Gasen hat sich die Bjerrumsche Theorie durchaus bewährt, so daß ihre Fruchtbarkeit außer Frage steht. Indessen bedarf die Theorie noch der näheren Ausarbeitung. Hr. Bjerrum benutzt diejenige Fassung der Quantentheorie, bei der die „statischen“ Bahnen die einzig möglichen vorstellen, und er nimmt an, daß die den statischen Bahnen der Moleküle entsprechenden Frequenzen einfach diejenigen sind, die absorbiert werden. Ob das letztere richtig ist, läßt sich wohl nicht entscheiden, da diese Fassung der Quantentheorie mit den aus der Elektrodynamik folgenden Absorptionsgesetzen nicht verträglich ist und daher Hypothesen nötig macht. In folgender Beziehung aber müßte die Theorie noch ergänzt werden: Es werden stets nur die Rotationen der Moleküle um ihre Hauptträgheitsachsen betrachtet. Bei geradlinigen, also jedenfalls bei zweiatomigen Molekülen, bei denen das eine Hauptträgheitsmoment verschwindet, oder bei Molekülen mit drei einander gleichen Hauptträgheitsmomenten sind nun in der Tat diese Bewegungen die einzigen; in allen

1) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift p. 90. 1912.

2) E. v. Bahr, Verh. d. D. Physik. Ges. 16. p. 731. 1913.

3) A. Eucken, l. c. 15. p. 1159. 1913.

4) H. Rubens u. G. Hettner, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. p. 167. 1916; Verh. d. D. Physik. Ges. 18. p. 154. 1916.

anderen Fällen aber, also z. B. auch beim H_2O -Molekül, kommen noch andere Bewegungen vor, und es ist, wenigstens von vornherein, durchaus nicht einzusehen, warum diese nicht auch Absorptionsstreifen hervorrufen sollten.

Da sich jedoch die Theorie in dieser Fassung nicht ohne Hypothesen durchführen läßt, soll im folgenden die von Hrn. Planck vertretene Auffassung benutzt werden, nach der die Absorption den Gesetzen der Elektrodynamik gemäß kontinuierlich erfolgt und daher alle mit der klassischen Mechanik verträglichen Bewegungen vorkommen. Hr. Planck¹⁾ hat von diesem Standpunkte aus die Theorie des Rotationsspektrums behandelt. Seine Rechnungen beziehen sich auf den Fall, daß ein Hauptträgheitsmoment verschwindet und die beiden anderen einander gleich sind, und ergeben, daß eine Serie von Absorptionslinien mit den Frequenzen

$$\omega, \quad 2\omega, \quad 3\omega, \dots$$

eine Energieverteilung unter den Molekülen voraussetzt, die mit der aus der Quantenhypothese abgeleiteten übereinstimmt. Diese Energieverteilung ist dadurch charakterisiert, daß die Verteilungsdichte der Moleküle innerhalb der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit konstant ist und an deren Grenzen Sprünge erleidet. Hier ist also Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt. Aber gerade auf den Wasserdampf, dessen Rotationsspektrum uns am besten bekannt ist, lassen sich diese Rechnungen nicht anwenden, weil beim H_2O -Molekül kein Hauptträgheitsmoment verschwindet. Es dürfte indes recht schwierig sein, diesen allgemeinen Fall analog der Planckschen Rechnung zu behandeln. Im folgenden soll aber wenigstens gezeigt werden, wie man in diesem Falle das Auftreten von Serien von Absorptionslinien deuten kann, und wie im besonderen die beiden Serien des Wasserdampfes und vielleicht auch weitere, durch die Beobachtung wahrscheinlich gemachte Linien erklärt werden können.

Es sollen folgende Voraussetzungen gemacht werden:

1. Die Moleküle können als starr betrachtet werden und besitzen ein konstantes elektrisches Moment.

1) M. Planck, Ann. d. Phys. **52**. p. 491; **53**. p. 241. 1917.

2. Auch im Falle beliebiger Hauptträgheitsmomente ist die Verteilungsdichte innerhalb der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit konstant und erleidet Sprünge an deren Grenzen.

Die Einteilung des Phasenraumes in Elementargebiete ist von Hrn. Planck sowohl für den Fall, daß zwei Hauptträgheitsmomente einander gleich sind, wie für den Fall dreier ungleicher Hauptträgheitsmomente durchgeführt worden.¹⁾ Der erstere Fall, der ja an sich für den Wasserdampf nicht ausgeschlossen wäre, ergibt zwar zwei Serien von Absorptionslinien, das Verhältnis ihrer Frequenzen ist aber ein anderes als das beobachtete. Die Rechnung möge daher hier nicht durchgeführt werden.

Wir wenden uns daher gleich zu dem allgemeinsten Falle dreier ungleicher Hauptträgheitsmomente J, K, L ($J > K > L$). Die Bewegung der Moleküle ist in diesem Falle die Poincarbewegung, die sich durch das Abrollen des Trägheitsellipsoids auf der invariablen Ebene darstellen läßt. Um erkennen zu können, welche Frequenzen sich so bewegende Moleküle absorbieren können, benutzen wir eine andere von Jacobi²⁾ gegebene Darstellung dieser Bewegung. Diese Darstellung läßt sich, in der Form und in der Bezeichnung dem vorliegenden Zwecke angepaßt, folgendermaßen wiedergeben: Es sei x, y, z ein im Raume festes, x', y', z' ein im Molekül festes, rechtwinkliges Koordinatensystem mit dem Schwerpunkte des Moleküls als Anfangspunkt. Die x' -, y' -, z' -Achse möge der Reihe nach mit den Achsen der Trägheitsmomente J, K, L zusammenfallen; die x, y -Ebene sei die invariable Ebene des Systems. Es sei nun u die Energie, v das Quadrat des Rotationsmomentes; wir unterscheiden dann die beiden Fälle

I. $2Ju \geq v \geq 2Ku,$

II. $2Ku \geq v \geq 2Lu$

und setzen in Übereinstimmung mit der von Hrn. Planck³⁾ gebrauchten Bezeichnung im Falle I

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 50. p. 385. 1916. Diese Arbeit wird im folgenden mit l. c. bezeichnet.

2) C. G. J. Jacobi, Sur la rotation d'un corps. Gesammelte Werke. 2. Bd. p. 289. Berlin 1882; Crelles Journal 39. p. 293.

3) M. Planck, l. c.

$$(1) \quad \begin{cases} \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{v}{K} - 2u\right) = u', \\ \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right) \left(2u - \frac{v}{J}\right) = v', \end{cases}$$

im Falle II

$$(2) \quad \begin{cases} \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(2u - \frac{v}{K}\right) = u', \\ \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{v}{L} - 2u\right) = v'. \end{cases}$$

Ferner werde

$$(3) \quad \sqrt{u' + v'} = r, \quad \sqrt{\frac{v'}{u'}} = \operatorname{tg} \alpha, \quad 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2},$$

$$(4) \quad \sqrt{\frac{L(J-K)}{K(J-L)}} = \cos \beta, \quad 0 \leq \beta \leq \frac{\pi}{2}$$

gesetzt, und es mögen die elliptischen Integrale erster Gattung

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi}} &= F, \\ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi}} &= F', \\ \int_0^{\beta} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi}} &= F''(\beta), \\ \int_0^{\frac{\pi}{2} - \beta} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi}} &= F''\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) \end{aligned} \right.$$

eingeführt werden. Weiter sei

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{i F}{F'} = \tau \\ &\text{und im Falle I} \\ &\frac{F'\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)}{2 F'} = s, \\ &\text{im Falle II} \\ &\frac{F''(\beta)}{2 F'} = s. \end{aligned} \right.$$

Es werde nun ein drittes Koordinatensystem ξ, η, ζ eingeführt, dessen ζ -Achse mit der z -Achse und dessen ξ, η -Ebene mit der x, y -Ebene zusammenfalle, und das um diese Achse mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit ω_0 rotiere, die im Falle I durch

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\omega_0}{r} = -\frac{\pi}{F} \left(\frac{1}{2} - s \right) + \frac{1}{2F'} \left\{ -\frac{L}{J-L} \frac{d \ln \vartheta_1(s, \tau)}{ds} \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{L}{J-L} \frac{d \ln \vartheta_2(s, \tau)}{ds} \right\}, \\ \text{im Falle II durch} \\ \frac{\omega_0}{r} = -\frac{\pi}{F} \left(\frac{1}{2} - s \right) + \frac{1}{2F'} \left\{ \frac{J}{J-L} \frac{d \ln \vartheta_1(s, \tau)}{ds} \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. - \frac{L}{J-L} \frac{d \ln \vartheta_2(s, \tau)}{ds} \right\}, \end{array} \right.$$

gegeben ist.¹⁾

In bezug auf dieses bewegliche Koordinatensystem ξ, η, ζ ist nun die Bewegung des Moleküls periodisch; die Frequenz ist

$$(8) \quad \omega = \frac{\pi r}{2F}.$$

Die Bewegung ist gegeben durch die Werte der neun Richtungskosinus der Achsen x', y', z' in bezug auf die Achsen ξ, η, ζ , die sich folgendermaßen als Funktionen der Zeit t darstellen lassen:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \cos(x', \xi) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} a_m \sin m \omega t, & \cos(y', \zeta) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b'_m \sin m \omega t, \\ \cos(x', \eta) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} a'_m \cos m \omega t, & \cos(z', \xi) = \sum_{m=2,4,\dots}^{\infty} c_m \sin m \omega t, \\ \cos(x', \zeta) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} a''_m \cos m \omega t, & \cos(z', \eta) = \sum_{m=0,2,\dots}^{\infty} c'_m \cos m \omega t, \\ \cos(y', \xi) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b_m \cos m \omega t, & \cos(z', \zeta) = \sum_{m=0,2,\dots}^{\infty} c''_m \cos m \omega t, \\ \cos(y', \eta) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b'_m \sin m \omega t, & \end{array} \right.$$

1) An Stelle der von Jacobi hier noch gebrauchten Funktionen Θ und H sind die Funktionen ϑ_1 und ϑ_2 eingeführt worden.

Die Werte der Koeffizienten a, b, c , die außer von J, K, L nur von α abhängen, mögen nicht hingeschrieben werden, da sie für die folgenden Betrachtungen unwesentlich sind. Es genügt zu wissen, daß die Koeffizienten der ersten Glieder, von extremen Fällen abgesehen, von der Größenordnung 1 sind, und daß sie mit wachsender Ordnungszahl m ziemlich schnell abnehmen.

Mit Hilfe dieser Darstellung der Bewegung wollen wir nun die auf feste Achsen bezogenen Komponenten des elektrischen Momentes $\mathfrak{M}$ des Moleküls als Funktionen der Zeit berechnen. Sind $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y, \mathfrak{M}_z$ die Komponenten von $\mathfrak{M}$ in bezug auf die Hauptträgheitsachsen, so sind die auf das System ξ, η, ζ bezogenen Komponenten

$$(10) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_\xi = \mathfrak{M}_x \cos(x', \xi) + \mathfrak{M}_y \cos(y', \xi) + \mathfrak{M}_z \cos(z', \xi), \\ \mathfrak{M}_\eta = \mathfrak{M}_x \cos(x', \eta) + \mathfrak{M}_y \cos(y', \eta) + \mathfrak{M}_z \cos(z', \eta), \\ \mathfrak{M}_\zeta = \mathfrak{M}_x \cos(x', \zeta) + \mathfrak{M}_y \cos(y', \zeta) + \mathfrak{M}_z \cos(z', \zeta), \end{cases}$$

und daraus ergeben sich die Komponenten in bezug auf die im Raume festen Achsen x, y, z

$$(11) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_\xi \cos \omega_0 t - \mathfrak{M}_\eta \sin \omega_0 t, \\ \mathfrak{M}_y = \mathfrak{M}_\xi \sin \omega_0 t + \mathfrak{M}_\eta \cos \omega_0 t, \\ \mathfrak{M}_z = \mathfrak{M}_\zeta. \end{cases}$$

Vor der Berechnung von $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y, \mathfrak{M}_z$ mögen die Formeln für das uns hauptsächlich interessierende H_2O -Molekül spezialisiert werden. Dieses ist als dreiatomiges Molekül ein ebenes Gebilde; für ein solches ist

$$(12) \quad J = K + L.$$

Daher nimmt die Formel (4) die einfache Gestalt

$$(18) \quad \frac{L}{K} = \cos \beta$$

an, und die Formeln (7) werden

$$(14) \quad \begin{cases} \text{I. } \frac{\omega_0}{r} = -\frac{\pi}{F'} \left(\frac{1}{2} - s \right) + \frac{1}{2F''} \left\{ -\cos \beta \frac{d \ln \vartheta_1(s, r)}{ds} \right. \\ \quad \left. + (1 + \cos \beta) \frac{d \ln \vartheta_2(s, r)}{ds} \right\}, \\ \text{II. } \frac{\omega_0}{r} = -\frac{\pi}{F'} \left(\frac{1}{2} - s \right) + \frac{1}{2F''} \left\{ (1 + \cos \beta) \frac{d \ln \vartheta_1(s, r)}{ds} \right. \\ \quad \left. - \cos \beta \frac{d \ln \vartheta_2(s, r)}{ds} \right\}. \end{cases}$$

Ferner wollen wir die durch den Erfolg zu rechtfertigende Annahme machen, daß die H-Atome gleiche Entfernung vom O-Atom haben, so daß die ausgezeichnete Höhe des von den drei Atomen gebildeten gleichschenkligen Dreiecks Hauptträgheitsachse ist. Und weiter soll der beim O-Atom gelegene Dreieckswinkel so groß sein, daß diese Höhe die Achse des mittleren Hauptträgheitsmomentes K , also die y' -Achse, bildet. Da dann sowohl die x', y' -Ebene wie die y', z' -Ebene Symmetrieebenen des Moleküls sind, muß die y' -Achse zugleich die Achse des elektrischen Momentes $\mathfrak{M}$ sein, d. h. es ist

$$(15) \quad \mathfrak{M}_{x'} = 0, \quad \mathfrak{M}_{y'} = M, \quad \mathfrak{M}_{z'} = 0.$$

Die Formeln (10) und (9) ergeben daher

$$(16) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{\xi} = M \cos(y', \xi) = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b_m \cos m \omega t, \\ \mathfrak{M}_{\eta} = M \cos(y', \eta) = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b'_m \sin m \omega t, \\ \mathfrak{M}_{\zeta} = M \cos(y', \zeta) = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b''_m \sin m \omega t, \end{cases}$$

also auf Grund von (11)

$$(17) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} [A_m \cos(\omega_0 + m \omega) t + B_m \cos(\omega_0 - m \omega) t], \\ \mathfrak{M}_y = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} [A_m \sin(\omega_0 + m \omega) t + B_m \sin(\omega_0 - m \omega) t], \\ \mathfrak{M}_z = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} C_m \sin m \omega t. \end{cases}$$

Die Koeffizienten A, B, C setzen sich in einfacher Weise aus den b zusammen, es sind daher auch hier die Koeffizienten der ersten Glieder von der Größenordnung 1, und mit wachsendem m nehmen sie ziemlich schnell ab.

In den auf feste Achsen bezogenen Komponenten des elektrischen Momentes treten also Glieder mit den Frequenzen

$$(18) \quad \omega_0 + m \omega, \quad \omega_0 - m \omega, \quad m \omega, \quad m = 1, 3, 5, \dots$$

auf. Hiervon kommen hauptsächlich die Glieder mit den sich für $m = 1$ ergebenden Frequenzen in Betracht, da sie bei weitem die größten Koeffizienten besitzen. Es möge im Falle I

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_0 + \omega = \Omega_1, \quad \omega_0 - \omega = \Omega_2, \quad \omega = \Omega_3, \\ \text{im Falle II} \\ \omega_0 + \omega = \Omega_1', \quad \omega_0 - \omega = \Omega_2', \quad \omega = \Omega_3' \end{array} \right.$$

gesetzt werden.

Um nun berechnen zu können, welche Werte diese Frequenzen an den Grenzen der Elementargebiete annehmen, betrachten wir die von Hrn. Planck¹⁾ ausgeführte Quantenteilung des Phasenraumes für starre Körper mit drei ungleichen Hauptträgheitsmomenten. Als Gleichungen für die Grenzflächen im Phasenraume findet Hr. Planck

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} g = p \left(\int_0^{\pi/2} \sqrt{u' + v' \sin^2 \varepsilon} d\varepsilon - \sqrt{v'} \right) = n h, \\ g'^2 = p' v' = n'^2 h^2, \end{array} \right.$$

worin p und p' durch

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{p} = \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right)} \\ \text{und} \\ \frac{1}{p'} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right) \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right)} \end{array} \right.$$

gegeben sind, u' und v' wie oben [Formeln (1) und (2)] definiert sind und n und n' die Quantenzahlen bedeuten. Die Werte von p und p' gelten für den oben durch II charakterisierten Fall. Für den Fall I ergibt sich auf analoge Weise

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{p} = \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right)}, \\ \frac{1}{p'} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right) \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right)}. \end{array} \right.$$

Berücksichtigt man die Beziehungen (12), (18) und (3) und setzt das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung

$$(23) \quad \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi} d\varphi = E(\alpha),$$

1) M. Planck, l. c.

so lassen sich die Gleichungen (20) im Falle I in der Form

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} g = 4 J r [E(\alpha) - \sin \alpha] = n h, \\ g' = 2 \pi \sqrt{K L} \cotg \frac{\beta}{2} \sqrt{v'} = n' h, \end{array} \right. \quad \text{im Falle II in der Form}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} g = 4 L \cotg \frac{\beta}{2} r [E(\alpha) - \sin \alpha] = n h, \\ g' = 2 \pi \sqrt{J K \cotg \frac{\beta}{2}} \sqrt{v'} = n' h \end{array} \right.$$

schreiben.

Wir benutzen nun zur Darstellung ein ebenes, rechtwinkliges Koordinatensystem, in dem wir $\sqrt{u'}$ als Abszisse, $\sqrt{v'}$ als Ordinate auftragen. Die Wahl gerade dieser Variablen ist vor allem deshalb sehr bequem, weil dann, wie aus (3)

Fig. 1.

hervorgeht, die Größen r und α als Polarkoordinaten mit der $\sqrt{u'}$ -Achse als Polarachse und dem Anfangspunkte als Pol gedeutet werden können. Auch werden, wie man aus (24) erkennt, in dieser Darstellung die Grenzkurven aller Elementargebiete einander ähnlich, derart, daß man sie aus den zu $n = 1$ und $n' = 1$ gehörigen Kurven einfach durch

Vergrößerung des Maßstabes im Verhältnis $1:n$ bzw. $1:n'$ erhält. Den Verlauf der Kurven zeigt Fig. 1. Die Fälle I und II unterscheiden sich nur durch den Maßstab in der Richtung der beiden Achsen.

Um nun über die Art der Abhängigkeit der in (19) genannten Frequenzen $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ und $\Omega_1', \Omega_2', \Omega_3'$ von u' und v' bzw. von r und α einen Überblick zu gewinnen, zeichnen wir die Kurvenscharen

$$(25) \quad \Omega_1 = \text{const}, \quad \Omega_2 = \text{const}, \dots$$

Da man diese Gleichungen, wie aus (8) und (14) hervorgeht, in der Form

$$r = \Omega_1 f_1(\alpha), \dots$$

Fig. 2.

schreiben kann, sind auch hier alle Kurven einer Schar einander ähnlich, so daß man nur je eine Kurve zu konstruieren braucht. Der Maßstab der Kurven ist proportional den Werten $\Omega_1, \Omega_2, \dots$. Fig. 2 zeigt die Gestalt der Kurven.¹⁾ Diese hängt freilich von der durch die Trägheitsmomente bestimmten Größe β ab. Doch verändert sich, solange $\beta < \frac{\pi}{4}$

1) Die Kurve $\Omega_3' = \text{const}$ ist nicht gezeichnet, weil sie mit der Kurve $\Omega_3 = \text{const}$ identisch ist.

ist, die Gestalt der Kurven nicht allzu sehr, während der Fall $\beta \geq \frac{\pi}{4}$ für den Wasserdampf nicht in Betracht kommt. Die Figur gilt für den Wert von β , den wir später für das H_2O -Molekül berechnen werden.

Ein Vergleich dieser „Kurven konstanter Frequenz“ (Fig. 2) mit den Grenzlinien der Elementargebiete (Fig. 1) ergibt, daß längs der Grenzlinien nicht bestimmte Frequenzen, sondern ganze Spektralintervalle vorkommen. Denn die Grenzlinien fallen nicht mit bestimmten Kurven konstanter Frequenz zusammen. Indessen erkennt man, daß zwischen den Geraden

$$g' = n' h$$

und je einer bestimmten Kurve

$$\Omega_1 = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad \Omega_2' = \text{const}$$

eine Berührung stattfindet; sind $\Omega_1 = \omega_1$ und $\Omega_2' = \omega_2'$ diejenigen Kurven, die die Gerade $g' = h$ berühren, so sind, wie aus der oben erwähnten Proportionalität des Maßstabes mit Ω_1 bzw. Ω_2' hervorgeht,

$$(26) \quad \Omega_1 = n' \omega_1 \quad \text{und} \quad \Omega_2' = n' \omega_2'$$

allgemein diejenigen Kurven, die die Geraden $g' = n' h$ berühren.

Fig. 3 zeigt die Grenzlinien der Elementargebiete zusammen mit diesen besonderen Kurven konstanter Frequenz für die Fälle I und II.

Diese Berührungen bedeuten, daß an den betreffenden Stellen der Ebene die Frequenz sich längs der Geraden $g' = \text{const}$ nicht ändert. Wir denken uns nun durch Parallelkurven zu den Grenzlinien schmale Streifen abgegrenzt und betrachten die Anzahl $N(\Omega) d\Omega$ derjenigen Moleküle, die in diese Streifen fallen und deren Frequenz Ω_1 bzw. Ω_2' dem Spektralintervall $\Omega \dots \Omega + d\Omega$ angehört. Dann ist offenbar $N(\Omega)$ für einen der durch (26) gegebenen Werte von Ω groß gegenüber seinem Werte für alle anderen Ω .

Dasselbe ergibt in quantitativer Weise die Rechnung: Es sei $N_{n,n'}$ die Verteilungsdichte in dem durch die Quantenzahlen n und n' charakterisierten Elementargebiete. Ferner

seien s_n und $s'_{n'}$ die von irgendwelchen Punkten aus gemessenen Bogenlängen der Kurven $g = n h$ und $g' = n' h$, und ds_n und $ds'_{n'}$ diejenigen Bogenelemente dieser Kurven,

Fig. 3.

längs deren die Moleküle eine dem Intervalle $\Omega \dots \Omega + d\Omega$ angehörende Frequenz besitzen. Dann ist

$$N(\Omega) d\Omega \sim \sum_n \sum_{n'} (N_{n,n'} + N_{n+1,n}) ds_n + (N_{n,n'} + N_{n,n'+1}) ds'_{n'},$$

wo die Summation über alle Wertepaare n, n' zu erstrecken ist, für die überhaupt die Frequenz Ω vorkommt. Es folgt

$$N(\Omega) \sim \sum_n \sum_{n'} \left(\frac{N_{n,n'} + N_{n+1,n}}{\frac{d\Omega}{ds_n}} + \frac{N_{n,n'} + N_{n,n'+1}}{\frac{d\Omega}{ds'_{n'}}} \right).$$

Wo nun zwischen einer Kurve $\Omega = \text{const}$ und einer Geraden $g' = n' h$ eine Berührung stattfindet, ist

$$\frac{d\Omega}{ds'_{n'}} = 0,$$

d. h. nach (26) verschwinden die Größen

$$\frac{d\Omega}{ds'_1}, \quad \frac{d\Omega}{ds'_2}, \quad \frac{d\Omega}{ds'_3}, \quad \dots$$

für

$$\dot{\Omega} = \omega_1, \quad 2 \omega_1, \quad 3 \omega_1, \dots$$

und für

$$\Omega = \omega_2', \quad 2 \omega_2', \quad 3 \omega_2', \dots$$

während die Größen

$$\frac{d\Omega}{ds_n}$$

niemals verschwinden. Es ergibt sich also, daß $N(\Omega)$ für die durch (26) charakterisierten Frequenzen unendlich groß wird.

Wenn nun Strahlung von dem Spektralintervall

$$\Omega \dots \Omega + d\Omega$$

auf das Gas fällt, so wird sie mit denjenigen Molekülen, die eine in der Nähe von Ω gelegene Frequenz besitzen, in Energieaustausch treten. Die Moleküle, deren Frequenz kleiner als Ω ist, werden Energie aufnehmen, die Moleküle größerer Frequenz Energie abgeben. Im allgemeinen werden beide Arten von Molekülen denselben Elementargebieten angehören und daher in gleicher Menge vertreten sein. Die beiden Wirkungen, Energieaufnahme und -abgabe, werden sich also aufheben. Nur für die durch (26) bestimmten Werte von Ω wird, wie oben gezeigt wurde, eine beträchtliche Zahl von Molekülen der Frequenz Ω auf der Grenze zweier Elementargebiete liegen, so daß die Moleküle kleinerer und größerer Frequenz in verschiedene Elementargebiete fallen. Die Energie aufnehmenden Moleküle kleinerer Frequenz sind also in größerer Anzahl vorhanden als die Energie abgebenden Moleküle größerer Frequenz. Für die genannten Frequenzen wird demnach die Energieaufnahme der Moleküle überwiegen, d. h. es wird *Absorption eintreten*.

Wir gelangen also zu dem mit der Erfahrung übereinstimmenden Resultate, daß der Wasserdampf in der Hauptsache zwei Reihen von Absorptionsstreifen besitzen muß, deren Frequenzen die ganzzahligen Vielfachen $n'\omega_1$ und $n'\omega_2'$ zweier bestimmter Frequenzen ω_1 und ω_2' sind. Da wir von den unendlichen Reihen der Gleichungen (17) nur die ersten Glieder berücksichtigt haben, müssen noch andere, aber weit schwächere Serien auftreten, die vielleicht eine Erklärung dafür bilden, daß die Beobachtung Abweichungen von den beiden Streifen-

serien ergibt.¹⁾ Doch ist es wohl verfrüht, die Rechnung auch für diese schwachen Serien durchzuführen.

Es fragt sich nun, ob sich die Hauptträgheitsmomente J, K, L so bestimmen lassen, daß die Frequenzen ω_1 und ω_2' die beobachteten Werte

$$\omega_1 = 2\pi \cdot 0,75 \cdot 10^{12},$$

$$\omega_2' = 2\pi \cdot 1,73 \cdot 10^{12}$$

annehmen und ob sich dabei für J, K, L plausible Werte ergeben. Da sich die für ω und ω_0 gefundenen Ausdrücke (8) und (14) nicht nach der von J, K, L abhängigen Größe β auflösen lassen, ist man auf etwas umständliche Näherungsrechnungen angewiesen. Es ergibt sich, daß in der Tat ein Wert β existiert, für den

$$\frac{\omega_1}{\omega_2'} = \frac{0,75}{1,73}$$

wird, und zwar

$$\beta = 11,4^\circ.$$

Hieraus und aus den Einzelwerten von ω_1 und ω_2' folgt dann

$$J = 3,94 \cdot 10^{-40}; \quad K = 1,99 \cdot 10^{-40}; \quad L = 1,95 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \text{ g.}$$

K und L sind also nur wenig voneinander verschieden. Da die Abstände der H-Atome vom O-Atom als gleich angenommen sind, lassen sich die Moleküldimensionen leicht aus den Hauptträgheitsmomenten berechnen. Man findet für die

Abstände der H-Atome vom Schwerpunkt S des Moleküls

$$r_1 = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

und für den Abstand des O-Atoms von S

$$r_2 = 0,092 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Andere Methoden zur Berechnung des Molekülradius liefern Werte von derselben Größenordnung; da diese Methoden

1) H. Rubens u. G. Hettner, l. c. p. 180.

meist auf der Annahme kugelförmiger Moleküle beruhen, ist eine genauere Übereinstimmung nicht zu verlangen. Nur ein von Sackur¹⁾ angegebener Wert für den mittleren Radius des H_2O -Moleküls

$$\varrho = \frac{2r_1 + r_2}{3}$$

ist zuverlässiger. Sackur berechnet die chemische Konstante des Wasserdampfes aus den Atomgewichten und dem mittleren Molekülradius und vergleicht den Wert mit der aus dem Gleichgewichte zwischen Eis und Wasserdampf experimentell gefundenen chemischen Konstanten. Er findet Übereinstimmung, wenn man

$$\varrho = 0,84 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

setzt. Aus den oben berechneten Werten von r_1 und r_2 ergibt sich

$$\varrho = 0,75 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

eine sehr befriedigende Übereinstimmung angesichts der Tatsache, daß Sackur zur Vereinfachung seiner Rechnung zwei Hauptträgheitsmomente des H_2O -Moleküls als einander gleich annimmt.

Zum Vergleich werde noch der Wert von ϱ berechnet, zu dem die oben besprochene, weitergehende Fassung der Quantentheorie führt. In diesem Falle wird angenommen, daß die beiden Serien von Absorptionsstreifen durch die um die Achse der größten bzw. kleinsten Trägheit rotierenden Moleküle hervorgebracht werden. Für diese speziellen Bewegungen ($v' = 0$) folgen aus (24) die Formeln²⁾

$$2\pi\sqrt{2Ju} = nh$$

oder für $n = 1$ und $u = \frac{1}{2} J \omega_1^2$

$$J = \frac{h}{2\pi\omega_1}$$

1) O. Sackur, Ann. d. Phys. **40**, p. 87. 1913; der Wert des Molekülradius findet sich auf p. 101.

2) Diese Formeln stimmen mit dem Ehrenfestschen, auch von Hrn. Eucken benutzten Ansatz

$$\frac{1}{2} J \Omega^2 = n \frac{h\nu}{2}$$

überein (P. Ehrenfest, Verh. d. D. Physik. Ges. **15**, p. 451. 1913; A. Eucken, l. c. p. 1159).

und entsprechend

$$L = \frac{h}{2\pi\omega_1}.$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt

$J = 2,21 \cdot 10^{-40}$; $K = 1,25 \cdot 10^{-40}$; $L = 0,96 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \text{ g}$,
und daraus folgt

$$\varrho = 0,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

ein Wert, der von dem Sackurschen viel stärker abweicht als der obige. Doch ist der Sackursche Wert wohl nicht sicher genug, um hieraus ein Argument zugunsten der Planckschen Fassung der Quantentheorie abzuleiten. Immerhin dürfte auf dem beschrittenen Wege eine Entscheidung zwischen den beiden Fassungen der Quantentheorie zu erwarten sein.

(Eingegangen 13. März 1918.)