Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindex.

Von Ragnar Lundblad.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1921.)

§ 1. Einleitung. Nach der klassischen Theorie der Dielektrika soll die Dielektrizitätskonstante ϵ als Funktion der Molekühlzahl N pro cm^3 das Clausius-Mossottische Gesetz befolgen:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{N} = \text{const}, \quad (1)$$

und der Brechungsindex n soll ebenso dem Lorentz-Lorenzschen Gesetze gehorchen:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{N} = \text{const}. \quad (2)$$

Zunächst wurden diese Gesetze unter der Annahme kugelförmiger Moleküle abgeleitet. Man kann indessen leicht nachweisen, daß sie vom theoretischen Standpunkte aus einen wesentlich größeren Gültigkeitsbereich besitzen müssen. Aus einer neuerdings erschienenen Arbeit von Faxén¹⁾ folgt, daß sie auch bei beliebiger Gestalt der Moleküle, oder richtiger ihrer Wirkungsfläche, bestehen müssen, vorausgesetzt, daß erstens jede Richtung der Moleküle gleich wahrscheinlich ist und daß zweitens die Moleküle nur je einen einzigen isotropen Resonator tragen. Durch die erstere Annahme, die wir im folgenden beibehalten wollen, wird die Theorie auf isotrope Flüssigkeiten und Gase beschränkt. Die zweite Annahme wollen wir dagegen aufgeben und wir behaupten, daß diese Verallgemeinerung ausreichend ist, um die Abweichungen von (1) und (2) wenigstens qualitativ zu erklären.

§ 2. Die Versuchsergebnisse und die bisherigen Theorien. In der Tat werden bekanntlich die Gesetze (1) und (2) durch die Erfahrungen nur in beschränktem Maße bestätigt. Was zuerst den Einfluß der Temperatur betrifft, so nimmt (1) für Gase mit steigender Temperatur ab²⁾, und zwar scheint diese Regel allgemein gültig zu sein. Für Flüssigkeiten kann ebensowohl Zunahme wie Abnahme der Ausdrücke (1) und (2) mit wachsender Temperatur stattfinden³⁾.

Reinen Dichteänderungen gegenüber sind hingegen einige Gase (Luft, H_2 , N_2 u. a.) innerhalb des bisher untersuchten Druckgebietes

¹⁾ H. Faxén, ZS. f. Phys. 2, 228, 1920.

²⁾ M. Jona, Phys. ZS. 20, 14, 1919; H. Riegger, Ann. d. Phys. 59, 753, 1919.

³⁾ Vgl. hierzu S. Boguslawski, Phys. ZS. 15, 283, 1914.

mit (1) und (2) in völligem Einklang¹⁾. Als es aber vor kurzem Phillips²⁾ gelang, die Refraktion des Kohlendioxyds innerhalb eines sehr weiten Dichteintervalles (bis auf die Dichte $\rho = 0,73$) zu verfolgen, kam eine unverkennbare Abnahme von (2) zum Vorschein. — Wie längst bekannt³⁾, bewirkt Druckerhöhung auch bei Flüssigkeiten ein Abnehmen der Ausdrücke (1) und (2)⁴⁾.

Um diesen Beobachtungen, oder wenigstens einigen von ihnen, gerecht zu werden, sind schon mehrere Theorien in Vorschlag gebracht worden.

Durch die Annahme, daß die Moleküle feste Dipole tragen, erweiterte Debye⁵⁾ den Ausdruck (1) um ein temperaturabhängiges Zusatzglied

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{N} = \frac{a}{T} + b, \quad (3)$$

worin a und b Konstante sind. Es erhellet aus (3), daß diese Theorie, wenigstens in ihrer bisherigen Form, die Druckabhängigkeit durchaus nicht erklärt. Auch die Temperaturabhängigkeit stimmt keineswegs mit (3) überein. Nach (3) wären ersichtlich nur negative Temperaturkoeffizienten des Clausius-Mossottischen Ausdruckes möglich, während manche Flüssigkeiten, wie erwähnt, positive Temperaturabhängigkeit aufweisen. Auch für die Gase, wo der Ausdruck (1) immer mit steigender Temperatur abnimmt, lassen sich die Beobachtungen nicht quantitativ durch (3) darstellen⁶⁾.

Zur Erklärung der oft sehr auffallenden Abweichungen nimmt Jona⁶⁾ Assoziation an. Die Moleküle sollen zum Teil zu Doppel-molekülen mit dem doppelten Moment zusammentreten, dabei das Gesetz der Massenwirkung befolgend.

Wenn letzteres der Fall ist, muß auch eine sehr beträchtliche Druckabhängigkeit von (1) für die betreffenden Gase vorhanden sein. Das spärliche Beobachtungsmaterial erlaubt aber zurzeit noch keine Prüfung.

¹⁾ L. Magri, Phys. ZS. 6, 629, 1905; K. Tangl, Ann. d. Phys. 26, 59, 1908; A. Occhialini und E. Bodareu, Ann. d. Phys. 42, 87, 1913; A. Occhialini, Lincei Rend. (5) 22 [2], 482, 1913 und Nuov. Cim. (6) 7, 108, 1914; E. Bodareu, Lincei Rend. (5) 22 [2], 480, 1913 und Nuov. Cim. (6) 7, 165, 1914.

²⁾ P. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) 97, 225, 1920.

³⁾ W. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. 44, 49, 1891; W. C. Röntgen, ebenda 52, 599, 1894.

⁴⁾ Neuere Arbeiten: R. Ortway, Ann. d. Phys. 36, 1, 1911; G. Falckenberg, ebenda 61, 145, 1920.

⁵⁾ P. Debye, Phys. ZS. 13, 97, 1912; J. Kroö, ebenda 13, 246, 1912; J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 27, 757, 1914.

⁶⁾ M. Jona, Phys. ZS. 20, 14, 1919.

Aus der angeführten Arbeit von Ortway¹⁾ über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante geht übrigens hervor, daß die Diskrepanz zwischen der Debyeschen Formel (3) und den Beobachtungen sich auch bei Flüssigkeiten wie Äthyläther und Benzol vorfindet, denen man keine Assoziationsfähigkeit zuzuschreiben pflegt.

Auf den Annahmen, daß die Verschiebungselektronen an der Wärmebewegung teilnehmen und daß ihre Bindungsweise nicht rein quasielastisch ist, haben endlich Boguslawski²⁾ und Czukor³⁾ eine Theorie gegründet, die sowohl eine positive wie eine negative Einwirkung von Temperaturänderungen verständlich machen kann. Über den Einfluß des Druckes vermag sie aber ebenso wenig wie die Debyesche Theorie Aufklärung zu geben.

§ 3. Grundlagen der vorliegenden Theorie. Wenn ein quasielastisch gebundenes Elektron von einem harmonischen Felde $\mathcal{E}$ erregt wird, so entsteht ein harmonisch veränderliches Moment p . Beschränken wir uns auf isotrope Bindung, so kann die Verknüpfungsgleichung auf die Form

$$H(\omega) p = \mathcal{E} \quad (4)$$

gebracht werden, worin $H(\omega)$ eine reelle oder komplexe Funktion der Frequenz ω ist. Nach der Lorentzschen Dispersionstheorie ist

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\mathfrak{P}}{\mathcal{E}} = \frac{4\pi}{3} \frac{N}{H(\omega)},$$

wenn $\mathfrak{P}$ den auf die Volumeinheit reduzierten Polarisationsvektor bedeutet.

Gibt es im Molekül mehrere schwingungsfähige Elektronen, so muß (5) entsprechend erweitert werden. Das geschieht nun zumeist schlechthin durch Beigabe eines Summenzeichens, ganz wie wenn die Elektronen voneinander unabhängig schwingen würden⁴⁾:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \sum^{(j)} \frac{1}{H(\omega)}.$$

Derart verfährt auch Debye in der oben angeführten Arbeit.

Es ist aber klar, daß, wenn die Wechselwirkung der schwingenden Elektronen elektromagnetischer bzw. elektrostatischer Natur ist, auch ihre gegenseitige Entfernung in die Formeln Eingang finden muß.

¹⁾ B. Ortway, Ann. d. Phys. 36, 1, 1911.

²⁾ S. Boguslawski, Phys. ZS. 15, 283, 1914.

³⁾ K. Czukor, Verh. d. D. Phys. Ges. 17, 73, 1915.

⁴⁾ Vgl. z. B. P. Drude, Winkelmanns Handbuch der Physik 6, 1323, Leipzig 1906; H. A. Lorentz, Theory of Electrons, S. 149, 311, Leipzig 1916; D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption, S. 30, Leipzig 1913.

Es folgt dies z. B. aus den von Born¹⁾ und Oseen²⁾ in ihren Theorien des natürlichen Drehungsvermögens entwickelten Dispersionsformeln. Ganz besonders hat aber Silberstein³⁾ jene Tatsache betont.

Der erste Grundgedanke der vorliegenden Arbeit ist mithin der folgende: Infolge der elektrostatischen Koppelung der Elektronen hängen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante von den innermolekularen Entfernungen ab.

Das erregende Feld an einem Resonator setzt sich durch Superposition des von außen angelegten Feldes $\mathcal{E}_0$ (bzw. der von außen einfallenden Welle) und der elektromagnetischen Felder aller vorhandenen Moleküle zusammen:

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E}_0 + \sum \text{rot rot} \frac{p \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}; \quad (6)$$

nur soll das Eigenfeld des Resonators ausgeschlossen werden. Die verwickelte Summe (6) kann aber im allgemeinen bedeutend vereinfacht werden, weil immer nur Mittelwerte zur Beobachtung gelangen und daher auch an (6) eine Mittelwertbildung vollzogen werden kann und muß.

Was hier vor allem Schwierigkeiten schafft, ist der Einfluß sehr benachbarter Moleküle, welche offenbar sehr starke, für uns gänzlich unkontrollierbare Felder erzeugen. Meistens werden die Schwierigkeiten dadurch beiseite geschoben, daß man um das Molekül eine Kugel legt, welche gegen die Wellenlänge klein sein soll, aber gleichwohl sehr viele Moleküle enthalten muß, und sodann annimmt, daß die Wirkung der Moleküle sich im Mittel kompensiert oder doch klein wird. So verfährt z. B. Lorentz an mehreren Orten, so Planck in seiner bekannten, molekular begründeten Dispersionstheorie. Auch abgesehen davon, daß die beiden Bedingungen einander unter Umständen zu widerstreiten scheinen, springt der artifizielle Charakter des Verfahrens in die Augen. Soll eine Oberfläche um das Molekül gelegt und sollen an sie physikalische Betrachtungen angeknüpft werden, so muß ihre Form aus der Natur des physikalischen Vorgangs erschlossen werden. In der Tat gibt es eine Fläche, welche unsere Anforderungen befriedigt, diejenige Fläche um ein jedes Molekül, in welcher die von dem Moleküle ausgehenden abstoßenden Kräfte groß genug werden, um das Weiterdringen anprallender Fremdmoleküle zu verhindern. Diese Fläche, welche naturgemäß im mathematischen Sinne

¹⁾ M. Born, Phys. ZS. 16, 251, 1915; Ann. d. Phys. 55, 177, 1918.

²⁾ C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48, 1, 1915.

³⁾ L. Silberstein, Phil. Mag. 33, 92, 215 u. 521, 1917; 37, 396, 1919.

eher ein mehr oder weniger enges Raumgebiet zu nennen wäre, wollen wir die molekulare Wirkungsfläche σ nennen. Sie ist im allgemeinen keine Kugel, und der Einfluß der Moleküle zwischen ihr und der erwähnten größeren, sphärischen Fläche hebt sich im allgemeinen nicht heraus. An einem anderen Orte¹⁾ habe ich in der Tat unter Benutzung der Linearität der Schwingungsgleichung (4) nachgewiesen, daß es bei Betrachtung des Mittelwerts statthaft ist, die Summe über alle Moleküle durch ein gewisses Volumintegral zu ersetzen, das bis zur Wirkungsfläche zu erstrecken ist und das im allgemeinen nicht von der Form dieser Fläche unabhängig ist. Als erste Annäherung kann man setzen:

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \int_{S(\sigma)} \text{rot rot} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS, \quad (7)$$

worin $S(\sigma)$ das Volumen des Mediums außerhalb der Wirkungsfläche σ ist.

Der zweite Grundgedanke der vorliegenden Arbeit lautet sonach: Die erregende Kraft hängt von der Gestalt der molekularen Wirkungsfläche ab.

Es ist nicht zu verkennen, daß dieser Punkt bei aller Verschiedenheit betreffs der Struktur der Moleküle doch wenigstens eine gewisse Analogie mit der Wienerschen Theorie²⁾ des Mischkörpers aufweist.

§ 4. Durchführung der Rechnungen. Es sei ein Stoff gegeben, dessen Moleküle je zwei Verschiebungselektronen in der Entfernung r_{12} tragen. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß diese betreffs Ladung und Bindungsweise einander gleich sind. Im Felde der erregenden Welle ist das System mit einem System aus zwei Resonatoren äquivalent, die miteinander in Wechselwirkung sind. Unter Berücksichtigung des elektromagnetischen Feldes des zweiten Resonators ergibt sich für den ersten Resonator die Schwingungsgleichung

$$H(\omega) p_1 = \text{rot}_1 \text{rot}_1 \frac{p_2 \left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}} + \int_{S(\sigma)} \text{rot}_1 \text{rot}_1 \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS + \mathfrak{E}_0, \quad (8)$$

und ebenso für den zweiten

$$H(\omega) p_2 = \text{rot}_2 \text{rot}_2 \frac{p_1 \left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}} + \int_{S(\sigma)} \text{rot}_2 \text{rot}_2 \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS + \mathfrak{E}_0. \quad (9)$$

¹⁾ R. Lundblad, Untersuchungen über die Optik der dispergierenden Medien, S. 84 u. ff. Diss. Uppsala 1920. Auch in Uppsala Universitets Årsskrift 1920.

²⁾ O. Wiener, Leipz. Abh. 32, 507, 1912.

Ist σ eine Kugel, so findet man¹⁾ in Übereinstimmung mit der Lorentz'schen Theorie

$$\int_{S(\sigma)} \text{rot rot} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS + \mathfrak{E}_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \mathfrak{P}. \quad (10)$$

Wenn σ eine andersartige Gestalt besitzt, so können die betreffenden Glieder z. B. in der Weise aufgefunden werden, daß man zum Ausdruck (10) das zwischen σ und einem umschließenden Kügelchen Γ erstreckte Integral

$$\int_{\sigma}^{\Gamma} \text{rot rot} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS \quad (11)$$

hinzufigt. Wenn Γ klein neben der Wellenlänge ist, kann in (11) die Koppelung als elektrostatisch angesehen werden²⁾:

$$\text{rot rot} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} = \frac{1}{r^3} \left[3 \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \times \mathfrak{P} - \mathfrak{P} \right], \quad (12)$$

und (11) wird nur von der Form, nicht aber von der Größe der Wirkungsfläche abhängig. Das Problem reduziert sich dadurch auf das alte Problem, die elektrische Kraft in einer Höhlung innerhalb eines polarisierten Dielektrikums zu ermitteln.

Die genaue Gestalt der Wirkungsfläche in jedem Einzelfalle ist gegenwärtig noch unbekannt. Da die Moleküle nach der Wärmetheorie schnell rotierende Gebilde sind, dürften aber mehr oder weniger abgeplattete Formen der Wirkungsfläche die am häufigsten vorkommenden sein. Um eine mathematische Durchführung der Rechnungen ohne allzu langwierige Formeln zu ermöglichen, nehmen wir demgemäß an, daß die Wirkungsfläche ein abgeplattetes Rotationsellipsoid ist, in dessen Äquatorialebene der Vektor $\mathbf{r}_{12}$ umläuft. In diesem Falle erhält (11) den Wert³⁾

$$-\left\{ \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} + \mathfrak{L}_1 \cdot P \cos \vartheta + \mathfrak{L}_2 \cdot P \sin \vartheta \right\}.$$

Der Vektor $\mathfrak{L}_1$ hat dabei die Richtung der Rotationsachse und den Betrag

$$L_1 = \frac{4\pi}{e^2} \left\{ \sqrt{\frac{1}{e^2} - 1} \arcsin e - 1 \right\}, \quad (13)$$

¹⁾ Vgl. z. B. C. W. Oseen, l. c.

²⁾ Ich bezeichne, wie z. B. Marcolongo in seiner „Theoretischen Mechanik“, das skalare Produkt durch $\times$, das vektorielle durch $\wedge$.

³⁾ Vgl. z. B. J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism, II. Art. 437, 2nd edition, 1881.

während $\mathfrak{L}_2$ auf ihr senkrecht steht, in die durch Rotationsachse und Polarisationsvektor gebildete Ebene einfällt, und den Betrag

$$L_2 = \frac{2\pi}{e^2} \left\{ (1 - e^2) - \sqrt{\frac{1}{e^2} - 1} \arcsin e \right\} \quad (14)$$

hat. ϑ ist der Winkel zwischen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{L}_1$. In (13) und (14) ist e die Exzentrizität der generierenden Ellipse.

Die Gleichungen (8) und (9) lauten also endgültig:

$$H(\omega) p_1 = \frac{1}{r_{12}^3} \left[\frac{3 r_{12}}{r_{12}^2} \cdot r_{12} \times p_2 - p_2 \right] + \frac{4\pi \mathfrak{P}}{n^2 - 1} - \mathfrak{L}_1 \cdot P \cos \vartheta - \mathfrak{L}_2 \cdot P \sin \vartheta;$$

$$H(\omega) p_2 = \frac{1}{r_{12}^3} \left[\frac{3 r_{12}}{r_{12}^2} \cdot r_{12} \times p_1 - p_1 \right] + \frac{4\pi \mathfrak{P}}{n^2 - 1} - \mathfrak{L}_1 \cdot P \cos \vartheta - \mathfrak{L}_2 \cdot P \sin \vartheta.$$

Daraus ergibt sich unmittelbar durch Addition eine Gleichung zur Bestimmung des Moments $p = p_1 + p_2$ des ganzen Moleküls. Wenn wir setzen

$$\xi = \frac{1}{H(\omega) r_{12}^3}, \quad (15)$$

kann sie in der Form

$$(1 + \xi) p = 3\xi \cdot \frac{r_{12} \cdot r_{12} \times p}{r_{12}^2} + \frac{2}{H} \left[\frac{4\pi \mathfrak{P}}{n^2 - 1} - \mathfrak{L}_1 \cdot P \cos \vartheta - \mathfrak{L}_2 \cdot P \sin \vartheta \right] \quad (16)$$

geschrieben werden.

Zur Auflösung dieser Gleichung muß zunächst $r_{12} \times p$ aufgefunden werden. Durch skalare Multiplikation mit r_{12} bekommen wir aus (16):

$$(1 - 2\xi) r_{12} \times p = \frac{2}{H} \left\{ \frac{4\pi r_{12} \times \mathfrak{P}}{n^2 - 1} - r_{12} \times \mathfrak{L}_2 \cdot P \sin \vartheta \right\}.$$

Ist ψ ein Azimutalwinkel, wie es die nebenstehende sphärische Fig. 1 zur Veranschaulichung bringt, so ist nach dem Seitenkosinussatz:

$$\begin{aligned} r_{12} \times \mathfrak{P} &= r_{12} P \sin \vartheta \cos \psi; \\ r_{12} \times \mathfrak{L}_2 &= r_{12} L_2 \cos \psi. \end{aligned}$$

Aus (16) folgt sodann

$$p = \frac{2}{(1 + \xi) H} \left\{ \frac{3\xi}{1 - 2\xi} P \sin \vartheta \cos \psi \left[\frac{4\pi}{n^2 - 1} - L_2 \right] \frac{r_{12}}{r_{12}} + \left[\frac{4\pi \mathfrak{P}}{n^2 - 1} - \mathfrak{L}_1 \cdot P \cos \vartheta - \mathfrak{L}_2 \cdot P \sin \vartheta \right] \right\}. \quad (17)$$

Nun ist

$$P = \frac{N}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{p \times \mathfrak{P}}{P} \sin \vartheta d\vartheta d\psi.$$

Folglich nach (17):

$$P = \frac{2N}{(1 + \xi) H} \left\{ \frac{\xi}{1 - 2\xi} \left[\frac{4\pi}{n^2 - 1} - L_2 \right] P + \left[\frac{4\pi}{n^2 - 1} - \frac{L_1 + 2L_2}{3} \right] P \right\}.$$

Unter der abkürzenden Bezeichnung

$$L = \frac{4\pi}{3} + L_2$$

also zum Schluß:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{N} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{2}{H} \cdot \frac{1 - \xi}{(1 - \xi - 2\xi^2) + \frac{2\xi NL}{H}}. \quad (18)$$

Bei der Ableitung der letzten Gleichung ist die aus (13) und (14) entspringende Beziehung

$$L_1 + 2L_2 = -4\pi$$

berücksichtigt worden.

In dem folgenden Paragraphen werde ich die Aussagen der Formel (18) betreffs der Dispersion des Lichtes in einem einfachen Falle besprechen. Sodann soll die Druck- und Temperaturabhängigkeit von n bzw. ϵ erörtert werden.

Fig. 1.

§ 5. Die Dispersion des Lichtes in Gasen. In bezug auf die Dispersion des Lichtes ist unsere Theorie insofern eine phänomenologische, als die unbestimmt gebliebene Funktion $H(\omega)$ in erster Linie für die Dispersion maßgebend ist. Daß die Theorie nichtsdestoweniger

auch in dieser Hinsicht interessante Einblicke in den physikalischen Vorgang gewährt, habe ich am angeführten Orte¹⁾ darzulegen versucht.

Wenn N klein ist (Gase unter nicht allzu großem Druck), vereinfacht sich die Gleichung (18) auf

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{N} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{2}{H} \cdot \frac{1 - \xi}{1 - \xi - 2\xi^2}, \quad (19)$$

welche ersichtlich das Lorentz-Lorenzsche Gesetz als Grenzfall ($\xi = 0$) enthält.

Unter der an die klassische Elektronentheorie anknüpfenden Annahme, daß

$$H(\omega) = \frac{\mu}{e^2} (\omega_0^2 - \omega^2); \quad \frac{e}{\mu} = 1,76 \cdot 10^7 \text{ (el.-magn.)},$$

stellt diese Gleichung eine Dispersionsformel dar, welche zwei verfügbare Konstanten ω_0 und r_{12} — die Eigenfrequenz und die Entfernung — enthält, und die demgemäß wenigstens prinzipiell eine Möglichkeit eröffnet, innermolekulare Entfernungen aus Dispersions-

¹⁾ R. Lundblad, l. c., S. 80 und 191; vgl. die angeführten Arbeiten von Silberstein.

messungen zu ermitteln. Sie ist indessen von ganz anderer Bauart als die für gewöhnlich benutzte Lorentz-Drudesche Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{N} = \frac{C \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (20)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Wasserstoffmolekel zwei und nur zwei Elektronen trägt, die an ihre Gleichgewichtslagen alle beide in derselben Art quasielastisch gebunden sind, wäre die Anwendung von (19) auf Wasserstoff gestattet. Aus den Messungen von Koch¹⁾ ergeben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate die an sich sehr plausiblen Werte

$$\begin{aligned} \omega_0^2 &= 8,208\,92 \cdot 10^{32}; & r^{-3} &= 9,3994 \cdot 10^{23}; \\ \lambda_0 &= 6,58 \cdot 10^{-6}; & r &= 1,021 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Es erhellt aus diesen Zahlen, daß die Ergebnisse unserer Formel betreffs der innermolekularen Entfernungen sich mit den gastheoretisch zu erwartenden Werten in bester Übereinstimmung befinden.

Die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Brechungsindizes sind ferner nach (19) erheblich kleiner als nach (20), welche doch die gleiche Anzahl empirisch zu bestimmender Konstanten (C und λ_0) besitzt.

Die Messungen über die Dispersion bestätigen also die im obigen benutzte Auffassung über die Wechselwirkung der schwingenden Elektronen.

§ 6. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit. Wir betrachten zuerst Gase (N klein). Der Brechungsindex ist alsdann durch (19) gegeben, und die Dielektrizitätskonstante ergibt sich aus derselben Formel, wenn man darin $\omega = 0$ setzt. Wenn wir der Kürze halber schreiben

$$Q(\omega) = \frac{1 - \xi(\omega)}{1 - \xi(\omega) - 2\xi^2(\omega)}, \quad (21)$$

so ist:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{N} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{2}{H(\omega)} \cdot Q(\omega); \quad (22)$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{N} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{2}{H(0)} \cdot Q(0). \quad (23)$$

Die Gleichungen (22) und (23) weichen ersichtlich von den klassischen Formeln nur durch den Faktor Q ab. Dabei kommen die Werte

$$0 < \xi < \frac{1}{2} \quad (24)$$

allein in Betracht, denn für $\xi = \frac{1}{2}$ wird das System instabil, weil dann die elektrostatischen Kräfte zwischen den Dipolen unter Um-

¹⁾ J. Koch, Ark. för Mat., Astr. och Fys. 8, Nr. 20, 1912.

ständen der quasielastischen Kraft gleich werden. Für das Intervall (24) ist der Faktor Q stets größer als 1. Die folgende Tabelle, welche seine Abhängigkeit von der Entfernung r_{12} in einem speziellen Falle ($\omega_0^2 = 8,2 \cdot 10^{32}$) erkennen läßt, zeigt gerade bereits auf den ersten

ξ	$r_{12} \cdot 10^8$	$Q(0)$
0,00	∞	1,000
0,05	1,83	1,005
0,10	1,45	1,023
0,20	1,15	1,111
0,30	1,01	1,346
0,40	0,916	2,143
0,45	0,881	3,793

Blick, wie die Berücksichtigung der elektrostatischen Resonatorenkoppelung unerläßlich ist.

Die Dielektrizitätskonstante ist also eine Funktion der innermolekularen Abstände. Nur wenn das Molekül vollkommen starr ist, kann der Clausius-Mossottische Ausdruck konstant sein. Vergrößern sich hingegen die Entfernungen der Verschiebungselektronen, wenn die Drehgeschwindigkeit der Moleküle durch Wärmezufuhr erhöht wird, so muß jener Ausdruck mit wachsender

Temperatur abnehmen. Man erkennt unmittelbar, daß zur Erklärung der Jonassen Ergebnisse nur eine geringfügige Vergrößerung der bezüglichen innermolekularen Entfernungen notwendig ist.

Ähnliche Aussagen gelten auch für die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex der Gase.

Wenden wir uns jetzt den Flüssigkeiten zu. Der Brechungsindex berechnet sich alsdann gemäß der ungekürzten Gleichung (18) und eine analoge Gleichung ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante. Die Eigenschaften der Wirkungsfläche sind

Fig. 2.

durch die Größe L zum Ausdruck gebracht worden. Zur besseren Übersicht ist L in seiner Abhängigkeit vom Achsenverhältnis a/b der Wirkungsfläche in Fig. 2 dargestellt. L ist für eine sphärische Wirkungsfläche gleich 0 und steigt sodann mit wachsender Exzentrizität bis

zum Grenzwert $\frac{4\pi}{3}$. Da das Glied $\frac{2NL}{H}$, demnach bei mäßigen Exzentrizitäten eine Größe von der Ordnung $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ ist, erkennt man sofort, daß dieses Glied, welches für Gase nur unerhebliche Beträge annimmt, hier gerade von der in Betracht zu ziehenden Größenordnung ist.

Es ist ferner gemäß (18) einleuchtend, daß Druckerhöhung eine Abnahme der Ausdrücke (1) und (2) bewirken muß, ganz wie es die Beobachtungen dargelegt haben. Nach den herkömmlichen Theorien, und ebenso nach der Theorie Debyes, könnte man durch Druckerhöhung den Ausdrücken $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ und $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ beliebig große Werte verschaffen. Im Gegenteil müssen sie nach (18) mit ins Unendliche wachsendem Druck einem endlichen Grenzwert zustreben.

Bei Temperaturerhöhung ändert sich im allgemeinen nicht nur N , sondern auch ξ und L . Dadurch entsteht je nach den Umständen ein positiver oder ein negativer Temperaturkoeffizient.

§ 7. Die Formeln von Wiener und Klein. Durch Umformung der Gleichung (18) folgt

$$\frac{n^2-1}{n^2+u} \frac{1}{N} = \frac{\frac{4\pi}{3}(1-\xi) - L\xi}{1-\xi-2\xi^2} \cdot \frac{2}{H}, \quad (25)$$

worin

$$u = \frac{2 + \frac{3L}{4\pi} \frac{\xi}{1-\xi}}{1 - \frac{3L}{4\pi} \frac{\xi}{1-\xi}} \cdot \frac{u+1}{u-2} = \frac{4\pi}{3L} \cdot \frac{1-\xi}{\xi}. \quad (26)$$

Die Zahl u ist ersichtlich immer > 2 .

In seiner vorher angeführten Arbeit hat Wiener¹⁾ die Formel

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+u} \frac{1}{N} = \text{const}$$

abgeleitet. u ist die Wienersche Formzahl. Aus mehreren Zahlenzusammenstellungen in seiner Arbeit geht hervor, daß u wirklich größer als 2 herauskommt. Trotz des verschiedenen Ausgangspunktes konvergieren also die Wienersche Theorie und die im obigen entwickelten gegen ähnliche Schlußformeln.

Wenn man andererseits setzt

$$S = \frac{N'}{M} \cdot \frac{4\pi(1-\xi)}{1-\xi-2\xi^2} \cdot \frac{2}{H}, \quad b = \frac{N'}{M} \cdot \frac{\frac{4\pi}{3}(1-\xi) - L\xi}{1-\xi-2\xi^2} \cdot \frac{2}{H},$$

¹⁾ O. Wiener, l. c.; auch Leipz. Ber. 62, 256, 1910.

worin M das Molekulargewicht und N' die Zahl der Moleküle pro Mol ist, so kann (18) auch auf die Form

$$(n^2 - 1)(v - b) = S \quad \text{bzw.} \quad (\varepsilon - 1)(v - b) = S$$

gebracht werden. v ist das spezifische Volumen. Die letzte Formel ist von Klein¹⁾ empirisch aufgefunden worden. Nur legt dieser Forscher des weiteren die Temperaturabhängigkeit von b und S folgendermaßen fest:

$$b = \text{const}; \quad S = \frac{A}{T}; \quad A = \text{const.}$$

§ 8. Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex von Flüssigkeitsgemischen. Es sei eine Mischung aus k Flüssigkeiten gegeben. Die Zahl der Moleküle i -ter Gattung sei N_i pro cm^3 . Dann ist

$$P = \sum_{i=1}^k \frac{N_i}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{p_i \times \mathfrak{P}}{P} \sin \vartheta d\vartheta d\psi,$$

und der Brechungsindex kann in der nämlichen Art wie in § 4 ermittelt werden. Man findet

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\sum_{i=1}^k \frac{2 N_i (1 - \xi_i)}{H_i (1 - \xi_i - 2 \xi_i^2)}}{1 + \sum_{i=1}^k \frac{2 \xi_i N_i L_i}{H_i (1 - \xi_i - 2 \xi_i^2)}}. \quad (27)$$

Vorausgesetzt, daß L_i in der Mischung den gleichen Betrag wie in der reinen Flüssigkeit i besitzt, kann (27) durch lauter meßbare Größen ausgedrückt werden. Wir setzen zur Abkürzung

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\varrho}$$

und verstehen unter $p_1, p_2 \dots$ die Gewichtsteile der Komponenten. Die auf die Mischung bezüglichen Größen seien ferner durch den Index m ausgezeichnet, die auf die ungemischten Komponenten bezüglichen Größen durch f oder g , je nachdem sie an der Substanz in flüssigem oder gasförmigem Zustande gemessen werden sollen. Die Gleichung (27) kann alsdann, wie man ohne Schwierigkeit findet, folgenderweise geschrieben werden:

$$R_m = \frac{\sum_{i=1}^k p_i R_{ig}}{1 + \varrho_m \sum_{i=1}^k p_i \frac{R_{ig} - R_{if}}{\varrho_{if} R_{if}}}. \quad (28)$$

¹⁾ O. Klein, Medd. Vet. Akad. Nobelinst. 3, Nr. 24, 1918.

Da R_g und R_f im allgemeinen nicht bei der gleichen Temperatur gemessen worden sind, kann diese Formel nicht genau geprüft werden. Sie scheint zwar besser als die Lorentzsche Mischungsformel zu stimmen, gewährt aber doch keine befriedigende Darstellung der Beobachtungen. Dies kann gleichwohl nicht wundernehmen, denn die Annahme der Konstanz der Größe L_i besagt, daß die zwischen zwei verschiedenartigen Molekülen A und B tätigen Kräfte qualitativ und quantitativ den zwischen zwei Molekülen A oder zwei Molekülen B vorhandenen Kräften gleich wären, was natürlicherweise im allgemeinen nicht erfüllt ist.

Für kleine Dichten (Gase) geht (28) in die Lorentzsche Mischungsformel über.

§ 9. Gültigkeitsbereich und Entwicklungsmöglichkeiten der Theorie. Um die physikalischen Vorstellungen nicht durch eine allzu weitläufige Mathematik zu verschleiern, habe ich im obigen ein stark schematisiertes Molekülmodell den Ausführungen zugrunde gelegt. Um eine möglichst umfassende Theorie zu erhalten, müßten die folgenden Verallgemeinerungen durchgeführt werden.

1. Aus theoretischen Gründen ist zu erwarten, daß die Debyeschen Dipole bei mehreren Molekülarten vorhanden sein sollen. Ihr Einfluß besteht erstens darin, daß sie sich im Felde teilweise einstellen und so ein Debyeglied [vgl. Gl. (3)] herbeiführen, zweitens darin, daß sie infolge ihres elektrostatischen Feldes die Wirkungsfläche mitbestimmen. Wahrscheinlich sind auch andere Kräfte als die elektrostatischen zwischen den Molekülen wirksam. Die explizite Berücksichtigung der Debyeschen Kraftfelder allein für sich scheint mir deshalb gegenwärtig zwecklos. Implizite sind sie bereits durch die Einführung der Wirkungsfläche berücksichtigt.

2. Die Formeln sind absichtlich auf den verhältnismäßig einfachen Fall dielektronischer Substanzen beschränkt worden. Ich habe indessen die Rechnungen auch für Stoffe mit drei Resonatoren durchgeführt, ohne jedoch irgendwie erhebliche Abänderungen zu erhalten. Die formale Durchführung der Rechnungen bleibt auch für eine beliebige Anzahl der Resonatoren möglich¹⁾, obgleich die mathematische Arbeit mit steigender Resonatorenzahl sehr schnell anwächst.

3. Wie erwähnt, ist die Gleichung (7) nur eine erste Annäherung. Die Gültigkeitsbedingungen dieser Formel habe ich in meiner vorher angeführten Arbeit²⁾ erörtert. (Alle Volumelemente außerhalb der

¹⁾ M. Born, Ann. d. Phys. 55, 177, 1918; A. Landé, ebenda 56, 225, 1918.

²⁾ B. Lundblad, l. c., S. 88—91.

Wirkungsfläche des betrachteten Moleküls sollen ebenso oft von Fremdmolekülen besetzt werden usw.) Selbst wenn diese Bedingungen nicht befriedigt sind, kann man gleichwohl manchmal die Gleichungen formal auf die Gestalt (7) bringen. Während die Annahmen über die Wechselwirkung der Resonatoren desselben Moleküls für die Theorie fundamental sind, könnte der Ansatz über die Wechselwirkung zwischen den Resonatoren und dem umgebenden Medium demgemäß durch mehrere andersartige ersetzt werden; nur muß die erregende Kraft von der Orientierung des Moleküls abhängig sein. Es sei ferner bemerkt, daß bei der exakten Behandlung des allgemeinsten Falles auch Glieder mit höheren Potenzen in N erscheinen¹⁾. Die Beobachtungen von Phillips deuten vielleicht das Vorhandensein derartiger Glieder an. Zur Ergänzung dieser noch ganz vereinzelter Beobachtungsreihe wären weitere experimentelle Untersuchungen sehr erwünscht. Erst wenn solche vorliegen, ist es wohl an der Zeit, in ausführlicherer Weise auf die obige Theorie zurückzukommen.

§ 10. Zusammenfassung. In dem vorliegenden Aufsatz wurde das Verhalten isotroper Flüssigkeiten und Gase im elektrostatischen und optischen Felde untersucht unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen im selben Molekül und der Wechselwirkung zwischen diesen Elektronen und den Elektronen der umgebenden Moleküle. Es stellte sich dabei heraus, daß die Gestalt der molekularen Wirkungsfläche von besonderer Bedeutung ist. Die Durchrechnung führte zu einer Formel, welche die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindex darzustellen vermag. Diese Formel ermöglicht auch, wenigstens in einzelnen Fällen, die Ermittlung innermolekularer Entfernungen durch Dispersionsmessungen. Auf Wasserstoff angewandt, ergab sie für den Abstand zwischen den Dispersionselektronen den Wert $r = 1,021 \cdot 10^{-8}$ in guter Übereinstimmung mit den gastheoretischen Ergebnissen.

Uppsala, Mai 1921.

¹⁾ R. Lundblad, l. c., S. 159—168.