

Quantentheorie und Molekelbildung.

Von **M. Born** und **J. Franck** in Göttingen.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

Es wird gezeigt, daß die Quantenmechanik bei Additionsreaktionen Dreierstöße verlangt. Bei Austauschreaktionen und bei Adsorptionsprozessen sind Dreierstöße nicht nötig. Hierdurch werden katalytische Wirkungen (besonders von Oberflächen) verständlich. Die Existenz und die Lebensdauer von nicht voll gequantelten Molekeln (Quasimolekeln) wird aus theoretischen Überlegungen erschlossen und mit Beispielen belegt. Der Begriff der chemischen Affinität wird durch ein quantentheoretisches Stabilitätskriterium präzisiert.

1. Einleitung. Wir haben kürzlich¹⁾ einige Betrachtungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei chemischen Prozessen in Gasen vom Standpunkt der Quantentheorie angestellt. Im folgenden wollen wir diese Anschauungen präzisieren und ergänzen.

In der genannten Arbeit haben wir den Fall betrachtet, daß zwei Atome²⁾ A und B sich zu einer Molekel AB unter Freiwerden von Energie vereinigen. Wir haben darauf hingewiesen, daß das Gebilde AB diese frei werdende Energie sehr wohl auch dann aufnehmen kann, wenn sie die Dissoziationswärme wesentlich übersteigt. Trotzdem kann dieses Gebilde AB nicht eine eigentliche Molekel werden, wenn nicht innerhalb einer mit der Reaktionsdauer vergleichbaren Zeit durch ein drittes, an der Reaktion unbeteiligtes Teilchen ein gewisser Bruchteil der Energie abgeführt wird³⁾; denn die Atome A , B haben vor ihrer Vereinigung eine beliebige Energie relativ zu ihrem Schwerpunkt, die fertige Molekel aber kann nur einen der diskreten Energiewerte haben, die den stationären Quantenzuständen entsprechen. Wir werden im folgenden diese Vorstellung durch Eingehen auf den Vorgang des Zusammenstoßes zu begründen und vor allem den Begriff der Reaktionsdauer genauer zu definieren suchen. Vorher aber wollen wir einige Bemerkungen vorausschicken, die den Gültigkeitsbereich unserer Betrachtungen abgrenzen; dabei ergeben sich sogleich einige wichtige Folgerungen für das Verständnis der chemischen Kinetik, insbesondere gewisser Katalysen.

¹⁾ M. Born und J. Franck erscheint demnächst in den *Ann. d. Phys.*

²⁾ Wir sprechen der Einfachheit halber von Atomen, es können aber auch Molekeln sein.

³⁾ Von dem Falle der Energieabgabe durch Ausstrahlung, der im allgemeinen relativ selten ist, wird dabei abgesehen.

2. Bildungs- und Austauschreaktionen. Die erste Bemerkung, die wir zu machen haben, bezieht sich darauf, daß solche „Dreierstöße“ natürlich nur bei reinen „Additionsreaktionen“ nötig sind, d. h. bei Reaktionen¹⁾, wo aus zwei Teilchen eine einzige Molekel gebildet wird. Denn nur in diesem Falle sind alle Bewegungen (Rotationen, Schwingungen) des Gebildes relativ zum Schwerpunkt gequantelt. Besteht das Reaktionsprodukt aus zwei oder mehr sich trennenden Molekeln, so steht wieder der kontinuierliche Energievorrat der relativen Translationsbewegung zur Verfügung, unser Schluß wird also hinfällig. Bei solchen „Austauschreaktionen“, deren einfachster Typus $AB + C = AC + B$ ist, kann also eine wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen. Es ist wichtig, darauf zu achten, wenn man z. B. die zur Erklärung der photochemischen Chlorwasserstoffbildung von Nernst vorgeschlagene Kettenreaktion betrachtet, in der als Hauptbestandteil Reaktionen von der Form $H + Cl_2 = HCl + Cl$ enthalten sind. Auch der von Dixon und Baker²⁾, neuerdings von Coehn³⁾ und seinen Mitarbeitern näher studierte katalytische Einfluß von Wasserdampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit einiger Gasreaktionen scheint uns (zum mindesten in einigen Fällen) durch einen Übergang von Bindungsreaktionen zu Austauschreaktionen erklärbar. Allerdings kommt zur Erklärung der katalytischen Wirkung, die durch Einschalten von Austauschreaktionen erreicht werden kann, nach Herzfeld⁴⁾ neben dem hier erörterten Umstand noch der in Betracht, daß die Reaktionsenergie dabei in Teile zerlegt wird, die von der Wärmebewegung häufiger geliefert werden können als der ursprüngliche Energiewert.

3. Adsorption und Oberflächenkatalyse. Ein weiterer Fall, wo auch bei reinen Bindungsreaktionen Dreierstöße nicht notwendig sind, ist der, wo mindestens einer der beiden Reaktionsteilnehmer eine sehr große Molekel ist. Quantenzustände sind nämlich niemals absolut scharf definiert, die Energiestufen haben eine gewisse Breite, die sich optisch

1) Als ein schönes Beispiel kann die Vereinigung von H-Atomen zu H_2 -Molekülen gelten, die von R. W. Wood, *Phil. Mag.* (6) **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922; *Proc. Roy. Soc. (A)* **97**, 455, 1921; **100**, 1, 1922 und neuerdings besonders weitgehend von K. F. Bonhoeffer, *ZS. f. phys. Chem.* **113**, 199, 1924, studiert worden ist.

2) Dixon, *Trans. Roy. Soc.* **175**, 617, 1884; *Journ. Chem. Soc.* **49**, 94, 384, 1886; Baker, *Journ. Chem. Soc.* **81**, 1279, 1894.

3) A. Coehn u. H. Tramm, *Ber. d. D. chem. Ges.* **56**, 458, 1923; A. Coehn und G. Jung, *ZS. f. phys. Chem.* **110**, 705, 1924.

4) K. F. Herzfeld, *ZS. f. phys. Chem.* **89**, 161, 1921.

in der Breite der Spektrallinien (wenn man vom Dopplereffekt absieht) offenbart. Bei sehr großen Molekeln werden sich nun die Energiestufen der Rotationsbewegungen (und auch Schwingungsbewegungen) so nahe kommen, daß sich die zugehörigen Streifen überlappen; dann hört die scharfe Quantelung der Rotation (und event. Schwingung) überhaupt auf, es liegt also ein kontinuierliches Energiereservoir vor, und daraus folgt, daß die Reaktion auch ohne Dreierstoß vor sich gehen kann. Wir werden sogleich von einem anderen Gesichtspunkt auf dieses Aufhören der Quantelung unter gewissen Bedingungen eingehen und wollen hier nur folgendes als Beleg unserer Anschauungen anführen: Als Grenzfall einer immer größer werdenden Molekel kommt man schließlich zu einem endlichen festen Körper. Die Reaktion einer Gasmolekel mit einem solchen ist der Prozeß der Kondensation (bei gleicher chemischer Zusammensetzung) bzw. der Adsorption (bei verschiedener Zusammensetzung). Hier ist ohne weiteres klar, daß die Einfangung der Molekel durch die Oberfläche des festen Körpers nicht an einen Dreierstoß geknüpft ist; von dem direkt getroffenen Atom der Oberfläche fließt die Energie als Wärme (elastische Welle) in beliebig kleinen Beträgen ab. Denn nach obigem ist die Energie der langsamen Frequenzen in den Wärmeschwingungen nicht mehr auf quantenmäßig ausgezeichnete Zustände verteilt. Man versteht nun auch ohne weiteres die katalytische Wirkung adsorbierender Oberflächen auf Gasreaktionen, soweit sie nicht spezifisch ist. Sie beruht darauf, daß die seltenen Dreierstöße hier nicht mehr notwendig sind. Ein Teilchen *A* wird absorbiert, dann wird es von einem Teilchen *B* getroffen, das Reaktionsprodukt trennt sich von dem festen Körper. Dieser ersetzt das dritte Teilchen des Dreierstoßes.

Wir wenden uns nun zu einer genauen Betrachtung der Vorgänge beim Zusammenstoß zweier reaktionsfähiger Atome, und zwar zunächst vom Standpunkt der klassischen Theorie, wie sie in den Grundzügen von Boltzmann entworfen worden ist, sodann vom Standpunkt der Quantentheorie.

4. Molekelbildung nach der klassischen Mechanik. Um die Vereinigung zweier Atome *A* und *B* zu einer Molekel vom Standpunkt der klassischen Mechanik zu verstehen, wird man Anziehungskräfte zwischen den Atomen anzunehmen haben. Die einfachste Annahme ist die, daß die potentielle Energie *U* dieser Kräfte nur von der Entfernung *r* der Atome (Kerne) abhängt. Damit eine stabile Verbindung *AB* möglich ist, muß der Verlauf von *U(r)* etwa der sein, der durch die Fig. 1 dargestellt wird. Dabei ist die Energiekonstante so normiert,

daß die in unendlicher Entfernung voneinander ruhenden Atome die Energie Null haben sollen. Die potentielle Energie fällt bei Annäherung der Atome erst langsam, dann schneller, erreicht ein (negatives) Minimum bei $r = r_0$ und steigt dann sehr schnell zu großen Werten an, wodurch

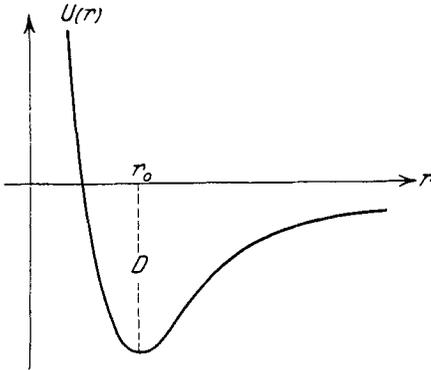


Fig. 1.

die Undurchdringlichkeit der Atome zum Ausdruck gebracht wird. Die Ordinate im Minimum (Gleichgewicht) ist der negative Wert der Dissoziationswärme beim absoluten Nullpunkt: $D = -U(r_0)$. Außer diesem qualitativen Verlauf läßt sich noch eine Aussage über das Verhalten der Funktion $U(r)$ für große r machen. Sind die Atome A, B geladen (Ionen), so gilt für

große r die asymptotische Gleichung $U(r) \rightarrow -\frac{e^2}{r}$. Bei neutralen Atomen aber macht man gewöhnlich die Annahme, daß für große r $U(r) \rightarrow -\frac{a_m}{r^m}$, wo m größer (sogar wesentlich größer) als 2 und $a_m > 0$ ist. Die Energiegleichung der Bewegung der beiden Atome unter dem durch $U(r)$ beschriebenen Kraftgesetz lautet:

$$W = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2\mu r^2} + U(r).$$

Dabei ist P der Drehimpuls, p_r der zu r kanonisch konjugierte Impuls und μ durch die Massen m_1, m_2 der beiden Atome so definiert:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Man kann daher immer das eine Atom A als ruhend betrachten, wenn man dem andern B die fiktive Masse μ erteilt. Um einen bestimmten Zusammenstoß zu beschreiben, muß man den Anfangszustand (bei unendlich getrennten Atomen) durch folgende Angaben festlegen:

Durch die Verbindungslinie $A \rightarrow B$ und die Geschwindigkeit von B im Unendlichen ist eine Ebene E bestimmt, die wir die „Stoßebene“ nennen wollen. Ein Zusammenstoß findet statt, wenn die Geschwindig-

keit von B im Unendlichen v_∞ eine Komponente längs der Geraden $A \rightarrow B$ hat, die nach A hin weist. Dann ist die Bewegungsenergie

$$W = \frac{\mu}{2} v_\infty^2.$$

Die Bewegung von B im Unendlichen verläuft längs einer Geraden, der „Stoßgeraden“, die eine Asymptote der Bahnkurve ist; der Abstand des Punktes A von der Stoßgeraden sei a . Dann ist das Impulsmoment

$$P = \mu a v_\infty.$$

Die Größen W und P sind also durch die Anfangsbedingungen vorgegeben.

Mithin ist auch für einen bestimmten Stoß

$$V(r) = \frac{P^2}{2\mu r^2} + U(r)$$

eine gegebene Funktion von r .

Der Verlauf dieser Funktion für verschiedene Werte von P wird für neutrale Atome in Fig. 2, für Ionen in Fig. 3 dargestellt.

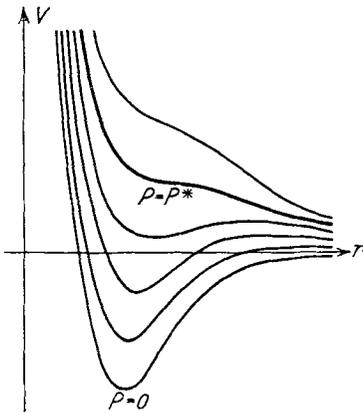


Fig. 2. Neutrale Atome.

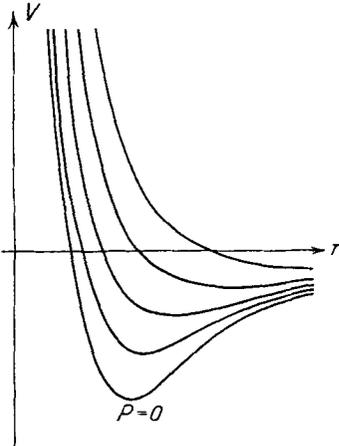


Fig. 3. Ionen.

Bei neutralen Atomen ($U(r) \rightarrow -\frac{a_m}{r_m}$) überwiegt bei großen r -Werten das positive Glied $\frac{P^2}{2\mu r^2}$ über den negativen Abfall von $U(r)$; die Kurven beginnen also bei abnehmendem r immer mit einem Anstieg. Bei kleinen P -Werten kommt man zu einem Maximum mit folgendem Minimum; mit wachsendem P rücken diese beiden Extreme immer näher aneinander, bis

sie bei $P = P^*$ zu einem Wendepunkt mit horizontaler Tangente verschmelzen¹⁾. Für $P > P^*$ steigt die V -Kurve monoton mit abnehmendem r . Das ganze Bild erinnert sehr an das Zustandsdiagramm der van der Waalsschen Gleichung, wobei die Kurve $P = P^*$ der kritischen Isotherme entspricht; wir wollen diesem Sprachgebrauch folgen und P^* das „kritische Drehmoment“ nennen; auch von kritischer V -Kurve, kritischem Punkte usw. sprechen.

Bei Ionen ($U(r) \rightarrow -\frac{e^2}{r}$) überwiegt bei großen r -Werten stets die Coulombsche Anziehung, alle Kurven fallen also mit abnehmendem r ab; erreichen ein Minimum und steigen dann rasch an.

Die Energiegleichung schreibt sich nun so:

$$W = \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r).$$

Damit ein radialer Impuls p_r existiert, muß

$$W - V(r) > 0$$

sein. Zieht man also in unserem Diagramm eine Parallele zur r -Achse im Abstand W , so entspricht einer möglichen Bewegung der Atome jedes solche Stück der r -Achse, bei dem die V -Kurve unterhalb der W -Geraden bleibt. Bei neutralen Atomen hat man demnach folgende Fälle zu unterscheiden:

1. $P < P^*$, $W < V_{\max}$: 3 Schnittpunkte, die ein endliches und ein unendliches Stück der r -Achse abgrenzen. Es gibt also zwei Bahnen gleicher Energie und gleichen Impulsmoments, eine „planetenartige“ (Libration von r) und eine „kometenartige“ (vom Unendlichen zu einem Perihel, wieder ins Unendliche) (Fig. 4a).

¹⁾ In der eingangs zitierten Arbeit haben wir (in einer längeren Fußnote) den Maximalwert der Energie berechnet, der in der Molekel nach der klassischen Theorie aufgehäuft werden kann; es ist das der Ordinatenabstand des kritischen Punktes P^* vom Gleichgewichtspunkt $E = W^* + D$. Für das Kraftgesetz:

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

fanden wir $E = D \frac{m}{2}$; doch beruht dieses Resultat auf einem in der letzten Zeile begangenen Rechenfehler. Der richtige Wert lautet:

$$E = D \left[1 + \frac{n-2}{2} \left(\frac{m-2}{n-2} \right)^{\frac{n}{n-m}} \right]$$

und geht nur im Grenzfalle $\frac{m}{n} \ll 1$ in den Wert $D \frac{m}{2}$ über.

2. $P < P^*$, $W > V_{\max}$: 1 Schnittpunkt. Eine „kometenartige“ Bahn (Fig. 4b).

3. $P > P^*$: 1 Schnittpunkt. Eine „kometenartige“ Bahn (Fig. 4c).

Bedenkt man nun, daß im Anfang die Atome unendlich weit voneinander entfernt sind, so folgt, daß ihre Bahn stets „kometenartig“ ist.

Molekelbildung, d. h. planetenartige Bewegung, kann also nach der klassischen Mechanik niemals von selbst eintreten, sondern nur durch Strahlung oder Dreierstoß. Dabei brauchte im Falle 1. durch diesen Eingriff in Summa keine Energie abgeführt, sondern nur die Bahnform verändert zu werden; im Falle 2. wäre Energieabfuhr zur Molekelbildung nötig, im Falle 3. muß der Drehimpuls geändert werden.

Bei Ionen hat man immer eine „kometenartige“ Bahn (Fig. 5). Hier ist also zur Bildung einer Molekel stets Abfuhr von Energie nötig.

5. Energieverhältnisse nach der Quantentheorie. Die Quantentheorie der Molekelbildung kann trotz der Verschiedenheit ihrer Grundlagen einige Züge der klassischen Theorie beibehalten.

So gibt es auch in der Quantentheorie für jedes System von Atomen eine Funktion $U(r)$, die die Rolle der potentiellen Energie spielt. Tatsächlich ist es die Gesamtenergie des Systems bei festgehaltenen Kernen, gemittelt über die Elektronenbewegung; diese hängt von den Quantenzahlen $n_1, n_2 \dots$ der Elektronenbahnen und von dem Kernabstand r ab. Diese Art der Energieberechnung ist erlaubt, weil die Elektronenbewegungen im allgemeinen sehr schnell sind im Vergleich zu den Kern-

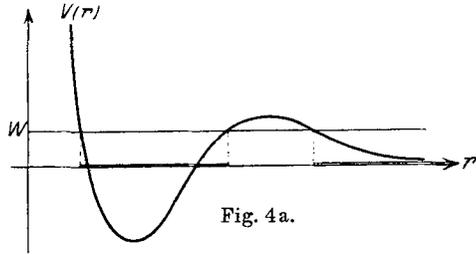


Fig. 4a.

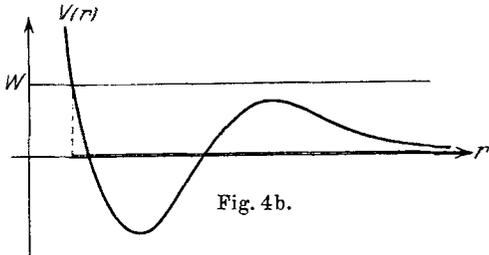


Fig. 4b.

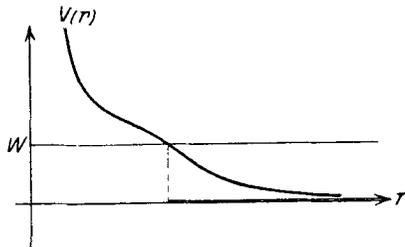


Fig. 4c.

bewegungen: ein Ausnahmefall hiervon wird uns nachher besonders beschäftigen.

Solange sich also der Quantenzustand der Elektronenbewegung nicht ändert, hat man für die Kernbewegung wieder eine Energiegleichung der Form

$$W = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2\mu r^2} + U(r).$$

In vielen Fällen kann man aber mit Sicherheit behaupten, daß während der Wechselwirkung der Atome ein Quantensprung der Elektronen stattfindet, oder daß wenigstens eine Wahrscheinlichkeit für einen solchen Sprung besteht. Am klarsten sieht man das an dem extremen Falle der Entstehung streng polarer Verbindungen aus den neutralen Atomen, z. B.

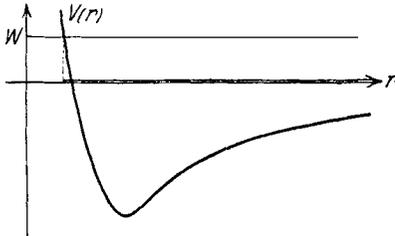


Fig. 5.

bei der Bildung von NaCl aus den Atomen Na und Cl. Dieser Vorgang wird so ablaufen: Ein Na-Atom und ein Cl-Atom werden sich einander nähern, ohne sich wesentlich zu beeinflussen, bis sie einander so nahe gekommen sind, daß das Aphel der Bahn des Na-Leuchtelektrons mit der

äußeren Elektronenschale des Cl-Atoms „zusammenstößt“. In diesem Augenblick wird das Elektron vom Na-Atom zum Cl-Atom herüberspringen können, ein Prozeß, der wie alle Elektronenbewegungen äußerst rasch ist im Vergleich zur Kernbewegung, dessen Dauer also vernachlässigt werden kann. Von jetzt an stehen sich ein Na⁺-Ion und ein Cl⁻-Ion mit einer gewaltigen Coulombschen Anziehung gegenüber: sie stürzen also aufeinander zu, bis die Abstoßungskräfte der äußeren Schalen der Ionen ins Spiel treten, dann kehren sie um und fahren wieder auseinander. Wenn die Energie ausreicht, so können sich dabei die Ionen wieder vollständig trennen.

Jedenfalls hat man zwei verschiedene Zustände mit zwei verschiedenen Funktionen $U(r)$, die durch einen Quantensprung ineinander übergehen können. Den einen Zustand, der aus neutralen Atomen besteht, nennen wir den „Atomzustand“ (Index a); den anderen Zustand, der in unserem Beispiel aus den Ionen besteht, nennen wir den „Molekelzustand“ (Index m), da ja das Ionenpaar in jedem Augenblick als angeregte Molekel aufgefaßt werden kann.

Wir glauben, daß die Existenz dieser beiden Zustände nicht auf streng polare Verbindungen beschränkt ist, sondern auch bei nichtpolaren Verbindungen vorkommt, wenn diese eine große Festigkeit besitzen. Leider kann man das weder durch Erfahrungen sicher belegen noch auf strenge theoretische Überlegungen stützen; denn wir haben keine exakt richtigen Molekelmodelle und kennen auch die wahren Quantengesetze nicht. Wir können unsere Behauptung nur plausibel machen durch den Hinweis darauf, wie sich z. B. das einfache Bohr-Debyesche Modell der H_2 -Molekel verhalten würde. Bei diesem kreisen zwei Elektronen auf den Enden eines Durchmessers in der Symmetrieebene zwischen den beiden Kernen. Führt man nun die Kerne unendlich langsam (adiabatisch) ins Unendliche bei festgehaltener Quantenzahl des Elektronenumlaufs, so wächst der Radius der Elektronenbahn bei großem Kernabstand r diesem proportional und die Energie wird Null wie r^{-1} . Das Resultat dieses Prozesses ist die Zerlegung der Molekel in die freien Kerne (H^+ -Ionen) und die freien Elektronen. Andererseits hat Nordheim¹⁾ durch Störungsrechnungen wahrscheinlich gemacht, daß durch adiabatische Annäherung zweier neutraler H-Atome eine stabile H_2 -Molekel nicht entstehen kann. Man wird also auch hier zwei verschiedene Zustände, einen Atom- und einen Molekelzustand haben, die durch einen Quantensprung ineinander übergehen können.

Wir möchten glauben, daß etwas Ähnliches immer gilt, wenn es sich um sehr feste nichtpolare Molekeln (z. B. O_2 , N_2 , Cl_2 usw.) handelt. Der Molekelzustand ist dann dadurch gekennzeichnet, daß bei adiabatischer Entfernung der Kerne das System in zwei positive Ionen und eine Anzahl Elektronen aufgelöst wird. Die Energiefunktion $U_m(r)$ verhält sich bei großen Werten von r wie r^{-1} , gerade so wie bei der Zerlegung heteropolarer Verbindungen in die Ionen.

In anderen Fällen, bei sehr lockeren Bindungen, mag vielleicht nur der Atomzustand vorhanden sein; als Beispiel hierfür wird man an die in Metaldämpfen vorkommenden Molekeln denken, deren Banden sich dicht an die Linien der Metallatome anschließen, die also nur ganz geringen Bindungskräften unterworfen sein können.

Die Energiefunktion $U_a(r)$ des Atomzustandes hat etwa den Verlauf, den wir im vorigen Abschnitt für die nichtpolaren Verbindungen geschildert haben. Bei großen Werten von r herrscht eine schwache Anziehung, die wohl mit der van der Waalsschen Kohäsion identisch ist;

¹⁾ L. Nordheim, ZS. f. Phys. 19, 69, 1923.

bei großer Annäherung der Atome tritt eine starke Abstoßung ein. Die Kurve $U_a(r)$ hat also ein flaches Minimum und verhält sich im Unendlichen wie r^{-m} mit $m > 2$.

Wir entwerfen nun ein Diagramm, in welchem wir den Verlauf von Energiekurven des Atom- und Molekelzustandes eintragen (wobei unter Umständen der letztere fehlen kann). Dabei beziehen wir die Energiewerte auf die im Unendlichen ruhenden Atome als Nullzustand ($W_a = 0$); die Energie des Molekelzustandes im Unendlichen W_m ist dann eine durch die Natur der Atome vorgeschriebene Größe (z. B. bei NaCl ist $W_m = J - E$, wo J die Ionisierungsspannung des Na-Atoms, E die Elektronenaffinität des Cl-Atoms ist; bei H_2 ist $W_m = 2J$, wo J die Ionisierungsspannung des H-Atoms ist). Ferner sind auch die Werte der Drehmomente P_a und P_m für $r = \infty$ gegeben. P_a kann auch im Grenzfall, daß die Atome im Unendlichen ruhen, von Null verschieden sein, denn der Grenzübergang $r \rightarrow \infty$, $v \rightarrow v_\infty$ kann so vorgenommen werden, daß rv endlich bleibt. P_m ist im allgemeinen von P_a verschieden; denn die freien Atome können einen (gequantelten) Drehimpuls gleicher Größenordnung haben. (Auch die Molekel kann bei ruhenden Kernen einen Drehimpuls der Elektronen haben, doch sehen wir davon vorläufig ab.) Der gesamte Drehimpuls im Atom- und Molekelzustande muß gleich sein; also ist P_m der Betrag der Vektorsumme der Atomdrehimpulse und des Vektors P_a .

Durch die Festlegung von W_a , P_a und W_m , P_m sind die beiden Kurven

$$V_a(r) = U_a(r) + \frac{P_a^2}{2\mu r^2},$$

$$V_m(r) = U_m(r) + \frac{P_m^2}{2\mu r^2}$$

eindeutig bestimmt; die Fig. 6 gibt eine Anschauung des Verlaufs.

Es gibt bei nicht zu großem P_m einen Schnittpunkt S , dessen physikalische Bedeutung darin besteht, daß dort der Atom- und der Molekelzustand bei derselben Gesamtenergie gleiche Werte von $V(r)$, also auch gleiche Werte des radialen Anteils der kinetischen Energie

$$\frac{p_r^2}{2\mu} = W - V(r)$$

haben.

Die in unserem Diagramm dargestellten Verhältnisse sind darum besonders einfach, weil der Verlauf der Funktion $V(r)$ durch die Werte von W und P im Unendlichen festgelegt ist. Das beruht auf der An-

nahme, daß sämtliche Elektronenbewegungen sehr schnell sind gegen die Bewegungen der Kerne, so daß man bei der Berechnung der Elektronenbewegung die Kerne als ruhend ansehen kann. Wir haben schon oben darauf hingewiesen, daß das nicht immer der Fall zu sein braucht. Man denke etwa an folgenden Fall: Die freien Atome A, B können gequantelte Elektronen-Drehimpulse p_A, p_B haben; legt man durch den Drehimpuls eines der Atome A und durch eine beliebige das Atom treffende Gerade G eine Ebene, so ist bekanntlich das Azimut dieser Ebene um die Gerade G eine entartete Winkelvariable w , zu der die Komponente des Drehimpulses p_φ in der Richtung G konjugiert ist.

Wenn nun die beiden Atome A, B in Wechselwirkung treten, kann es geschehen, daß eine Störungsenergie auftritt, durch die die Entartung

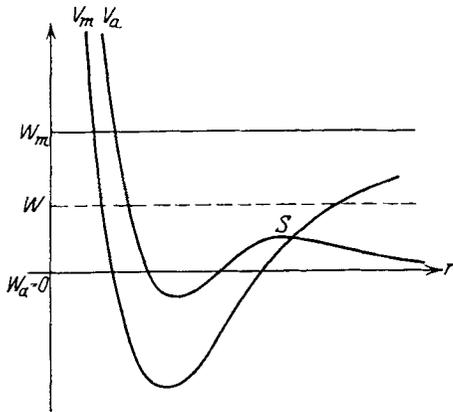


Fig. 6.

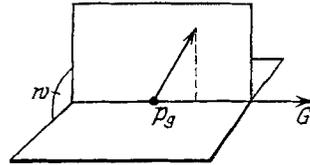


Fig. 7.

aufgehoben wird. Die Impulse p_A und p_B machen dann Präzessionen um die Verbindungslinie AB mit „säkularen“ Frequenzen. Es kann vorkommen, daß die Kopplung dabei so schwach ist, daß die Energie dieser Präzessionen nicht größer ist als die Schwingungs- oder gar die Rotationsenergie der Kerne; dann darf man natürlich bei der Berechnung der Kernbewegung nicht über diese Präzessionsenergie mitteln. Die ganze Elektronenenergie zerfällt dann in zwei Teile: einen Anteil $U(r)$ der schnellen Elektronenbewegungen, der wie bisher die Rolle der potentiellen Energie der Kerne spielt, und einen Anteil E der langsamen Elektronenbewegungen (Präzessionen), die bei unendlichem Abstand der Kerne entarten. Die Energiegleichung lautet dann

$$W = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2\mu r^2} + U(r) + E.$$

Schreiben wir das in der Form

$$\frac{p_r^2}{2\mu} = W^* - V(r),$$

so kommen wir zwar wieder auf die alte Form der Bewegungsgleichung für r zurück, aber

$$W^* = W - E$$

ist nicht mehr eine durch die Energie W der Atome im Unendlichen gegebene Konstante. Achtet man, wie in der klassischen Auffassung, nur auf die Bewegung der Atome als Ganze, so hat man also Bewegungen, bei denen gewissermaßen der Energiesatz nicht gilt; genauer gesagt, es gibt innere Freiheitsgrade des Systems, deren Frequenzen mit denen der Kernbewegung von gleicher Größenordnung sind, so daß ein Energieaustausch stattfinden kann. Wir werden nachher sehen, welchen Einfluß dieser Umstand auf die Molekelbildung hat.

6. Molekelbildung nach der Quantentheorie. Wir betrachten jetzt die Vorgänge bei der Bildung der Molekel. Zunächst fragen wir, in welchen Fällen dieser Prozeß mit Ausstrahlung verbunden sein wird. Man sieht sogleich, daß das nur bei der Bildung der Molekel aus Ionen (und Elektronen) möglich ist, wie wir auch schon in unserer früheren Arbeit betont haben. Denn nur dann ist während des Vorgangs der Vereinigung dauernd ein elektrisches Moment vorhanden, und die Bewegungsform des Elektronensystems erleidet keine durchgreifende Änderungen, so daß nach dem Korrespondenzprinzip ein spontaner, mit Ausstrahlung verbundener Übergang aus dem Anfangszustand (unendlich lockere Bindung) in den Endzustand (gequantelte Molekel) erlaubt ist.

In allen anderen Fällen sind diese beiden Bedingungen nicht zugleich erfüllt: entweder ist im Anfangs- bzw. Endzustand kein elektrisches Moment vorhanden, oder diese beiden Zustände hängen nicht stetig miteinander zusammen, sondern sind durch einen Quantensprung getrennt.

In allen diesen Fällen muß ein Dreierstoß eintreten, damit die Atome sich zu einer stabilen Molekel verbinden¹⁾.

Wenn nämlich neutrale Atome zur Vereinigung kommen, so wird dieser Vorgang in unserem Diagramm durch einen Ablauf längs der Kurve V_a dargestellt. Wenn kein Elektronensprung (auf die Kurve V_m) stattfindet und wenn keine langsamen Perioden in der Elektronenbewegung vorhanden sind, so haben wir dieselben Verhältnisse, wie wir sie oben für den Standpunkt der klassischen Mechanik geschildert haben; es gibt

¹⁾ Natürlich braucht nicht umgekehrt jeder Dreierstoß zur Molekelbildung zu führen.

nur eine kometenartige Bahn, und ein Zusammenbleiben der Atome ohne Dreierstoß ist schon aus rein mechanischen Gründen nicht möglich. Der wirksame Dreierstoß muß natürlich erfolgen, solange die Atome so nahe beieinander sind, daß der Bildpunkt in unserem Diagramm jenseits des Maximums der Kurve V_a liegt.

Ist ein Molekelzustand vorhanden, also ein Elektronensprung (auf die Kurve V_m) möglich, so läßt sich über die Wahrscheinlichkeit, ob und wann dieser erfolgt, wenig aussagen, ebensowenig über die Wahrscheinlichkeit des Rücksprunges. Nur eines ist sicher: Wenn bei polaren Verbindungen die Energie der Atome zur vollständigen Ionisierung ausreicht ($W > W_m$), so kommt es vor, daß beim Zusammenstoß die Atome in Ionen umspringen und sich dann als Ionen wieder voneinander trennen. Theoretisch folgt dies daraus, daß hier sowohl im Anfangszustand (Atome) wie im Endzustand (Ionen) Translationsenergie vorhanden ist, die keinen Quantenbedingungen zu genügen hat und daher beliebige Beträge annehmen kann. Empirisch ist ebenso die Ionisation durch reine Temperaturerhöhung sichergestellt.

Wenn aber die Energie der Atome zur Ionisation nicht ausreicht, so tritt keine stabile Verbindung ohne Dreierstoß ein, weil es unendlich unwahrscheinlich ist, daß die Quantenenergie der fertigen Molekel mit der vorgegebenen Energie der Atome übereinstimmt (ebensowenig der gequantelte Drehimpuls der Molekel mit dem vorgegebenen Wert der Atome). Aber über die Einzelheiten der Bewegung während des Zusammenstoßes läßt sich wenig sagen; man weiß nicht, ob ein Quantensprung (von V_a auf V_m) erfolgt oder nicht, und wenn er erfolgt, wann er rückgängig gemacht wird. Doch muß der Stoß eine endliche Dauer haben, die der Bewegung der Atome vom Schnittpunkt S der Kurven V_a und V_m bis zur größten Annäherung und wieder zurück bis S entspricht. Ein wirksamer Dreierstoß muß während dieser Stoßdauer erfolgen.

Der Zustand des Elektronensystems der beiden Atome ist während der Stoßdauer genau derselbe, wie bei einer echten Molekel; diese ist ja nur dadurch ausgezeichnet, daß die Radialbewegung und der Drehimpuls gequantelt sind. Wir behaupten daher, daß hinsichtlich der Emission und Absorption von Licht ein Paar von Atomen während des Stoßes sich gerade so verhalten, als handle es sich um eine echte Molekel mit nicht-gequantelter Schwingung und Rotation. In diesem Sinne werden wir von „Quasimolekeln“ sprechen.

Schon in seinen ersten Arbeiten über die Prinzipien der Quantentheorie hat Bohr darauf hingewiesen, daß ein Bewegungszustand nur

dann scharf gequantelt sein kann, wenn seine Lebensdauer größer ist als die Periode der Bewegung. Neuerdings sind Vorgänge, die dieser Bedingung nicht genügen, an einem einfachen magneto-optischen Beispiel von Hanle¹⁾ experimentell studiert und von Bohr²⁾ theoretisch diskutiert worden³⁾. Solche langsamen Perioden treten nämlich immer dann auf, wenn ein System, sich selbst überlassen, einen entarteten Freiheitsgrad hat und dann die Entartung durch Einschalten eines äußeren Feldes aufgehoben wird. Bei den Hanleschen Versuchen wird durch ein Magnetfeld eine Larmorpräzession erzeugt; bei genügend schwachem Felde ist diese Präzession so langsam, daß ihre Periode länger als die Lebensdauer des Atomzustandes ist, und es zeigt sich dann durch gewisse Polarisationserscheinungen, daß tatsächlich keine vollständige Quantelung des magnetischen Freiheitsgrades eintritt. Etwas Ähnliches liegt hier bei der Bildung von Molekeln vor; gewisse Freiheitsgrade (Rotation und Schwingung der Kerne, ferner unter Umständen Präzessionen der Atomachsen) sind bei getrennten Atomen entartet, die Entartung wird bei Annäherung der Atome aufgehoben. Dann werden die Freiheitsgrade sich je nach dem Verhältnis der Lebensdauer zu ihrer Periode der Reihe nach allmählich quanteln. Zuerst quanteln sich die schnellen Elektronenbewegungen, deren Frequenz kurz ist gegen die Lebensdauer. Dann können sich unter Umständen die Kernschwingungen quanteln, nämlich dann, wenn langsame Elektronenbewegungen vorhanden sind, deren Frequenz geringer ist als die der Schwingung. Wir haben ja im vorigen Abschnitt gesehen, daß dann Schwingungsenergie in Energie dieser langsamen Elektronenbewegungen übergehen kann. Es bleiben schließlich ungequantelt diese langsamen Elektronenbewegungen und die Rotationen der Kerne.

Man wird daher erwarten, daß sich optisch neben den echten Molekeln Quasimolekeln von zweierlei Art bemerklich machen können, solche mit gequantelten Kernschwingungen und solche, bei denen weder Schwingungen noch Rotationen gequantelt sind.

Die mittlere Lebensdauer einer Quasimolekel ist die „Stoßdauer“, also von der Größenordnung der Zeit, die ein Atom zur Durchlaufung eines Atomdurchmessers (10^{-8} cm) braucht. Bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

²⁾ N. Bohr, Die Naturwissenschaften **12**, 1115, 1924.

³⁾ Theoretische Betrachtungen über „schwache Quantisierung“ haben auch P. Ehrenfest und C. Tolman (Phys. Rev. **23**, 287, 1924) angestellt.

(mittlere Geschwindigkeit zwischen 10^4 bis 10^5 cm sec⁻¹) erhält man so Zeiten von 10^{-12} bis 10^{-13} sec¹).

Ein während dieser Lebensdauer der Quasimolekel erfolgender Dreierstoß kann sie durch Abführung von Energie und Impulsmoment in eine echte Molekel verwandeln; während des Dreierstoßes bilden drei Atome ein gekoppeltes System, das lange genug existiert, um die Einstellung der Bewegungen in ihre stationären Zustände zu erlauben.

7. Optischer Nachweis der Quasimolekeln. Die Quasimolekeln sind hinsichtlich ihres Aufbaues aus Elektronen von echten Molekeln nicht zu unterscheiden. Wir werden daher zu der Vorstellung geführt, daß während ihrer Lebensdauer Quantensprünge der Elektronenbahnen möglich sind, seien es spontane Übergänge unter Emission von Licht, seien es Absorptionssprünge unter der Wirkung einer einfallenden Lichtwelle.

Wir behandeln zuerst solche Quasimolekeln, deren Elektronensystem bei ihrer Bildung im normalen, nichtangeregten Zustande ist. Ihre Existenz muß sich im Absorptionsspektrum immer da bemerklich machen, wo ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerfall vorliegt. In diesem Falle wird die Lebensdauer einer richtigen (vollgequantelten) Molekel ein nicht zu großes Vielfaches der mittleren Flugzeit zwischen zwei Zusammenstößen, also bei Atmosphärendruck einer Zeit von der Größenordnung 10^{-11} sec sein. Da wir die mittlere Lebensdauer der Quasimolekeln auf 10^{-12} bis 10^{-13} sec geschätzt haben, so kann es leicht sein, daß selbst bei geringer Dissoziation auf 1000 oder 10 000 richtige Molekeln eine Quasimolekel kommt, ein Prozentsatz, der sich optisch schon deutlich bemerkbar machen kann. Man wird daher neben den gewöhnlichen scharfen Bandenspektren unter Umständen auch Absorptionsstreifen zu erwarten haben, bei denen die von der Rotationsquantelung herrührende Struktur nicht vorhanden ist, und solche, wo auch die Merkmale der Schwingungsquanten (Bandengruppen) verwaschen sind. Natürlich ist man nicht berechtigt, alle Fälle, in denen derartige Spektren beobachtet sind, auf die angegebene Weise zu deuten; denn ähnliche Bilder können auch durch (Starkeffekt-) Verbreiterung der Einzellinien der Banden entstehen (siehe z. B. das Verschwimmen der Stickstoffbanden bei Jodzusatz). Vielleicht kann man als hierher gehörig einige Absorptionsbanden komplizierter organischer Substanzen bezeichnen, die von Victor Henri²⁾ und seinen Schülern

1) Über den Zusammenhang der Stoßdauer mit thermodynamisch berechneten „Lebensdauern“ von Molekeln hoher Energie siehe K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **8**, 132, 1921.

2) V. Henri, C. R. **177**, 1037, 1923; **178**, 1004, 1924. O. Henri und H. de Laszlo, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 662, 1924.

beobachtet worden sind. Diese Autoren unterscheiden nach dem Aussehen zwischen drei Arten von Spektren, solche, bei denen nur die Elektronenbewegungen gequantelt sind, solche, bei denen überdies die Atomschwingungen gequantelt sind, endlich solche, bei denen entsprechend der üblichen Bandentheorie auch die Rotationen Quantenbedingungen unterliegen. Da die Spektren der Quasimolekeln besonders in stark dissoziierten Gasen auftreten, so wird man auch daran zu denken haben, ob die abnormen Spektren, die Oldenberg¹⁾ und Gerlach²⁾ in stark dissoziiertem Joddampf gefunden haben, sich nicht durch Emission von Molekeln erklären lassen, die im Zustande der Bildung oder des Zerfalls sind. Jedenfalls zeigen diese Spektren nach Oldenbergs Ausführungen manche Eigenschaften, wie wir sie bei Spektren der Quasimolekeln erwarten müssen. Aber auch hier müssen erst weitere Versuche zur Aufklärung angestellt werden. Mit einiger Sicherheit können wir schließlich eine Gruppe von Beispielen anführen, nämlich die Absorptionsstreifen, die man in vielen praktisch völlig dissoziierten und daher meist als einatomig bezeichneten Metalldämpfen gefunden hat. Diese Streifen schließen sich dicht an Absorptionslinien der Metallatome an, und zwar hauptsächlich nach der langwelligen Seite. Bei höheren Drucken der Metalldämpfe sind sie ganz kontinuierlich, bei niederen zeigen sie eine Auflösung in einzelne Bandengruppen; unter geeigneten Bedingungen kann man sogar in einzelnen Fällen die der Rotation entsprechende Feinstruktur der Banden erkennen. Hieraus geht hervor, daß es sich³⁾ um Molekelspektren handelt, und zwar in den zuletzt genannten Fällen um Spektren echter Molekeln, deren Bindung allerdings sehr locker sein muß, weil der Elektronensprung der Molekel fast genau mit dem des freien Atoms übereinstimmt. Die Neigung zum Verschwimmen der Struktur bei höheren Drucken möchten wir durch den wachsenden Anteil von Quasimolekeln an der Absorption deuten; bei der geringen Dissoziationsenergie müssen ja diese in beträchtlicher Zahl vorhanden sein. In manchen Fällen (z. B. beim Quecksilber) zeigen diese Absorptionsstreifen eine außerordentlich weite Erstreckung nach Rot zu; wir möchten diese erklären als Absorption von Quasimolekeln sehr hoher Energie, d. h. von im Stoß befindlichen Atompaaren, deren Energie weit höher ist als die Dissoziationsarbeit.

Man kann diese Art der Lichtabsorption noch von einem etwas anderen Gesichtspunkt aus behandeln. Wie bei den Bandenspektren der

1) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. 18, 1, 1923; 25, 136, 1924.

2) W. Gerlach und Grohmann, ZS. f. Phys. 18, 239, 1923.

3) Jewell, Astrophys. Journ. 8, 53, 1898.

echten Molekeln Schwingungs- und Rotationsenergie der Kerne zugleich mit einem Elektronensprung in Lichtenergie umgesetzt wird, so kommen wir hier zu der Annahme, daß die zusammenstoßenden Atome Licht emittieren bzw. absorbieren unter Verwendung der durch den Zusammenstoß gelieferten kinetischen und potentiellen Energie. Es handelt sich also um eine Art von Stößen, die man als „Dreierstöße“ zwischen zwei Atomen und einem „Lichtquant“ bezeichnen kann. Der Vorgang spielt sich so ab: Zwei Atome begegnen sich mit großer Relativenergie; im Augenblick des Zusammenstoßes bilden sie eine „Quasimolekel“ und sind während der Stoßdauer fähig, Licht zu absorbieren. Dabei wird in einem Elementarakt Stoß- und Lichtenergie verbraucht zur Anregung eines Elektronensprunges; die absorbierte Lichtmenge ist also um die Stoßenergie kleiner als die Energiestufe des Elektronensprunges, d. h. die absorbierte Frequenz liegt weit nach Rot zu von der Absorptionslinie des Atoms entfernt. Nach dem Prozeß müssen die beiden Atome wieder auseinanderfahren, das eine angeregt, das andere im ursprünglichen Zustande. Denn als eigentliche Molekel können sie nicht zusammenbleiben; sonst müßte der Umkehrvorgang, spontaner Zerfall einer angeregten Molekel in Atome, möglich sein, was nach allen Erfahrungen nicht vorkommt. Der Umkehrprozeß des betrachteten Vorganges ist dann der, daß ein normales und ein angeregtes Atom sich mit geringer Relativenergie treffen; diese Energie wird zusammen mit der Anregungsenergie des einen Atoms in einem Elementarakt verbraucht zum Auseinanderschleudern der beiden Atome, wobei noch ein Rest von nunmehr langwelligerem Licht emittiert werden kann¹⁾.

Hiernach wären folgende Erscheinungen zu erwarten: Erstens kontinuierliche Absorptionsstreifen an der roten Seite von Absorptionslinien in Gasen mit keiner oder geringer Affinität der Atome aufeinander. Zweitens entsprechende Emissionsstreifen an der langwelligen Seite von Spektrallinien bei Stoßbeeinflussung angeregter Atome. Die Stärke des Effekts, verglichen mit der Stärke der Linien, muß hiernach von der Größenordnung des Verhältnisses Stoßdauer zur Zeit der freien Weglänge sein, also sehr schwach, außer bei hohen Drucken. Für den Emissionsprozeß kennen wir daher kein sicheres Beispiel; wohl aber glauben wir, die schon oben erwähnten, äußerst weit von den Linien nach Rot sich er-

¹⁾ Will man sich nähere Vorstellungen machen, so kann man das sowohl nach der alten, wie nach der neuen Strahlungstheorie von N. Bohr. Bemerkenswert ist, daß nach der letzteren bei einem Dreierstoß zwischen Strahlung und Atomen der Energie- und Impulssatz nur statistisch gelten.

streckenden Absorptionsstreifen bei Quecksilber so erklären zu dürfen. Im Falle der Absorption kann man nämlich hohe Drucke verwenden und überdies schwache Absorptionen neben starken durch Untersuchung entsprechend dicker Schichten sehr deutlich erhalten. Andererseits ist die lange Erstreckung des Streifens (bei der Linie $1S - 2p_3$ $2536,7 \text{ \AA}$ etwa 400 \AA) nicht durch Absorption von echten Molekeln erklärbar. Es scheint uns keine andere Möglichkeit der Deutung vorzuliegen als die durch Quasimolekeln, wie wir sie oben erläutert haben.

8. Quantentheoretisches Stabilitätskriterium für echte Molekeln. Durch unsere Einführung von Quasimolekeln scheint der Begriff einer Molekel bei Atompaairen hoher Energie etwas schwankend zu werden. Aber auch im Gebiete der niedrigsten Energie gilt etwas Ähnliches. Anziehungskräfte zwischen Atomen sind inuner vorhanden (van der Waalssche Kohäsion), und bei größter Annäherung muß schließlich einmal Abstoßung einsetzen; also wird unter allen Umständen eine nach klassischen Begriffen stabile Gleichgewichtslage vorhanden sein. Das geht ja überdies aus der Tatsache hervor, daß es keine Substanz gibt, die nicht schließlich kondensiert, deren Atome also nicht in Gleichgewichtslagen ruhen können. Soll man nun deswegen im Prinzip stets eine „chemische Affinität“ zwischen je zwei Atomen annehmen, z. B. auch zwischen zwei Edelgasatomen? Bei dieser Auffassung wäre deren Einatomigkeit nur quantitativ als hoher Dissoziationsgrad zu verstehen. Wir glauben, daß dies nicht haltbar ist, z. B. hätte man sonst wohl bei Edelgasen (wie bei Metallen) Verbreiterungen von Linien mit Bandenstruktur finden müssen¹⁾. Man kann sich nun den extremen Fall einer so schwachen Bindung vorstellen, daß zwar ein Gleichgewicht vorhanden ist, welches im Sinne der klassischen Mechanik stabil ist, nämlich kleine Schwingungen gestattet, daß aber hinsichtlich des radialen Freiheitsgrades kein weiterer stationärer Quantenzustand, nicht einmal die einquantige Schwingung, möglich ist. Wir möchten die Vermutung aussprechen, daß ein solcher Zustand im Sinne der Quantentheorie als labil zu bezeichnen ist, weil hinsichtlich des Schwingungsfreiheitsgrades kein Nachbarzustand existiert. Jede Störung, die überhaupt Schwingungen anregen könnte, reißt also die Atome völlig auseinander. Dieses Stabilitätsprinzip würde in allgemeiner Fassung so lauten: Ein quantentheoretisch zulässiger Gleichgewichtszustand, d. h. ein Zustand kleinster Quanten-

¹⁾ Das Viellinienspektrum des Heliums ist ein echtes Bandenspektrum, das von einer Verbindung des metastabilen Orthoheliums herrührt.

energie, ist dann und nur dann stabil, wenn es einen Nachbarzustand gibt, für den jede Quantenzahl wenigstens um 1 größer ist als im Ausgangszustand. Von chemischer Affinität werden wir nur sprechen, wenn diese Stabilitätsbedingung für die aufeinanderwirkenden Atome erfüllt ist. Bei den Edelgasen ist das wahrscheinlich nicht der Fall. Trotzdem versteht man, daß sie zu Kristallen kondensieren können; denn im Gitter sind es nicht die einzelnen Atome, deren Bewegung zu quanteln ist, sondern die harmonischen Partial-schwingungen, aus denen sich die Atombewegungen zusammensetzen, und eine einquantige Erregung eines solchen Freiheitsgrades bedeutet eine sehr geringfügige Erschütterung des Gitters. Ferner erkennt man, daß für jede Molekel bei hohen Rotationsquantenzahlen einmal der Zustand fehlender Schwingung (also stationäre Rotation, die einem Gleichgewicht äquivalent ist) aufhört, in unserem Sinne stabil zu sein. Das geschieht bei einer Energie etwas kleiner als die Grenzenergie L , die nach der klassischen Mechanik den maximalen Energieinhalt der Molekel darstellt. Unterhalb dieser Stabilitätsgrenze existiert die voll gequantelte (echte) Molekel.

Durch unsere Definition scheint uns in allen Fällen der Begriff der Molekel eindeutig festgelegt.

Göttingen, Institut für theoretische Physik und Zweites Physikalisches Institut, Dezember 1924.
