

Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen.

Von

E. Wigner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 32.)

Es wird die Durchlässigkeit einer Potentialschwelle gegenüber einem Atomstrom mit MAXWELLScher Geschwindigkeitsverteilung berechnet für den Fall, dass es erlaubt ist, die Quantenkorrektion nur bis zu Gliedern mit der zweiten Potenz der PLANCKSchen Konstante zu berücksichtigen. Das Resultat wird mit ECKARTS exakter Berechnung der Durchlässigkeit einer bestimmten Potentialschwelle verglichen und auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von Parawasserstoff in normalen Wasserstoff angewandt.

1. Es wurde schon wiederholt auf die Möglichkeit hingewiesen, dass das unmechanische Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen eine Rolle spielt¹⁾. Die meisten chemischen Reaktionen bestehen ja darin, dass ein Atom eine Potentialschwelle überschreitet und so eine neue Konfiguration des Systems herbeiführt. Die Höhe der Schwelle äussert sich als Aktivierungswärme.

Es sind hierbei drei Fälle zu unterscheiden: Entweder ist die Schwelle so dick, dass die Atome sie praktisch gar nicht durchdringen können — dies wird gewöhnlich stillschweigend angenommen —, dann verläuft die Reaktion klassisch. Wenn die Schwelle sehr dünn und hoch, die Temperatur sehr niedrig ist, so tragen hauptsächlich die Atome mit geringen Geschwindigkeiten zur Reaktion bei. Es ist wahrscheinlich, dass für keine bis jetzt bekannte Reaktion dieser Fall vorliegt, sie würde sich durch nur geringe Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar machen. Bei genügend tiefer Temperatur muss zwar dieser Mechanismus immer der ausschlaggebende sein, aber diese Temperatur ist in den allermeisten Fällen so niedrig und die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeit so klein, dass sie

¹⁾ F. HUND, Z. Physik **43**, 805. 1927. J. R. OPPENHEIMER, Physic. Rev. **31**, 66. 1928. BOURGIN, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 357. 1929. R. M. LANGER, Physic. Rev. **34**, 92. 1929. M. BORN und J. FRANCK, Nachr. Götting. Ges. **1930**, 77. S. RÖGINSKI und L. ROSENKEWITSCH, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 47. 1930. **15**, 103. 1931. M. BORN und V. WEISSKOPF, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 206. 1931.

praktisch überhaupt keine Rolle spielt. Der dritte Fall, den wir zu unterscheiden haben, ist schliesslich der, dass die reagierenden Moleküle fast genug Energie haben, um die Schwelle mechanisch überschreiten zu können, dass aber ein endlicher Prozentsatz unter ihnen doch eine etwas niedrigere Energie hat und durch den obersten Teil des Berges unmechanisch hindurchgeht. Dieser Effekt wird nur eine Korrektions für die klassisch berechnete Reaktionsgeschwindigkeit bedeuten, wegen ihrer prinzipiellen Bedeutung soll sie aber im folgenden doch ausführlich behandelt werden.

Schon C. ECKART¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass man in diesem Falle die bekannte WENTZEL-BRILLOUINSche Methode zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit der Schwellenüberschreitung nicht benutzen kann. Er stellte jedoch ein Potential auf, für das man die SCHRÖDINGER-Gleichung für jede Energie exakt lösen kann. Wir brauchen viel weniger, nämlich die Durchdringungswahrscheinlichkeit nur für Geschwindigkeiten, die nahezu gleich der Geschwindigkeit sind, bei der das Überschreiten der Schwelle mechanisch eben noch möglich ist. Dagegen wollen wir diese Wahrscheinlichkeit für eine beliebige Potentialschwelle berechnen. Am Schluss wollen wir unser Resultat auf die ECKARTSche Potentialschwelle anwenden und die Resultate vergleichen.

2. Wir denken uns eine Potentialschwelle $V(x)$ und einen Strom von Atomen, der von links (negative x) im Temperaturgleichgewicht auf die Schwelle zuströmt und fragen nach der Zahl derjenigen Atome, die reflektiert und die durchgelassen werden. Da wir es mit einem System zu tun haben, das im wesentlichen der klassischen Mechanik gehorchen soll, und bei dem die Quanteneffekte eine nur geringere Rolle spielen sollen, können wir versuchen, mit der Wahrscheinlichkeitsfunktion $P(x, p)$ zu rechnen. Diese Wahrscheinlichkeitsfunktion entsteht aus der statistischen Matrix²⁾ $U(x, x')$ des Systems durch die Transformation³⁾

$$P(x, p) = \int_{-\infty}^{\infty} U(x+y, x-y) e^{\frac{2ipy}{\hbar}} dy \quad (1)$$

und ihre Veränderung mit der Zeit ist durch

$$\frac{\partial P(x, p)}{\partial t} = -\frac{p}{m} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial P}{\partial p} - \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \frac{\partial^3 P}{\partial p^3} + \left(\frac{\hbar}{2}\right)^4 \frac{1}{5!} \frac{\partial^5 V}{\partial x^5} \frac{\partial^5 P}{\partial p^5} \dots \quad (2)$$

¹⁾ C. ECKART, Physic. Rev. 35, 1303. 1930. ²⁾ L. LANDAU, Z. Physik 45, 430. 1927. H. WEYL, Z. Physik 46, 1. 1927. J. v. NEUMANN, Nachr. Götting. Ges. 246, 245. 1927. ³⁾ E. WIGNER, Physic. Rev. 40, 749. 1932.

gegeben (\hbar ist dabei die PLANCKSche Konstante dividiert durch 2π). Wir interessieren uns für eine Lösung dieser Gleichung, die stationär ist, für sehr grosse negative x und positive p gleich $e^{-\beta p^2/2m}$ wird, für sehr grosse positive x und negative p dagegen Null ist. Die erste Bedingung bedeutet, dass wir es mit einem stationären Zustand zu tun haben, die zweite, dass die auf die Schwelle zuströmenden Atome im Temperaturgleichgewicht sind und ihre Temperatur $T = \frac{1}{k\beta}$ ist, die dritte Bedingung besagt schliesslich, dass von rechts keine Atome auf die Schwelle zuströmen. Für den klassischen Fall sind die Strömungslinien der Atome im x, p -Raum (Phasenraum) in Fig. 1 eingezeichnet.

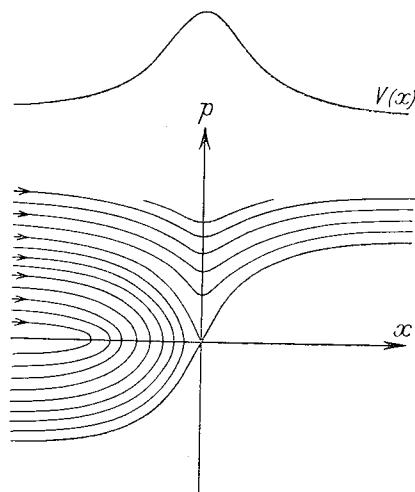


Fig. 1.

Eigentlich interessieren wir uns nicht für das ganze Strömungsbild, sondern nur für den Gesamtstrom $\int_0^\infty p P(x, p) dp$ für sehr grosse x . Es liegt daher nahe, (2) von 0 bis ∞ zu integrieren (die linke Seite kann gleich Null gesetzt werden)

$$-\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\infty p P(x, p) dp = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\hbar}{2n}^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} \frac{\partial^{2n+1} V(x)}{\partial x^{2n+1}} \frac{\partial^{2n} P(x, 0)}{\partial p^{2n}}. \quad (3)$$

Diese Formel erlaubt es uns, den Strom mit Hilfe der Werte der Wahrscheinlichkeitsfunktion an der Stelle $p=0$ zu berechnen.

Da ein unmechanisches Überschreiten der Schwelle nur für Geschwindigkeiten in Frage kommt, die ganz in der Nähe der kritischen Geschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{2V_0}{m}}$ liegen (V_0 ist die Höhe der Schwelle), wird die Wahrscheinlichkeitsfunktion, abgesehen von der Umgebung der Stellen $\frac{p^2}{2m} + V(x) = V_0$ genau so wie im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht aussehen. Für $P(x, p)$ in der Mitte des schraffierten

Teils der Fig. 1 können wir daher die Werte für das thermodynamische Gleichgewicht einsetzen¹⁾

$$P(x, p) = e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{-\beta V} \left(1 - \frac{\hbar^2 \beta^2}{8m} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m^2} p^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \dots \right). \quad (4)$$

Ebenso können wir für den inneren Teil des Gebietes, in dem in Fig. 1 $P(x, p) = 0$ ist, auch jetzt $P(x, p) = 0$ annehmen. Nur für das Trennungsgebiet des schraffierten Teiles vom unschraffierten müssen

wir eine etwas genauere Überlegung anstellen, die Bahnen werden dort etwa so verlaufen, wie es in Fig. 2 angedeutet ist. Dies wird durch die höheren Glieder von (2) bewirkt, die den in der klassischen Wahrscheinlichkeitsfunktion vorhandenen Sprung auszuglättten bestrebt sind.

Wir wollen zunächst annehmen, dass die Verteilung für das thermodynamische Gleichgewicht (4) innerhalb des ganzen schraffierten Teiles von Fig. 1 gilt, also insbesondere für $p = 0$ bis $x = 0$, und dass die Wahrscheinlichkeitsfunktion ausserhalb des schraffierten Bereichs wirklich Null ist.

Berechnen wir den Strom unter dieser Voraussetzung mit Hilfe von (3), so haben wir nur noch in der Umgebung von $x = 0$, $p = 0$ die Gleichung (2) streng zu lösen und in dem Teil von (3), in dem wir die falschen Werte für $P(x, p)$ benutzt haben, diese durch die richtigen Werte zu ersetzen.

3. Setzen wir (4) für $x < 0$ in (3) ein, setzen wir dagegen für $x > 0$ das $P(x, 0) = 0$, so erhalten wir bei Vernachlässigung von Gliedern mit höherer als der zweiten Potenz von \hbar für $x \leq 0$

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} P(x, p) dp = e^{-\beta V(x)} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{\hbar^2 \beta}{24m} \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2 \beta^2}{24m} \left(\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right)^2 \right) \quad (5)$$

1) Die Normierung ist dabei so, dass an den Stellen vollen thermodynamischen Gleichgewichts $\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$ Atome pro Zentimeter sind, oder, was dasselbe bedeutet, bei $x = -\infty$ sind $\sqrt{\frac{\pi m}{2\beta}}$ nach rechts laufende Atome.

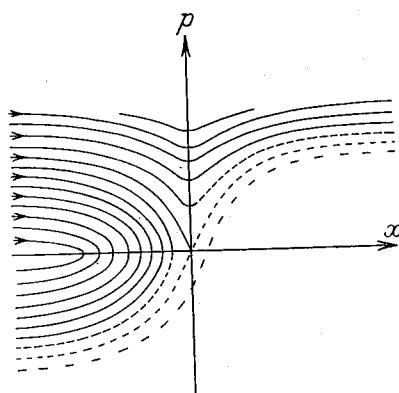


Fig. 2.

und für $x \geq 0$

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} P(x, p) dp = \int_0^\infty \frac{p}{m} P(0, p) dp = e^{-\beta V_0} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{\hbar^2 \beta}{24 m} V_2 \right), \quad (5a)$$

wo $V_2 = \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x^2}$ wie im folgenden allgemein $V_i = \frac{\partial^i V(0)}{\partial x^i}$ sein soll.

Bereits (5a) gibt einen guten Näherungswert für die Durchlässigkeit der Potentialschwelle gegenüber einem Atomstrom von der Temperatur $\frac{1}{k \beta}$.

Schreiben wir nämlich (2) für $x \sim 0$ und eine symmetrische Schwelle auf

$$-\frac{p}{m} \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{2i} \right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} V_{2n+2} x \frac{\partial^{2n+1} P}{\partial p^{2n+1}} = 0 \quad (6)$$

und behalten wir für den Augenblick nur zwei Glieder der Summe. Dann können wir durch eine Substitution $x = \alpha y$, $p = \alpha' q$ alle numerischen Koeffizienten gleich machen, so dass (6) in

$$-q \frac{\partial P}{\partial y} - y \frac{\partial P}{\partial q} - y \frac{\partial^3 P}{\partial q^3} = 0 \quad (6a)$$

übergeht. Dabei ist $\alpha = \sqrt{\frac{\hbar^2 V_4}{24 m V_2^2}}$, und dies wird daher auch die ungefähre Grösse des Übergangsgebietes der Fig. 2 sein, in dem P von $e^{-\beta V_0}$ auf Null herabfällt. In einem Gebiet dieser Grössenordnung haben wir daher in (3) ein falsches P verwendet. Der für den Strom hierdurch verursachte Fehler ist von der Grössenordnung $e^{-\beta V_0} \frac{\hbar^2 V_4}{24 V_2 m}$. Obwohl nun dies auch mit der zweiten Potenz von \hbar geht, ist es doch viel kleiner als das andere Korrektionsglied, das in (5a) steht, das Verhältnis der beiden ist von der Grössenordnung $\frac{V_4}{\beta V_2} \sim \frac{1}{V_0 \beta}$. Das ist aber für alle praktisch in Frage kommenden Temperaturen sehr klein.

4. Im folgenden sei das zuletzt besprochene Korrektionsglied eingehender betrachtet, d.h. sein genauer Koeffizient berechnet¹⁾. Wir beschränken uns dabei auf eine symmetrische Potentialschwelle. Es muss das Übergangsgebiet in $P(x, p)$ in der Umgebung der Stelle $x = 0$, $p = 0$ genauer untersucht werden.

Die Überlegung am Schlusse des vorigen Abschnitts gibt uns die Grössenordnung von $\frac{\partial}{\partial p}$ in diesem Bereich, sie ist $\frac{1}{\alpha'} = \sqrt{-\frac{24 V_2}{\hbar^2 V_4}}$. Daher

¹⁾ Da das Glied, dessen Koeffizient in diesem Punkt berechnet werden soll, in den praktisch wichtigen Fällen sehr klein ist, ist die Kenntnis von 4 für das spätere nicht nötig.

ist in dem fraglichen Gebiet jedes Glied von (2) von gleicher Größenordnung, und wir dürfen die Reihe (6) nicht abbrechen, wie wir das in der provisorischen Betrachtung in (6a) getan haben. Wir müssen eine Lösung von (6) finden, die ausserhalb des Übergangsgebietes (eines Gebietes von der Grösse $\alpha = \sqrt{\frac{\hbar^2 V_4}{24 m V_2}}$ in der x -Richtung und der Grösse $\alpha' = \sqrt{\frac{\hbar^2 V_4}{24 V_2}}$ in der p -Richtung) sich so verhält, dass es mit wachsendem Abstand vom Nullpunkt zu $e^{-\beta V_0}$ (eigentlich zu $e^{-\beta V_0}(1 + \hbar^2 \dots)$), aber die Glieder mit \hbar^2 können wir in diesem Korrektionsglied vernachlässigen geht, wenn wir uns auf einer Geraden vom Nullpunkt weg bewegen, deren Richtung in das schraffierte Gebiet der Fig. 1 weist, die also einen Winkel zwischen φ und $\varphi + \pi$ mit der x -Achse einschliesst, wo $\tan \varphi = \sqrt{m V_2}$ ist. Entfernt man sich dagegen auf einer Geraden vom Nullpunkt, die einen Winkel zwischen $\varphi - \pi$ und φ mit der x -Achse einschliesst, so soll die Lösung zu Null gehen.

An Stelle dieser Lösung können wir auch eine Lösung betrachten, die im ersten Winkelbereich zu $\frac{1}{2} e^{-\beta V_0}$, im zweiten zu $\frac{1}{2} e^{-\beta V_0}$ geht. Wenn wir zu dieser Lösung noch die triviale Lösung $e^{-\beta V_0}$ von (6) addieren, erhalten wir die Lösung, die die vorerwähnten Grenzbedingungen befriedigt.

Nun ist (6) linear sowohl in x , wie auch in p . Durch eine LAPLACE-Transformation in beiden Argumenten

$$P(x, p) = \iint_{-\infty}^{\infty} Q(y, q) e^{-i(xy - pq)} dy dq \quad (7)$$

können wir sie daher zu einer partiellen Differentialgleichung ersten Grades machen (die in sehr naher Beziehung zur gewöhnlichen SCHRÖDINGER-Gleichung steht)

$$\left. \begin{aligned} \frac{y}{m} \frac{\partial Q}{\partial q} - \frac{2}{\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V_{2n+2}}{(2n+1)!} \left(\frac{\hbar q}{2}\right)^{2n+1} \frac{\partial Q}{\partial y} &= 0 \\ \frac{y}{m} \frac{\partial Q}{\partial q} - \frac{2}{\hbar} V' \left(\frac{\hbar q}{2}\right) \frac{\partial Q}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Reihe der ersten Zeile ist ja die TAYLOR-Reihe für die Ableitung von V an der Stelle $\frac{\hbar q}{2}$. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$Q(y, q) = f(y^2 - W(q)), \quad (9)$$

wo f eine beliebige Funktion ist und zur Abkürzung

$$W(q) = \frac{8m}{\hbar^2} \left(V_0 - V \left(\frac{\hbar q}{2} \right) \right) \quad (9a)$$

gesetzt ist.

Um die Grenzbedingungen zu befriedigen verfahren wir folgendermassen¹⁾: Zunächst bleibt (6) invariant, wenn man darin x durch $-x$ und p durch $-p$ ersetzt. Mit (7) ist daher auch $\iint Q(y, q) e^{i(xy - pq)} dy dq$ oder auch

$$P(x, p) = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty Q(y, q) \sin(xy - pq) dy dq \quad (7a)$$

eine Lösung; (7a) hat gleichzeitig die erwünschte Eigenschaft an der Stelle $-x, -p$ entgegengesetzt gleich wie an der Stelle x, p zu sein. Nunmehr setzen wir versuchsweise

$$Q(y, q) = C \cdot \delta(y^2 - W(q)) \quad (10)$$

mit der DIRACschen δ -Funktion. Es ergibt sich nach einer einfachen Umformung, indem man für $y^2 = z$ einsetzt und die Integration über z ausführt

$$P(x, p) = \frac{\sqrt{W_2} e^{-\beta V_0}}{\pi \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\sin(pq - x\sqrt{W(q)})}{\sqrt{W(q)}} dq. \quad (11)$$

Für die Konstante C wurde dabei ein bestimmter Wert genommen, um die Grenzbedingung zu erfüllen. Es bedeutet wiederum

$$W_i = \frac{\delta^i W(0)}{\delta q^i}.$$

Man überzeugt sich leicht, dass (11) die Differentialgleichung (6) befriedigt, das folgt auch aus seiner Herleitung. Da indessen (11) nicht absolut konvergiert, ersetzen wir es durch

$$P(x, p) = \frac{\sqrt{W_2} e^{-\beta V_0}}{\pi \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\sin(pq - x\sqrt{W(q)})}{\sqrt{W(q)}} e^{-\alpha q} dq \quad (11a)$$

und lassen nachträglich α gegen Null gehen. Im folgenden wollen wir mit (11a) rechnen. Um noch die Randbedingungen zu verifizieren, nehmen wir an, dass x sehr gross ist. Dann wird das Integrationsgebiet mit endlich grossem q nichts zum Integral beitragen, weil der Integrand in diesem Gebiet sinusförmige sehr rasche Schwankungen ausführt. Nur das Gebiet um $q=0$ wird einen endlichen Beitrag liefern, weil der Nenner für $q=0$ verschwindet. In diesem Gebiet können wir $W(q)$ durch $\frac{1}{2} W_2 q^2$ ersetzen und dann bis ∞ integrieren, da das Integral doch gut konvergent ist. Nach bekannten Formeln wird dann für $x=\infty, p=\infty$

¹⁾ Für seine freundliche Hilfe bei der Bestimmung der richtigen Lösung von (6) sei Herrn J. v. NEUMANN auch an dieser Stelle bestens gedankt.

$$\begin{aligned}
 P(x, dx) &= \frac{\sqrt{W_2} e^{-\beta V_0}}{\pi \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\sin((p - x\sqrt{W_2/2})q)}{q\sqrt{W_2/2}} dq \\
 &= \begin{cases} \frac{1}{2} e^{-\beta V_0} & \text{für } \frac{p}{x} > \sqrt{W_2/2} = \sqrt{-m V_2} \\ -\frac{1}{2} e^{-\beta V_0} & \text{für } \frac{p}{x} < \sqrt{W_2/2} = \sqrt{-m V_2} \end{cases}
 \end{aligned}$$

wie wir es gewünscht haben. Die gesamte Wahrscheinlichkeitsfunktion in der Nähe von $x=0$, $p=0$ erhalten wir, indem wir zu (11a) noch $\frac{1}{2} e^{-\beta V_0}$ addieren.

Nun müssen wir mit Hilfe der eben gewonnenen Wahrscheinlichkeitsfunktion die Zunahme des Stromes in der Nähe des Nullpunktes nach (3) berechnen und daraus die bisher fälschlicherweise angenommene Zunahme ($V_2 x e^{-\beta V_0}$ bis $x=0$, von dort ab Null; wir sind ja immer in der Nähe des Nullpunktes, und Korrektionsglieder können wir in diesem Korrektionsglied vernachlässigen) abziehen. Zunächst haben wir für (3)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{h}{2i}\right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} \frac{\partial^{2n+1} V(x)}{\partial x^{2n+1}} \frac{\partial^{2n} P(x, 0)}{\partial p^{2n}}$$

zu berechnen. Es ergibt sich dafür für kleine x , wenn wir für $P(x, p)$ (11a) benutzen

$$\left. \begin{aligned}
 & \frac{\sqrt{W_2}}{\pi \sqrt{2}} e^{-\beta V_0} \sum_n \left(\frac{h}{2i}\right)^{2n} \frac{V_{2n+2} x}{(2n+1)!} \int_0^\infty \frac{\sin(-x\sqrt{W(g)})}{\sqrt{W(g)}} (iq)^{2n} e^{-\alpha q} dq \\
 &= -\frac{\sqrt{2} W_2}{\pi h} e^{-\beta V_0} x \int_0^\infty V' \left(\frac{h}{2} q\right) \frac{\sin x\sqrt{W(g)}}{q\sqrt{W(g)}} e^{-\alpha q} dq.
 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Hierzu wäre noch wegen des zu (11a) hinzukommenden Gliedes $\frac{1}{2} e^{-\beta V_0}$ die Größe $\frac{1}{2} V_2 x e^{-\beta V_0}$ zu addieren und dann, um die bisher fälschlicherweise angenommene Zunahme wieder abzuziehen, bis $x=0$ der Betrag $V_2 x e^{-\beta V_0}$ zu subtrahieren. Im ganzen bleibt zu (12)

$$\frac{1}{2} \operatorname{sign} x \cdot x V_2 e^{-\beta V_0}$$

zu addieren, wo $\operatorname{sign} x = +1$ für $x > 0$ und $= -1$ für $x < 0$ ist. Wir können für dieses Glied auch

$$e^{-\beta V_0} \frac{x V_2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin x q \sqrt{W_2/2}}{q} dq \quad (12a)$$

schreiben. Zum Schluss wäre die Summe von (12) und (12a) in der Umgebung von $x=0$ über x zu integrieren, um das restliche Korrektionsglied für (5a) zu erhalten. Die Integration über x kann man aber auch von $-\infty$ bis ∞ erstrecken, da der Integrand nach beiden Seiten vom Nullpunkt sehr stark abfällt. Da der Integrand eine gerade Funktion von x ist, kann man dies auch durch das doppelte von 0 bis ∞ genommene Integral ersetzen. Um weiterhin die Integrationsreihenfolge umkehren und zuerst über x integrieren zu können, versehen wir den Integranden mit einem Faktor $e^{-b|x|}$, wobei wir später b zu Null machen werden. Nach Ausführung der Integration über x erhalten wir

$$\frac{V_2 W_2}{\pi m} e^{-\beta V_0} \int_0^\infty \left(\frac{W'(q)b}{q(b^2 + W(q))^2} - \frac{W_2 b}{(b^2 + q^2 W_2/2)^2} \right) dq. \quad (13)$$

Dies muss noch nach q von Null bis ∞ integriert werden. Da b am Schlusse zu Null gehen soll, ist es klar, dass nur das Gebiet um $q=0$ etwas zum Integral beitragen wird — für endliche q und kleine b verschwindet der Integrand. Man überzeugt sich leicht, dass es genügt im ersten Glied $W(q)$ und $W'(q)$ bis zum zweiten Glied in eine Reihe zu entwickeln, das nächste Glied würde im Resultat schon mit einem Faktor b behaftet sein. Dadurch geht (13) in das Integral einer rationalen gebrochenen Funktion über, das man entweder elementar oder auf komplexem Wege auswerten kann. Man erhält so

$$\frac{W_4 e^{-\beta V_0}}{24 m W_2} = \frac{h^2 V_4 e^{-\beta V_0}}{96 m V_2} \quad (14)$$

als letztes Korrektionsglied für den Strom durch die Schwelle, so dass sich dieser nach (5a) zu

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} P(\infty, p) dp = e^{-\beta V_0} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{h^2 \beta}{24 m} V_2 - \frac{h^2}{96 m} V_2 \right) \quad (14 \text{ a})$$

ergibt.

Wir haben schon gesehen, dass (14) in den meisten Fällen, die praktisch von Interesse sind, sehr klein gegen das erste Korrektionsglied ist. Es ist aber sehr störend, zu sehen, dass es über alle Grenzen steigt, wenn V_2 zu Null geht. Es ist nicht leicht zu sehen, ob diesem Verhalten von (14) ein tatsächlicher Effekt zugrunde liegt, oder ob es nur im verwendeten Näherungsverfahren seine Begründung hat. Es ist ja klar, dass zwischen den verschiedenen Ableitungen von V Beziehungen bestehen müssen, wenn es die Form einer einfachen Schwelle haben soll. Andererseits ist aber auch unsere Rechnung wegen

Konvergenzschwierigkeiten mathematisch keineswegs streng, so z. B. divergiert (11) für $p = 0$.

5. In der klassischen statistischen Mechanik kann man die Wahrscheinlichkeit der Überschreitung einer Schwelle sehr einfach folgendermassen berechnen: Man betrachtet den Fall vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts. Dann ist die Anzahl der Atome mit dem Impuls p auf der Schwelle $= e^{-\beta V_0} e^{-\beta p^2/m}$ und folglich die Gesamtzahl der Atome, die die Schwelle pro Zeiteinheit nach der einen Richtung hin passieren

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} e^{-\beta V_0} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp = \frac{1}{\beta} e^{-\beta V_0}. \quad (15)$$

Nun kann man annehmen, dass dies auch die Zahl der Atome ist, die die Schwelle dann passieren, wenn diese von einem Strom von Atomen im Temperaturgleichgewicht nur von der einen Seite getroffen wird. Man sieht ja, dass im Falle einer einfachen Schwelle alle Atome, die die Schwelle nach rechts passieren, von der linken Seite stammen, und ihre Zahl wird gleich sein, unabhängig davon, ob von der rechten Seite Atome kommen oder nicht.

Diese Überlegung kann man in dieser Form in die Quantenmechanik nicht übertragen, weil man überhaupt nicht von der Wahrscheinlichkeit von Atomen reden darf, die an einer bestimmten Stelle sind und dabei eine vorgeschriebene Geschwindigkeit haben. Doch kann man immerhin versuchen, die der klassischen entsprechende Grösse mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsfunktion (4) zu berechnen. Man erhält so

$$\int_0^\infty \frac{p}{m} e^{-\beta V_0} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \left(1 - \frac{\hbar^2 \beta^2}{8m} V_2 + \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m^2} V_2 p^2\right) dp = e^{-\beta V_0} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{\hbar^2 \beta}{24m} V_2\right) \quad (15a)$$

also tatsächlich das richtige erste und damit wichtigste Korrektionsglied von (14a).

Dies erlaubt es einem, zu erraten, was die Wahrscheinlichkeit der Schwellenüberschreitung im mehrdimensionalen Falle ist. An sich könnte man die Rechnung genau so wie im eindimensionalen Fall ausführen, nur erscheint sie noch etwas mühevoller. Es sei auch bemerkt, dass die in 3. verwendete vereinfachte Überlegung genau zu unserem Resultat (17) führt.

Im Falle mehrerer Dimensionen handelt es sich nicht so sehr um die Überschreitung einer Schwelle, als um die eines Grates, wie sie

aus der Theorie der einfachsten chemischen Reaktionen hinlänglich bekannt ist. Es spielen dabei zwei Effekte eine Rolle, die sich gegenseitig zu kompensieren versuchen: der bisher betrachtete Tunneleffekt, der die Wahrscheinlichkeit der Gratüberschreitung erhöht, und die Nullpunktsenergie, die eine grössere Energie für die Überschreitung eines engen Passes erheischt, als dem untersten Punkte des Passes entsprechen würde. Wir legen das Koordinatensystem so, dass das Potential in der Nähe des Passes die Gestalt

$$V(x_1 \cdots x_n) = V_0 + \frac{1}{2}(A_1 x_1^2 + A_2 x_2^2 + \cdots + A_n x_n^2) \quad (16)$$

habe. Dabei ist A_1 negativ, alle anderen Koeffizienten positiv. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion lautet längs des Grates ($x_1 = 0$)

$$P(x_1 \cdots x_n; p_1 \cdots p_n) = e^{-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + \cdots + p_n^2)} e^{-\beta V_0} e^{-\frac{\beta}{2}(A_2 x_2^2 + \cdots + A_n x_n^2)} \left. \begin{aligned} & \cdot \left\{ 1 - \frac{\hbar^2 \beta^2}{8m} (A_1 + \cdots + A_n) + \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} (A_2^2 x_2^2 + \cdots + A_n^2 x_n^2) \right. \\ & \left. + \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m^2} (p_1^2 A_2 + \cdots + p_n^2 A_n) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (16a)$$

und mit $\frac{p_1}{m}$ multipliziert und über x_2, x_3, \dots, x_n und alle Momente integriert, ergibt dies für den Strom über den Grat

$$\frac{4m^{1/2}(n+1)\pi^{n-1}}{(2\beta)^{n+1}} \frac{e^{-\beta V_0}}{\sqrt{A_2 A_3 \cdots A_n}} \left\{ 1 - \frac{\hbar^2 \beta^2}{24m} (A_1 + \cdots + A_n) \right\}. \quad (17)$$

Es muss jedoch bemerkt werden, dass hierbei Zusatzglieder, wie (14) konsequent weggelassen worden sind. Diese treten hier nämlich nicht nur aus demselben Grunde wie im eindimensionalen Fall auf, sondern eigentlich schon bei der Integration von (16a), wenn man für V auch höhere Glieder als in (16) angegeben mitbenutzt. Dies ist übrigens schon im klassischen Teil der Formel der Fall. Außerdem muss bemerkt werden, dass die ganze Überlegung, die zu (15) führt, im mehrdimensionalen Fall auch in der klassischen Statistik nicht mehr ohne weiteres berechtigt ist, weil es nicht mehr immer wahr ist, dass die Atome, die den Grat von links überschreiten, von links stammen. Sie stammen, wenn das Potentialbild etwas kompliziert ist, zum Teil von rechts, gingen dann bereits nach links hinüber und passieren die Schwelle nun wieder nach rechts. Doch spielt dieser Effekt wohl in den meisten Fällen eine nur untergeordnete Rolle.

6. Es sei nunmehr (14a) auf die ECKARTSche Potentialschwelle angewandt und mit dem ECKARTSchen Resultat verglichen. Der symmetrische Teil des ECKARTSchen Potentials lautet

$$\frac{4V_0}{(1+e^{x/b})(1+e^{-x/b})}, \quad (18)$$

und seine Durchlässigkeit für eine Welle mit der Energie E berechnet ECKART zu

$$1 - \varrho = \frac{\cosh \pi \sqrt{\frac{E}{C}} - 1}{\cosh \pi \sqrt{\frac{V_0 - C}{C}} + \cosh \pi \sqrt{\frac{E}{C}}}, \quad (19)$$

wo $C = \frac{h^2}{32mb^2}$ ist. Die Durchlässigkeit einem Atomstrom in Temperaturverteilung gegenüber ist daher

$$\int_0^\infty (1 - \varrho) e^{-\beta E} dE \approx e^{-\beta V_0} \left(\frac{1}{\beta} + \frac{h^2 \beta V_0}{48mb^2} + \frac{h^2}{48mb^2} \right). \quad (20)$$

Die rechte Seite ergibt sich durch Integration, ist aber nur bis auf Glieder mit h^2 richtig. Formel (14a) ergibt

$$e^{-\beta V_0} \left(\frac{1}{\beta} + \frac{h^2 \beta V_0}{48mb^2} + \frac{h^2}{48mb^2} \right) \quad (20a)$$

also ein mit (20) identisches Resultat. Der Vergleich unserer Formel in diesem Spezialfall mit der ECKARTSchen mag wegen des bereits betonten Umstandes nicht überflüssig erscheinen, dass die Ableitung von (14a) mathematisch nicht streng ist.

7. Zum Schluss sei die Quantenkorrektion für die Umwandlungsgeschwindigkeit des Parawasserstoffs in normalen Wasserstoff berechnet. Da die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten¹⁾ und den ohne Quantenkorrektion berechneten²⁾ bereits sehr gut ist, kann es sich nur darum handeln, nachzusehen, ob die Übereinstimmung durch die Quantenkorrektion nicht zerstört wird, wie dies zunächst vermutet werden könnte²⁾.

In der Tat zeigt es sich, dass die Quantenkorrektion sehr beträchtliche Werte hat, und man kann gar nicht schematisch nach (17) rechnen, weil die Näherung mit der zweiten Potenz von h nicht ausreicht. Glücklicherweise können die Glieder in zwei Gruppen eingeteilt werden: solche, bei denen man mit (17) sehr wohl auskommt und solche, bei denen man noch ganz im Quantengebiet ist, so dass man die Existenz der höheren Schwingungen ganz vernachlässigen kann. Da die Rechnung etwas langwierig ist, sei sie hier nur skizzenhaft dargestellt.

¹⁾ A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 419. 1930. H. GEIB und P. HARTECK, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 849. 1931. ²⁾ H. PELZER und E. WIGNER, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 445. 1932.

Die Rechnung wurde (loc. cit.) auch mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsfunktion ausgeführt, es wurde aber die klassische Wahrscheinlichkeitsfunktion verwandt. Dies erleichtert das Anbringen der Quantenkorrekturen, da die entsprechenden Ausdrücke immer nur mit einem Faktor $(1 + h^2 \dots)$ multipliziert bzw. dividiert werden müssen.

Die erste Korrektion betrifft die Normierung der Wahrscheinlichkeitsfunktion. An Stelle des Integrals über die klassische Wahrscheinlichkeitsfunktion des H_2 sollte das über die korrigierte Wahrscheinlichkeitsfunktion treten, die sich von ersterem durch den Faktor

$$1 - \frac{h^2 \beta^2}{24} \omega^2 \quad (21)$$

unterscheidet, wo ω die 2π fache Frequenz des H_2 -Moleküls ist. Nun zeigt ein Vergleich der Größenordnungen der beiden Glieder in (21), dass in diesem Fall die Näherung mit h^2 zweifellos noch nicht hinreichend ist. In diesem Fall ist es aber leicht, für (21) die genaue Zustandssumme

$$\beta h \omega \frac{e^{-\beta h \omega/2}}{1 - e^{-\beta h \omega}} \quad (21a)$$

zu berechnen. Der Faktor $e^{-\beta \omega h/2}$ trägt nur zur Aktivierungswärme etwas bei, für den Rest kann man bei allen in Betracht kommenden Temperaturen $\frac{6500}{T}$ schreiben. In die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit geht das Reziproke hiervon ein.

Die Korrektion für die eigentliche Gratüberschreitung können wir durch den Faktor [vgl. (17)]

$$\left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{24 m} A_1\right) \left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{24 m} A_2\right) \left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{24 m} A_3\right) \left(1 - \frac{h^2 \beta^2}{24 m} A_4\right) \quad (22)$$

berücksichtigen. Dabei berechnen sich die A zu $-0.44 \cdot 10^5$; $2.1 \cdot 10^5$; $0.89 \cdot 10^5$; $0.89 \cdot 10^5$. Bei dem ersten Faktor können wir die Form (22) beibehalten, die anderen drei beziehen sich auf die Zustandswahrscheinlichkeit auf dem Grat (nicht auf die Überschreitung), bei ihnen ist die in (22) auftretende Näherung nicht zulässig, sie werden analog zu (21) durch

$$\frac{2700}{T} \frac{e^{-1350/T}}{1 - e^{-2700/T}} \frac{1100}{T} \frac{e^{-550/T}}{1 - e^{-1100/T}} \frac{1100}{T} \frac{e^{-550/T}}{1 - e^{-1100/T}} \quad (22a)$$

ersetzt. Der erste Faktor kann wiederum für alle in Betracht kommenden Temperaturen $\frac{2700}{T}$ geschrieben werden.

Die numerische Berechnung ergibt folgende Tabelle:

T	k_3	C_{alt}	C_{neu}
283	$86 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
373	$27 \cdot 10^4$	$25 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$
873	$12 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$
1023	$19 \cdot 10^4$	$15 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$

In der ersten Spalte stehen die Temperaturen, in der zweiten die von GEIB und HARTECK bzw. von A. FARKAS beobachteten Geschwindigkeitskonstanten in Liter/Mol in der dritten Spalte die von PELZER und WIGNER aus diesen berechnete Grösse $C = k_3 T^{-\frac{3}{2}} e^{W_0/RT}$ (mit $W_0 = 6600$ cal) in der letzten schliesslich diese Zahlen dividiert noch mit der Quantenkorrektion, und mit $W_0 = 5600$ anstatt mit $W_0 = 6600$ cal berechnet¹⁾. Der theoretische Wert²⁾ für die letzte Spalte wäre $10 \cdot 10^6$. Wir sehen, dass durch die Quantenkorrektion die Übereinstimmung zwischen den aus den Versuchen berechneten C und seinem theoretischen Wert etwas verschlechtert wurde. Sie war aber, wie dies schon (loc. cit.) betont wurde, vor Anbringung der Quantenkorrektion sehr weitgehend zufällig, während das jetzt nicht mehr wesentlich der Fall sein dürfte.

Zum Schluss möchte ich es nicht versäumen, Herrn H. PELZER für seine liebenswürdige Hilfe zu danken, mit der er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat.

¹⁾ Wegen der von (21a) und (22a) weggelassenen Faktoren berechnet sich hieraus die Höhe des Grates über dem tiefsten Punkt des Tales zu 9400 cal. ²⁾ Der theoretische Wert war von PELZER und WIGNER wegen eines Fehlers in ihrer Formel (22) zweifach zu hoch angegeben worden.