

### 3. *Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik;* *von E. Fues*

#### § 1. Der Ansatz der Wellenmechanik

E. Schrödinger hat in drei Mitteilungen, die in diesen Annalen erschienen sind, Grundzüge zu einer neuen Undulationsmechanik angegeben.<sup>1)</sup> Sie ist gedacht als eine ähnliche Verfeinerung der Mechanik punktförmiger Elektronen und Kerne, wie die Wellenoptik eine Vertiefung der geometrischen Strahlenoptik ist. Nun stößt zwar die anschauliche Deutung derselben einstweilen noch auf Schwierigkeiten, denn der Schwingungsvorgang, welcher der Bewegung von Massenpunkten in der neuen Theorie zugeordnet wird, spielt sich nach der seitherigen Formulierung in einem abstrakten  $q$ -Raum von soviel Dimensionen ab, als nach dem alten Bild die Zahl der Freiheitsgrade des Massenpunktsystems beträgt. Aber er hat die wichtige Eigenschaft, daß seine Partialschwingungen nicht mit jeder beliebigen Schwingungsfrequenz erfolgen, sondern wie etwa die Obertöne einer Saite nur ein diskretes oder in einem gewissen Bereich kontinuierliches, jedenfalls aber *bestimmtes Spektrum von Eigenfrequenzen* besitzen. Das konnte die Punktmechanik nur durch Hinzufügen fremdartiger und in ihrer grundlegenden Bedeutung unverständlicher „Quantenbedingungen“ erzwingen. Dabei ergibt die neue Auffassung charakteristische Abweichungen des Spektrums, die, wie es scheint, imstande sind einige Widersprüche der alten Theorie gegen die Erfahrung zu beseitigen.

Nach Schrödinger kann der Schwingungsvorgang durch eine „Wellengleichung im  $q$ -Raum“ beschrieben werden, die zur Hamiltonschen Funktion der Punktmechanik in näher

1) E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. 1. u. 2. Mitteilung Ann. d. Phys. 79. S. 361, 489. 1926. 3. Mitteilung Ann. d. Phys. 80. S. 437. 1926. (Im folgenden mit I, II, III zitiert.)

Beziehung steht. Es wird für eine schwingende Größe  $\Psi$  das Gesetz gefordert (vgl. II, Gleichung 18ff.):

$$\Delta \Psi = \frac{2(E - E_{\text{pot}})}{E^2} \ddot{\Psi}$$

oder, nach Abtrennung des zeitlich periodischen Anteils

$$(1) \quad \Delta \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E_{\text{pot}}) \Psi = 0$$

mit der „Randbedingung“, daß  $\Psi$  im ganzen Konfigurationsraum endlich, eindeutig und stetig sei.  $\Delta$  bezeichnet wie üblich den Laplaceschen Operator  $\text{div grad}$ , aber berechnet — dies darf nicht übersehen werden — in dem nichteuklidischen  $q$ -Raum dessen Maßbestimmung gegeben wird durch das Linienelement

$$ds^2 = 2 E_{\text{kin}}(q \dot{q}) dt^2$$

Hr. Schrödinger konnte ferner zeigen, daß sich mit diesen Grundlagen die Heisenberg-Born-Jordansche Abwandlung der Quantentheorie anschaulich physikalisch verstehen läßt<sup>1)</sup> und daß die Bedeutung der Heisenbergschen Matrizenelemente für die Intensität der Spektrallinien ebenso wie die fundamentale Rolle der Bohrschen Frequenzbedingung vermutlich ihre gemeinsame Wurzel haben in der nahen Beziehung einer quadratischen Funktion von  $\Psi$  zur Elektrizitätsdichte im Maxwell-Lorentzischen Sinn.

Den Anwendungen der neuen Theorie, welche in den erwähnten Arbeiten gegeben sind, soll in der vorliegenden Note eine weitere zugefügt werden. Die Bewegung zweiatomiger Moleküle (einfaches Hantelmodell) soll in die Sprache der Wellenmechanik übersetzt werden, einem Gedankengang folgend, den Hr. Schrödinger in seiner zweiten Mitteilung umrissen hat. Zur Bequemlichkeit des Lesers wiederholen wir zunächst den dort (§ 3, 4) gegebenen Ansatz:

Zwei Atome mit den Massen  $m_1, m_2$  und den kartesischen Koordinaten  $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$  seien durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte in unstarrer Weise an einen Gleichgewichtsabstand  $r_0$  gebunden. Hinreichend kleine harmonische Schwankungen ihrer Entfernung erfolgen bei fehlender Rotation mit

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 734, 1926.

der Eigenschwingungsfrequenz  $\nu_0$ , wenn die potentielle Energie der Bindungskräfte als folgende Entwicklung angesetzt wird

$$(2) \quad E_{\text{pot}} = -D + (2\pi\nu_0)^2 \frac{\mu}{2} (r - r_0)^2 + \dots$$

Dabei bedeutet

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

die „resultierende Masse“ und  $-D$  die potentielle Energie im Gleichgewichtsabstand des rotationslosen Zustands ( $E_{\text{pot}}$  muß freilich noch auf den Wert 0 für  $r = \infty$  normiert werden, damit  $D$  die „Dissoziationsarbeit“ sei).

Durch Einführung der Schwerpunktskoordinaten  $\xi \eta \zeta$  mit Hilfe der Gleichungen

$$(3) \quad \begin{cases} (m_1 + m_2)\xi = m_1 x_1 + m_2 x_2 \\ (m_1 + m_2)\eta = m_1 y_1 + m_2 y_2 \\ (m_1 + m_2)\zeta = m_1 z_1 + m_2 z_2 \end{cases}$$

und der relativen Koordinaten

$$(4) \quad \begin{cases} x = x_1 - x_2 \\ y = y_1 - y_2 \\ z = z_1 - z_2 \end{cases}$$

läßt sich in bekannter Weise die Translationsenergie des Moleküls von Rotation und Schwingung separieren. Man erhält

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_1 + m_2}{2} (\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2 + \dot{\zeta}^2) + \frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

daraus die Maßbestimmung des  $q$ -Raums

$$(5) \quad ds^2 = (m_1 + m_2)(d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2) + \mu(dx^2 + dy^2 + dz^2)$$

und nach (1) die Wellengleichung der Undulationsmechanik

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{m_1 + m_2} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \zeta^2} \right) \\ & + \frac{1}{\mu} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E_{\text{pot}}(xy z)) \Psi = 0 \end{aligned} \right.$$

Man erkennt, daß  $\Psi$  in zwei Faktoren zerfällt, die einzeln nur von je einem Koordinatentripel abhängen

$$\Psi = f_{(xy z)} \cdot g(\xi \eta \zeta)$$

und für welche die Differentialgleichungen gelten

$$(7) \quad \frac{1}{m_1 + m_2} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} E_t \cdot g = 0$$

$$(8) \quad \frac{1}{\mu} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E_t - E_{\text{pot}(xyz)}) \cdot f = 0$$

Hinzu kommen, wie erwähnt, die „Randbedingungen“, daß  $f$  und  $g$  im ganzen  $q$ -Raum endlich, eindeutig und stetig seien.

Die Diskussion des Anteils  $g$  von  $\Psi$  hat Schrödinger in II § 3, 4 und ausführlicher in seiner Arbeit zur Einsteinschen Gastheorie<sup>1)</sup> gegeben, wir bemerken nur, daß  $E_t$  der Translationsenergie des Moleküls entspricht und beschränken uns im weiteren auf die Berechnung von  $f$  aus (8).

Nach Einführung von Polarkoordinaten ( $r \vartheta \varphi$ ) an Stelle der ( $xyz$ ) und Multiplikation mit  $\mu$  entsteht die Gleichung

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \right\} \\ & + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - E_t - E_{\text{pot}}(r)] f = 0 \end{aligned} \right.$$

die eine abermalige Aufspaltung von  $f$  in drei Faktoren erlaubt, die einzeln nur von je einer Koordinate abhängen:

$$(10) \quad f = R_{(r)} \cdot \Theta_{(\vartheta)} \cdot \Phi_{(\varphi)} = R_{(r)} Y_{(\vartheta \varphi)}$$

Denn

$$(11) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \Delta Y = 0$$

ist die Differentialgleichung der Kugelflächenfunktionen<sup>2)</sup> und ergibt für die Eigenwerte

$$\Delta = n(n+1) \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

die Eigenfunktionen

$$Y_n(\vartheta \varphi) = P_{n,m}(\cos \vartheta) \cdot (a_m \cos m \varphi + b_m \sin m \varphi) \quad m = 0, 1 \dots n$$

unter  $P_{n,m}(x)$  eine zugeordnete Legendresche Funktion  $m$ -ter Ordnung verstanden, nämlich

$$P_{n,m} = \sqrt{1-x^2}^m \frac{d^m}{dx^m} P_n(x)$$

Ersetzt man demgemäß die geschweifte Klammer in (9) durch  $-n(n+1)f$ , so entsteht die Differentialgleichung für  $R$ , in die wir nach Multiplikation mit  $r_0^2$  gleich die unabhängige Veränderliche

$$(12) \quad \rho = \frac{r}{r_0} \quad \text{und später} \quad \xi = \rho - 1 = \frac{r - r_0}{r_0}$$

1) Phys. Ztschr. 27. S. 95. 1926.

2) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Methoden d. math. Physik I, Kap. V § 9, 4. Berlin (Springer) 1924.

eingeführen. (Damit sind wir von der Schrödingerschen Bezeichnung unwesentlich abgewichen, es geschieht zum bequemeren Vergleich mit den früheren Arbeiten über denselben Gegenstand. Eine Verwechslung von  $\xi$  mit der Schwerpunktsabszisse ist nicht zu befürchten.) Mit der Abkürzung  $J$  für das Trägheitsmoment  $\mu r_0^2$  der Molekel im Ruhezustand ergibt sich

$$(13) \quad \frac{1}{\rho^3} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[ \frac{8\pi^2 J}{h^2} (E - E_t - E_{\text{pot}(\rho)}) - \frac{n(n+1)}{\rho^2} \right] R = 0$$

welche Gleichung noch durch Einführung einer neuen abhängigen Variablen

$$(14) \quad F_\omega = \rho R_{(\rho)}$$

zu

$$(15) \quad F'' + \left[ \frac{8\pi^2 J}{h^2} (E - E_t - E_{\text{pot}(\rho)}) - \frac{n(n+1)}{\rho^2} \right] F = 0$$

vereinfacht werden kann. ( $F''$  deutet wie üblich zweimalige Ableitung nach der jeweils gerade benützten unabhängigen Variablen an.)

Für die weitere Rechnung kommt es nun darauf an, ob man als erste Näherung von der Vorstellung eines rein harmonischen Oszillators ausgehen will, oder nach dem Vorgang von Kratzer<sup>1)</sup> das Potential der Bindungskräfte durch eine Coulombsche Anziehung der (als Ionen gedachten) Atome und ein Abstoßungsglied proportional  $1/\rho^2$  beschreiben will. Fraglos kommt man dem wirklichen Kräfteverlauf im Sinne des alten Bildes näher, wenn man mit Kratzer ansetzt:

$$(16) \quad E_{\text{pot}} = E' - (2\pi\nu_0)^2 J \left\{ \frac{1}{\rho} - \frac{1}{2\rho^2} + c_3 \xi^3 + c_4 \xi^4 + \dots \right\}$$

Solche Erfahrungen der Punktmechanik bleiben bestehen vom Standpunkt der Wellentheorie, in diesen Zügen kommt die tiefgehende mathematische Verwandtschaft beider Fragestellungen zum Ausdruck.

Doch führt auch der Ansatz einer in erster Näherung rein harmonischen Bindung

$$(17) \quad E_{\text{pot}} = -D + \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2} \{ \xi^2 + c_3' \xi^3 + c_4' \xi^4 + \dots \}$$

1) A. Kratzer, Ztschr. f. Phys. 3. S. 289. 1920 oder A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien“, 4. Aufl. Zusatz 15. Braunschweig (Vieweg) 1924.

zum Ziel. Die Rechnung wird sogar einfacher auf diesem Weg. Ich werde weiter unten begründen, warum mir trotzdem der andere überlegen erscheint.

Vergleicht man beide Ansätze, etwa durch Entwicklung von (16) nach  $\xi$ , woraus

$$E_{\text{pot}} = E' + \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2} \{-1 + \xi^2 - (2c_3 + 2)\xi^3 - (2c_4 - 3)\xi^4 - \dots\}$$

so ergeben sich die Bedeutungen

$$(18) \quad \begin{cases} E' = -D + \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2} \\ c_3' = -2 - 2c_3 & c_4' = +3 - 2c_4 \dots \end{cases}$$

$E'$  ist nach (16) im Fall verschwindender Zusatzglieder ( $c_3 = c_4 = 0$ ) gleich der potentiellen Energie des dissoziierten Zustands, wir setzen es daher gleich Null und erhalten damit die Dissoziationsarbeit

$$(18') \quad D = \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2}$$

Mit den Abkürzungen

$$(19) \quad A = \frac{8\pi^2 J(E - E_t + D)}{h^2} \quad \frac{1}{x} = \frac{4\pi^2 \nu_0 J}{h}$$

und unter Benutzung von (16) bzw. (17) entstehen aus (15) die beiden Differentialgleichungen:

$$(20) \quad \begin{cases} F'' + \left[ A + \frac{2}{x^2} \right. \\ \left. \left( -\frac{1}{2} + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} + c_3(\varrho - 1)^3 + c_4(\varrho - 1)^4 + \dots \right) \right. \\ \left. - \frac{n(n+1)}{\varrho^3} \right] F = 0 \end{cases}$$

bzw.

$$(21) \quad F'' + \left[ A - \frac{1}{x^2} (\xi^2 + c_3' \xi^3 + c_4' \xi^4 + \dots) - \frac{n(n+1)}{(1+\xi)^2} \right] F = 0$$

Zur Lösung beider wird in den Paragraphen 2—4 ein Näherungsverfahren angegeben werden. Es ist aber zweckmäßig, sich von vornherein eine Übersicht über die Größenordnung der in Betracht kommenden Glieder zu verschaffen. Dabei kann man sich zunächst von den aus der Punktmechanik genommenen Bildern leiten lassen. Die so gewonnene Ab-

schätzung bedarf aber natürlich einer wellentheoretischen Rechtfertigung.

Zunächst ist die dimensionslose Größe  $\kappa$  mit beobachteten Werten  $\nu_0$  und  $J$  und dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  von der Größenordnung  $10^{-2}$ . Sie hat aus diesem Grund schon Kratzer als Entwicklungsparameter gedient. (Er wie auch Sommerfeld bezeichnen sie mit  $u$  und verstehen unter  $\kappa$  eine andere Konstante!).  $n$  tritt in der neuen Theorie an die Stelle der Rotationsquantenzahl und bezeichnet daher die Nummer der Bandenlinie innerhalb einer Teilbande. Beschränkt man die Betrachtung auf Zustände, bei denen (größenordnungsmäßig) nur das Gebiet der zehn ersten Bandenlinien angeregt ist, so wird  $n(n+1) \sim 1/\kappa$  und die von Schrödinger eingeführte Größe

$$(22) \quad \varepsilon = \kappa^2 n(n+1)$$

wird selbst proportional  $\kappa$ . Bestimmt man schließlich noch die bei der Oszillatorvorstellung in Betracht kommenden maximalen Ausschläge  $\xi$  aus der Vergleichung (vgl. Gl. 21)

$$\frac{n(n+1)}{(1+\xi)^2} \sim \frac{1}{\kappa^2} \xi^2$$

weil das einer Gleichverteilung der Energie auf Rotation und Schwingung entspricht, so ergibt sich

$$\xi^2 \sim \kappa \quad \text{also} \quad \xi = \rho - 1 \sim \kappa^{1/2}$$

Die wellentheoretische Rechnung kann sich freilich nicht auf diesen Variablenbereich beschränken, sondern muß auch beliebig große  $\xi$ -Werte in Betracht ziehen. Da sich aber herausstellen wird, daß die Amplituden der in Betracht kommenden Eigenschwingungen nur in dem angegebenen Bereich merklich von Null verschieden sind, so wird angenommen, daß die Rechnung trotzdem zu richtigen Ergebnissen führt, wenn  $\xi$  als  $\sim \kappa^{1/2}$  betrachtet wird. Auf eine strenge mathematische Sicherstellung soll hier nicht eingegangen werden, doch liegt schon im übereinstimmenden Ergebnis der beiden sehr verschiedenen Näherungsverfahren, die wir einschlagen werden, ein Beweis für die Zulässigkeit dieser Rechnungsführung.

Sind vollends die Koeffizienten  $c_i, c'_i$  in (20) und (21) höchstens  $\sim 1$ , so wird man nach dem Gesagten die Gleichung (20) in folgender Weise ordnen:

$$(23) \quad \begin{cases} F'' + \left[ \left( A + \frac{2}{x^2} \left( -\frac{1}{2} + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} \right) - \frac{n(n+1)}{\varrho^2} \right) \right. \\ \left. + c_3(\varrho - 1)^3 + c_4(\varrho - 1)^4 \dots \right] F = 0 \end{cases}$$

und darin die Glieder mit  $c_3$  und  $c_4$  als „Störungsglieder“ erster und zweiter Ordnung ansehen. In (21) läßt sich die Größenordnung am besten in Evidenz setzen, indem man das Schlußglied nach  $\xi$  entwickelt, dann mit  $x$  durchmultipliziert und die neue unabhängige Variable

$$\eta = x^{-1/2} \xi$$

einführt. Es entsteht

$$(24) \quad \begin{cases} F'' + \left[ \left( A x - \frac{\epsilon}{x} - \eta^2 \right) + x^{1/2} \left( + 2 \frac{\epsilon}{x} \eta + c_3' \eta^3 \right) \right. \\ \left. + x \left( - 3 \frac{\epsilon}{x} \eta^2 - c_4' \eta \right) + \dots \right] F = 0 \end{cases}$$

Von diesen beiden Differentialgleichungen wird im folgenden ausgegangen.

## § 2. Das Spektrum in erster Näherung bei der Kratzerschen Annahme über das Potential

Als „ungestörtes Problem“ entnehmen wir aus Gleichung (23) die Aufgabe, Eigenwerte und Eigenfunktionen der Differentialgleichung

$$(25) \quad F'' + \left[ \left( A - \frac{1}{x^2} \right) + \frac{2}{x^2 \varrho} - \frac{1 + \epsilon}{x^2 \varrho^2} \right] F = 0$$

für das Grundgebiet der reellen positiven  $\varrho$  zu finden. Randbedingung ist die Forderung der Endlichkeit in den beiden singulären Stellen  $\varrho = 0$  und  $\varrho = \infty$ , von denen die zweite eine wesentliche Singularität ist. Das Verfahren ist weitgehend dasselbe, wie es Schrödinger in I, § 1 zur Auflösung seiner Gleichung (7) verwendet und ausführlich besprochen hat, ich kann mich daher kurz fassen.

Die an der Stelle  $\varrho = 0$  determinierende Fundamentalgleichung wird im vorliegenden Fall

$$\alpha(\alpha - 1) - \frac{1}{x^2} (1 + \epsilon) = 0$$

mit den Wurzeln

$$(26) \quad \alpha_1 = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{x} \sqrt{\frac{x^2}{4} + 1 + \epsilon} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{x} \sqrt{1 + \epsilon'}$$



Es war für das Folgende bequem, für die Größe

$$(27) \quad \varepsilon' = \varepsilon + \frac{x^2}{4} = x^2(n + 1/2)^2$$

noch eine neue Bezeichnung einzuführen; wir bemerken, daß auch  $\varepsilon'$  wie  $\varepsilon$  von der Größenordnung  $x$  wird, wenn man die Zahl  $n$  auf die Ordnung 10 beschränkt. Doch ist die Rechnung zunächst unabhängig von dieser Einschränkung.

Die zwei Potenzreihen, welche als Fundamentallösungen in der Umgebung der Stelle  $\rho = 0$  auftreten, beginnen also (das ist die Bedeutung der „determinierenden Fundamentalgleichung“) mit den Potenzen  $\rho^{\alpha_1}$  und  $\rho^{\alpha_2}$ . Wie man sieht, erfüllt nur die erste, eine ganze transzendente Funktion, die Forderung der Endlichkeit in  $\rho = 0$ , sie stellt bereits die gesuchte Lösung dar. Um sie in geschlossener Form zu erhalten, transformieren wir (25) mit

$$(28) \quad F = \rho^{\alpha_1} G$$

auf die Laplacesche Gleichung

$$(29) \quad \begin{cases} G'' + \frac{2\alpha_1}{\rho} G' + \left[ A' + \frac{2}{x^2 \rho} \right] G = 0 \\ \left( A' = A - \frac{1}{x^2} \right) \end{cases}$$

Unsere ganze transzendente Lösung  $F$  geht dabei in eine ebensolche Funktion  $G$  über, die im Nullpunkt entwickelt, mit einem konstanten Glied beginnt. Die Lösungen von Gleichung (29) lassen sich als komplexe Integrale darstellen. Wie man z. B. in dem Lehrbuch von Schlesinger<sup>1)</sup> nachlesen kann, genügt

$$(30) \quad G_{(\rho)} = \int_L e^{ze} (z - c_1)^{\gamma_1 - 1} (z - c_2)^{\gamma_2 - 1} dz$$

der Gleichung (29), wenn der Integrationsweg  $L$  so gewählt wird, daß

$$(31) \quad \int_L \frac{d}{dz} [e^{ze} (z - c_1)^{\gamma_1} (z - c_2)^{\gamma_2}] dz = 0$$

Dabei bedeuten

$$(32) \quad \begin{cases} c_1 = \pm \sqrt{-A'} \\ \gamma_i = \alpha_1 + \frac{1}{x^2 c_i} = \frac{1}{2} + \frac{1}{x} \sqrt{1 + \varepsilon'} + \frac{1}{x^2 c_i} \end{cases}$$

1) L. Schlesinger, Einf. in d. Theorie der gew. Differentialgleichungen 3. Aufl. Berlin (VWV) 1922; vor allem die Nummern 67/68.

und wir bemerken, daß der Realteil von  $\gamma_1$  immer positiv ist. Es lassen sich stets zwei wesentlich verschiedene Integrationswege für das Integral in (30) angeben, jeder andere erweist sich nach unwesentlichen Deformationen als linear aus ihnen zusammensetzbar. Demgemäß liefert (30) gerade zwei linear unabhängige Lösungen, wie es sein muß. Wir wählen als Integrationsweg  $L_i$  ( $i = 1, 2$ ):

1. Einen aus dem Unendlichen kommenden, die Stelle  $z = c_i$  umkreisenden und ins Unendliche zurückführenden Weg, wenn das zugehörige  $\gamma_i$  ungeradzahlig ist. Dabei ist zu beachten, daß man sich in solcher Richtung ins Unendliche bewegt, daß  $e^{\rho e}$  für realpositives  $\rho$  gegen Null konvergiert, wodurch von selbst der Bedingung (31) genügt wird.

Die asymptotische Reihenentwicklung einer solchen Lösung für  $\lim \rho \rightarrow \infty$  beginnt mit dem Glied

$$(33) \quad G_i = \text{const } e^{c_i e} \rho^{-\gamma_i} + \dots$$

2. Einen in gleicher Richtung aus dem Unendlichen kommenden, in  $z = c_i$  endigenden Weg, wenn  $\gamma_i$  positiv geradzahlig ist. Auch in diesem Falle gilt die asymptotische Darstellung (33), nur mit anderem Wert der Konstanten.

3. Eine einfache Umkreisung des Punktes  $z = c_2$ , wenn  $\gamma_2 = 0$  oder  $= -l$  (d. h. negativ geradzahlig) ist.  $\gamma_1$  ist, wie wir gesehen haben, alsdann sicher reell und positiv.  $G_2$  reduziert sich auf das Residuum des Integranden von (30) in  $z = c_2$ , welches, von einem konstanten Faktor abgesehen, den Wert hat

$$(34) \quad G_2 = e^{-V^{-A'} e} \cdot \frac{(-1)^k}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k)} (2\sqrt{-A'} \rho)$$

(Die Quadratwurzel selbst ist mit positivem Vorzeichen gedacht.)

$L_{k+l}^{(k)}(x)$  ist eine Abkürzung für das Polynom

$$(35) \quad L_{k+l}^{(k)}(x) = \frac{\Gamma(k+l+1)}{(-1)^k} \sum_{h=0}^l (-1)^{l-h} \binom{k+l}{h} \frac{x^{l-h}}{(l-h)!}$$

wobei noch

$$(36) \quad \gamma_1 - 1 - l = 2\alpha_1 - 1 = \frac{2}{x} \sqrt{1 + \varepsilon'} = k$$

gesetzt ist. Die Bezeichnung der Polynome wurde so gewählt, weil  $L_{k+l}^{(k)}(x)$  für ganzzahliges  $k$  nichts anderes ist als die  $k$ -te Ab-

leitung des  $(k + l)$ -ten Laguerreschen Polynoms.<sup>1)</sup> In der Tat hätten wir, wie später noch deutlich werden wird, bei ganzzahligem Wert von  $k$  (bzw. von  $\alpha_1$ ) uns die ganze Rechnung unter Berufung auf die Differentialgleichung der Laguerreschen Polynome wesentlich erleichtern können. Weil  $k$  aber nach (36) und (26) eine im allgemeinen unganzzahlige Konstante des Moleküls ist, so sind wir auf eine analytische Fortsetzung der Laguerreschen Funktionen geführt worden, welche die Reihe ihrer ganzzahligen Ableitungen sinngemäß interpoliert.

Wenn man die neuen Funktionen, wie oben angedeutet, aus dem Residuum des Integranden von (30) in  $z = c_2$  berechnet und dabei die Größe  $\frac{z - c_2}{c_2 - c_1} = t$  setzt, so findet man leicht eine „erzeugende Funktion“ der Polynome  $L$ . Es ergibt sich die Formel, die später noch von großem Nutzen sein wird:

$$(37) \quad \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+l-\mu}}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k+l-\mu)}(x) t^\mu = e^{-xt} (1+t)^{k+l}$$

Links stehen die einzelnen Polynome  $L$  aufgereiht, allerdings noch mit dem Faktor  $\frac{(-1)^{k+l-\mu}}{\Gamma(k+l+1)}$  versehen, den wir aus diesem Grund in Formel (34) haben stehen lassen. Die angegebene erzeugende Funktion ist von etwas anderer Art als man es gewohnt ist. Die Funktion rechts hat nur dann einen Sinn, wenn bei ihrer Potenzentwicklung der Wert  $(k+l)$  festgehalten wird. Es erscheinen daher links nicht wie gewöhnlich die Polynome mit festem oberem Index, sondern die mit festem unteren Index aufgereiht. Das erlaubt z. B. keinen direkten Vergleich von (37) mit der in dem Lehrbuch von Courant-Hilbert angegebenen erzeugenden Funktion.

Nach dieser mathematischen Exkursion kehren wir zur Auflösung der Differentialgleichung (29) zurück. Man kann jetzt leicht entscheiden, welche Werte von  $A'$  „Eigenwerte“ des Problems sind, d. h. für welche  $A'$  die ganze Transzendent  $G$ , die wir als Lösung erkannt haben, auch für positiv unendliche Werte von  $\rho$  endlich bleibt.

1) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Kap. 2. § 10. 5. 1. Aufl. Berlin (Springer) 1924.

Zunächst werden für beliebige positive Werte von  $A'$  die  $c_i$  rein imaginär und der Realteil beider  $\gamma_i$  nach (32) positiv. Formel (33) zeigt, daß sowohl  $G_1$  als  $G_2$  in diesem Fall endlich bleiben, also auch die irgendwie linear aus ihnen zusammengesetzte Lösung  $G$ . Wir erhalten somit das „Streckenspektrum“

$$0 < A' < \infty$$

oder, nach (18) (19) und (29)

$$(38) \quad E > E_i$$

In Worten bedeutet das: *Alle diejenigen Energiewerte des Systems, welche die reine Translationsenergie übersteigen, und bei welchen nach der alten Vorstellung das Molekül in seine Bestandteile dissoziiert und daher nicht gequantelt ist, sind als Eigenwerte zugelassen.*

Für negative  $A'$  werden die  $c_i$  beide reell,  $c_1 > 0$  und  $G_1$  unter allen Umständen unendlich für  $\rho \rightarrow \infty$ . Es sind also nur solche Werte von  $A'$  zulässig, für welche  $G_2$  allein schon die ganze Transzendente  $G$  darstellt. Man kann nun leicht zeigen, daß dies für unganzzahliges oder positiv ganzzahliges  $\gamma_2$  nicht zutrifft, denn man erhält  $G$  in diesen Fällen aus (30), wenn man für  $L$  eine „Doppelschleife“ um  $c_1$  und  $c_2$  wählt, oder (falls  $\gamma_i$  ganzzahlig ist) eine von  $c_i$  ausgehende,  $c_k$  umkreisende und nach  $c_i$  zurückführende einfache Schleife, oder (wenn  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  ganzzahlig sind) einfach die Verbindungsstrecke  $c_1 c_2$ . Alle diese Wege lassen sich aber durch unwesentliche Deformationen mit einem aus  $L_1$  und  $L_2$  zusammengesetzten Weg zur Deckung bringen.  $G$  ist daher in all diesen Fällen ein lineares Aggregat von  $G_1$  und  $G_2$ .

*Es bleiben allein noch diejenigen diskreten negativen Werte von  $A'$ , für welche  $\gamma_2 = -l$ . ( $l = 0, 1, 2 \dots$ )*

In diesem Fall stellt tatsächlich  $G_2$  nach Formel (34) allein die ganze transzendente Lösung dar, die für realpositives unendliches  $\rho$  verschwindet.

Aus  $\gamma_2 = -l$  folgt aber nach (32)

$$(39) \quad -A' = \frac{1}{x^2} \left[ \sqrt{1 + \epsilon'} + x(l + 1/2) \right]^{-2} = \frac{1}{x^2} \left[ \sqrt{1 + \epsilon'} + \delta \right]^{-2}$$

Formel (39) stellt das Spektrum diskreter Eigenwerte unseres Problems dar, diese haben eine Häufungsstelle bei  $A' = 0$ . Führt man nunmehr die früher besprochene Beschränkung von  $\epsilon'$

auf die Größenordnung  $\kappa$  ein und verlangt gleichzeitig, daß  $l$  nur bis zu wenigen Einheiten ansteigen soll (was gleich nachher begründet werden wird), so ist

$$(40) \quad \delta = \kappa(l + 1/2)$$

wie  $\varepsilon'$  von der Ordnung  $\kappa$ .  $A'$  läßt sich dann aus (39) wie folgt entwickeln

$$(41) \quad A' + \frac{1}{\kappa^2} = A = \frac{1}{\kappa^2} (2\delta + \varepsilon' + \dots)$$

Daraus ergeben sich nach (19) folgende diskrete Energie- (vorsichtiger Frequenz-)Werte:

$$(42) \quad E = E_l - D + h\nu_0(l + 1/2) + \frac{h^2}{8\pi^2 J} (n + 1/2)^2 \dots$$

Es entstehen also die ersten Glieder der bekannten Bandenformel.  $(l + 1/2)$  spielt dabei die Rolle der Oszillationsquantenzahl, was nachträglich ihre Einschränkung auf die Größenordnung 1 rechtfertigt.

Als Ergebnis der neuen Theorie findet man erstens das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums, zweitens die Halbzahligkeit sowohl der „Oszillations-“ als der „Rotationsquantenzahl“ in den Frequenzen des diskreten Spektrums. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Hrn. Prof. Kratzer wird beides von der Erfahrung bestätigt. Zur Entscheidung über die Halbzahligkeit des Oszillationsquantums ist bis jetzt nur ein Fall geeignet, nämlich der von Mulliken<sup>1)</sup> untersuchte Isotopeneffekt an  $BO$ . Er spricht für die Halbzahligkeit desselben.<sup>2)</sup> Andererseits wird bekanntlich die Halbzahligkeit des Rotationsquantums von vielen Bandenspektren gefordert. Diese Aussage läßt sich dahin erweitern, daß von den einfachen Banden ohne Nullzweig (um solche handelt es sich hier) jedenfalls alle mit halbzahligen Rotationsquanten verträglich sind.

### § 3. Störungsrechnung

In III Teil 1 bespricht E. Schrödinger eine Methode, die es erlaubt, den Einfluß kleiner Korrektionsglieder in der Wellengleichung auf Eigenwerte und Eigenfunktionen approxi-

1) Phys. Rev. 25. S. 259. 1925.

2) Desgleichen scheint nach der Vorankündigung von W.W. Watson, in der Nature 117. S. 692. 1926 der Isotopeneffekt an Magnesiumhydrid für sie zu sprechen.

mativ zu bestimmen. Es lassen sich auch hier Parallelen ziehen zur Störungsrechnung der Punktmechanik, insbesondere entspricht der Entartung bei mehreren Freiheitsgraden das Auftreten mehrfacher Eigenwerte in einer partiellen Differentialgleichung. Diese Komplikation begegnet uns nicht, wenn wir daran gehen, die Differentialgleichung (23) durch schrittweise Berücksichtigung der Glieder mit  $c_3$  und  $c_4$  zu integrieren. Dagegen wird es notwendig sein, das Näherungsverfahren einen Schritt weiter fortzusetzen und außerdem eine Besonderheit der Störungsglieder zu berücksichtigen, die bei unserem Problem auftritt. Wir leiten zunächst einige allgemeine Formeln ab.

Es sei

$$(43) \quad L[y] + \lambda M_{(\omega)} y + \lambda^2 N_{(\omega)} y + \dots + D_{(\omega)} \cdot E \cdot y = 0$$

eine durch Multiplikation mit der Dichtefunktion  $D_{(\omega)}$  (sie wird sonst allgemein mit  $\rho_{(\omega)}$  bezeichnet) auf selbstadjungierte Form

$$L[y] = (P_{(\omega)} y')' + Q_{(\omega)} \cdot y$$

gebrachte, Sturm-Liouvillesche Differentialgleichung. Die nach der kleinen Größe  $\lambda$  entwickelten Glieder spielen in ihr die Rolle von Korrekturen. Am Rand des Grundgebiets seien homogene Randbedingungen vorgeschrieben, so daß sich daraus die Orthogonalitätsbeziehungen der Eigenfunktionen ableiten lassen.

Es seien ferner  $E_i$  die Eigenwerte und  $u_i(x)$  die (schon normierten) Eigenfunktionen des „ungestörten“ Problems

$$(44) \quad L[y] + D_{(\omega)} \cdot E y = 0$$

im selben Grundgebiet und mit den gleichen Randbedingungen. Für sie sind die Gleichungen erfüllt

$$\int D u_i u_k dx = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq k \\ 1 & \text{,, } i = k \end{cases}$$

(Integrale ohne Grenzangabe beziehen sich hier auf das ganze Grundgebiet.) Nimmt man an, daß die Eigenwerte  $E_i^*$  und die Eigenfunktionen  $u_i^*(x)$  der vollständigen Gleichung (43) wegen ihrer Stetigkeitseigenschaften durch Potenzentwicklungen aus denen von (44) hervorgehen:

$$\begin{aligned} E_i^* &= E_i + \lambda E_i' + \lambda^2 E_i'' + \dots \\ u_i^*(x) &= u_i(x) + \lambda v_i(x) + \lambda^2 w_i(x) + \dots \end{aligned}$$

so erhält man für die zunächst unbestimmten Konstanten  $E_i' E_i''$

und Funktionen  $v_i(x)w_i(x)$  Rekursionsformeln, wenn man die obenstehenden Reihen in (43) einsetzt und neu nach  $\lambda$  entwickelt. Gleichung (43) nimmt die Gestalt an:

$$(43') \quad \begin{cases} \{L[u_i] + D E_i u_i\} \\ + \lambda \{L[v_i] + D E_i v_i + M u_i + D E_i' u_i\} \\ + \lambda^2 \{L[w_i] + D E_i w_i + M v_i + D E_i' v_i + N u_i + D E_i'' u_i\} \\ + \dots = 0 \end{cases}$$

Nach einem oft benützten Schlußverfahren darf man hieraus auf das Verschwinden der einzelnen Klammern schließen. (Übrigens ist es gut, sich daran zu erinnern, daß dabei eine gewisse Willkür bleibt, denn logisch folgt nur das Verschwinden der Klammerausdrücke bis auf Größen nächst kleinerer Ordnung. Von dieser Freiheit wird bekanntlich in der Störungstheorie der Punktmechanik Gebrauch gemacht.)

Ehe wir aber die Rekursionsformeln aufstellen, erweitern wir die Voraussetzungen der Rechnung noch um einen Schritt. Wir nehmen an, daß der Eigenwertparameter  $E$  auch in den Funktionen  $M$  und  $N$  explizit auftritt. Es ist ja nur der einfachste, wenn auch gewohnte, Fall, daß  $E$  lediglich Koeffizient eines Gliedes der Differentialgleichung ist. Von vornherein steht nichts im Weg, diesen Parameter, ja noch andere verfügbare Konstanten in beliebiger Verbindung mit der Differentialgleichung anzunehmen und zu fragen, welche Werte sie haben müssen, damit eine mit den Randbedingungen vereinbare Lösung sich ergibt. Beim Molekülproblem wird es sich, nach einer später vorzunehmenden Transformation, nicht vermeiden lassen, daß der Eigenwertparameter in die Störungsglieder eindringt. Sei also  $M = M_{(E, x)}$  und ebenso  $N = N_{(E, x)}$ , dann sind nach Einsetzen der Reihen für  $E_i^*$  auch diese Funktionen noch zu entwickeln, z. B.

$$M = M_{(E, x)} + \lambda \frac{\partial M}{\partial E_i} E_i' + \dots$$

$\frac{\partial M}{\partial E_i}$  steht in leicht verständlicher Weise für  $\frac{\partial M}{\partial E}(E_i, x)$ . Für das Glied mit  $\lambda^2$  in (43') folgt aus dieser Erweiterung lediglich ein Zusatz  $\frac{\partial M}{\partial E_i} E_i' u_i$  in der Klammer.

Es ergeben sich jetzt aus (43') zunächst die Gleichungen

$$(45)_0 \quad L[u_i] + D E_i u_i = 0$$

$$(45)_1 \quad L[v_i] + D E_i v_i = -(M_{(E_i x)} + D E_i') u_i$$

$$(45)_2 \quad L[w_i] + D E_i w_i = - \left( N_{(E_i x)} + \frac{\partial M}{\partial E_i} E_i' + D E_i'' \right) u_i \\ - (M_{(E_i x)} + D E_i') v_i$$

Davon drückt die erste nur unsere Voraussetzung aus, daß  $E_i u_i$  Eigenwert und Eigenfunktion der ungestörten homogenen Differentialgleichung (44) sind. Alle nächstfolgenden sind inhomogene Gleichungen, deren linke Seiten mit derjenigen von (44) übereinstimmen und in denen der Parameter  $E$  den  $i$ ten Eigenwert der homogenen Gleichung angenommen hat. Es ist bekannt, daß unter diesen Umständen nur dann überhaupt Lösungen der inhomogenen Gleichung existieren, wenn die durch  $D_{(v)}$  geteilte rechte Seite auf der zu  $E_i$  gehörigen Eigenfunktion  $u_i$  orthogonal ist. Physikalisch gesprochen: Die Verteilung der mit einer Eigenfrequenz erregenden Kraft muß so sein, daß sie insgesamt keine Arbeit leistet, wenn eine Resonanzkatastrophe vermieden werden soll. In der rechten Seite der Gleichung (45)<sub>1</sub> (und jeder folgenden) ist aber gerade noch ein Faktor  $E_i'$  (bzw.  $E_i''$  usf.) verfügbar, durch dessen Wahl die Orthogonalität auf  $u_i$  sichergestellt werden kann.

Wir bestimmen also  $E_i'$  zunächst so, daß

$$\int (M_{(E_i x)} + D E_i') u_i^2 dx = \int M u_i^2 dx + E_i' \cdot 1 = 0$$

woraus

$$(46) \quad E_i' = - \int M u_i^2 dx$$

Für diese Wahl von  $E_i'$  gibt es eine Lösung  $v_i$  der inhomogenen Gleichung (45)<sub>1</sub>. Sie läßt sich als Reihe nach den Eigenfunktionen der homogenen Gleichung ansetzen

$$v_i = \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_{ik} u_k$$

Entwickelt man gleichzeitig die durch  $D$  geteilte rechte Seite von (45)<sub>1</sub> nach den  $u_k$

$$(47) \quad - \left( \frac{M}{D} + E_i' \right) u_i = \sum c_{ik} u_k \quad \text{mit} \quad \begin{cases} c_{ik} = - \int M u_i u_k dx \\ c_{ii} = 0 \end{cases}$$



so folgt durch Einsetzen beider Reihen in (45)<sub>1</sub> und Vergleich entsprechender Glieder mit Berücksichtigung, daß

$$L_{[u_k]} + D E_k u_k = 0$$

die „Resonanzformel“

$$(48) \quad \gamma_{ik} = \frac{c_{ik}}{E_i - E_k}$$

$\gamma_{ii}$  geht daraus in der unbestimmten Form  $\frac{0}{0}$  hervor, in der Tat ist es noch frei wählbar, weil die erregende Kraft auf die zu ihr orthogonale Eigenschwingung  $u_i$  ohne jeden Einfluß ist. Man wählt es zweckmäßig so, daß auch

$$u_i^* = u_i + \lambda v_i$$

normiert ist, daß also

$$\int D(u_i + \lambda v_i)^2 dx = 1 \quad \text{woraus} \quad \gamma_{ii} = 0 + \lambda \dots$$

Dieses Verfahren — zuerst Bestimmung der *Eigenwert*-korrektur, so daß die rechte Seite der inhomogenen Gleichung die Orthogonalitätsforderung erfüllt; dann Entwicklung der Zusatzlösung zur *Eigenfunktion* und der durch  $D$  dividierten rechten Seite nach den  $u_k$  und Ableiten der „Resonanzformel“ — wiederholt sich nun auf jeder Stufe der Näherung. Für unsere Zwecke leiten wir nur noch die zweite Korrektur des Eigenwerts ab, indem wir verlangen:

$$\int \left( N + \frac{\partial M}{\partial E_i} E_i' + D E_i'' \right) u_i^2 dx + \int (M + D E_i') u_i v_i dx = 0$$

Nach Einsetzen der Reihe für  $v_i$  ergibt das den Wert

$$(49) \quad E_i'' = - \int N u_i^2 dx + \sum c_{ik} \gamma_{ik} - E_i' \int \frac{\partial M}{\partial E_i} u_i^2 dx$$

Nach dieser allgemeinen Betrachtung wenden wir uns aufs Neue dem Molekülproblem zu.

Soweit es bis jetzt entwickelt ist, hätte man die Differentialgleichung (23) mit (43) und (25) bzw. (29) mit (44) zu identifizieren, und dann nach (46) bis (49) die Verstimmung des Eigenwerts  $\lambda$  zu berechnen. Doch ist zu bedenken, daß die oben dargestellte Störungsrechnung zunächst nur auf Probleme ohne Streckenspektrum Bezug hat. Wollte man ein solches berücksichtigen, so wären die benutzten Reihenentwicklungen nach den  $u_k$  noch durch Integrale über die Eigenfunktionen

des kontinuierlichen Spektrums zu erweitern und die Schlußformeln dementsprechend abzuändern. Dieser Umständlichkeit entgeht man auf die jetzt zu beschreibende Weise, es wird dadurch auch, was praktisch sehr wichtig ist, eine bequeme Ausrechnung der in (46) bis (49) vorkommenden Integrale ermöglicht.

Man führe in das Problem zuerst die neue unabhängige Variable

$$(50) \quad \sigma = 2 \sqrt{-A' \rho}$$

ein (unter der Wurzel sei der positive Wert derselben verstanden). Die Besonderheit dieser Transformation besteht darin, daß sie den Eigenwert  $A'$  enthält und daß sie deshalb das Grundgebiet der alten Variablen  $0 < \rho < +\infty$  in zwei verschiedene Grundgebiete von  $\sigma$  projiziert, für negative  $A'$  (Bereich des diskreten Spektrums) in das reelle Grundgebiet  $0 < \sigma < +\infty$ , für positive  $A'$  (kontinuierlicher Eigenwertbereich) in das imaginäre Grundgebiet  $0 < \sigma < \infty \sqrt{-1}$ . Fragt man also nach den Lösungen der nach Division mit  $-4A'$  infolge der Transformation (50) aus (29) hervorgehenden Gleichung

$$(51) \quad G'' + \frac{2\alpha_2}{\sigma} G' + \left[ -\frac{1}{4} + \frac{1}{x^2 \sqrt{-A' \sigma}} \right] G = 0$$

die im Grundgebiet der positiven reellen Halbachse mit Einschluß der Ränder endlich bleiben, so ergeben sich nur die dem diskreten Eigenwertespektrum von (29) entsprechenden Lösungen. Es ist also eine Abtrennung des kontinuierlichen Spektrums erfolgt und die Formeln (46) bis (49) der Störungsrechnung sind anwendbar.

Die Eigenwerte  $B_l = \frac{1}{x^2 \sqrt{-A'}}$  der Gleichung (51) haben nach (39) und (36) die positiven Werte

$$(52) \quad B_l = \frac{1}{x^2 \sqrt{-A'}} = \frac{1}{x} (\sqrt{1 + \varepsilon'} + \delta) = (l + 1/2) + \frac{k}{2}$$

sie haben keine im Endlichen gelegene Häufungsstelle mehr, sondern laufen ins Unendliche.

Die zugehörigen Eigenfunktionen gehen aus (34) hervor und lauten (unter Weglassung des nunmehr überflüssigen Index 2, an dessen Stelle wir die Zugehörigkeit zum  $l$ ten Eigenwert vermerken)

$$(53) \quad G_l(\sigma) = \alpha_l e^{-\frac{\sigma}{2}} \frac{(-1)^k}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k)}(\sigma)$$

( $\alpha_l$  ist ein später zu bestimmender Normierungsfaktor).

Man bemerke aber, daß die Eigenfunktion  $G_l(\sigma)$  nicht durch eine einheitliche Transformation aus den  $G_l(\rho)$  gewonnen sind, sondern die das Verhältnis  $\sigma/\rho$  bestimmende Größe  $A'$  hat bei jeder einzelnen solchen Transformation einen anderen Wert  $A'_l$ . Eine einheitliche Transformation mit festem Wert  $A'$  wäre nicht imstande, die Eigenfunktionen der einen Differentialgleichung in die der andern überzuführen! Man kann deshalb auch eine nach den Eigenfunktionen von (50) entwickelte willkürliche Funktion

$$f(\sigma) = \sum c_k G_k(\sigma)$$

nicht in eine Entwicklung nach den  $G(\rho)$ , ohne Benutzung des Streckenspektrums von (25) rücktransformieren.

Nach dem, was früher (S. 377) über die Polynome  $L_{k+l}^{(k)}$  gesagt wurde, kann es nicht wundernehmen, daß die *Differentialgleichung für die abgeleiteten Laguerreschen Polynome*

$$y'' + \frac{k+1}{x} y' + \left[ -\frac{1}{4} + \frac{E + 1/2 - k/2}{x} \right] y = 0$$

mit den Eigenwerten  $E = k + 1$  ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) und den aus  $k$ fach abgeleiteten Laguerrepolyomen gebildeten Eigenfunktionen

$$u_l = e^{-\frac{\sigma}{2}} L_{k+l}^{(k)}$$

immer dann mit (51) identisch ist, wenn dort  $2\alpha_1$  und damit  $k$  ganzzahlige Werte haben.

Durch Multiplikation mit  $\sigma^{2\alpha_1} = \sigma^{k+1}$  geht (51) über in die selbstadjungierte Form

$$(\sigma^{k+1} G')' + \left[ -\frac{\sigma^{k+1}}{4} + \frac{1}{x^2 \sqrt{-A'}} \sigma^k \right] G = 0$$

in welcher die „Dichtefunktion“  $D(\sigma) = \sigma^k$  erkennbar wird. Es sind also die Funktionen  $\sigma^{k/2} \cdot G_l(\sigma)$  sämtlich zueinander orthogonal, sie bilden auch ein vollständiges Orthogonalsystem.

Das kann man folgendermaßen einsehen: Jede Lösung der Differentialgleichung (51), die zu einem positiven Eigenwert  $B$

gehört, ist unter den  $G_i(\sigma)$  der Formel (53) notwendig enthalten. Denn gäbe es eine weitere, etwa  $\bar{G}$  mit dem zugehörigen Eigenwert  $B (> 0)$ , so würde daraus nach (52) ein noch unbekannter negativer Eigenwert  $A'$  der Differentialgleichung (29) folgen, was nach den Ausführungen des § 2 ausgeschlossen ist. Ebenso würde ein *negativer* Eigenwert  $\bar{B}$  von (51) nur zu einem der schon bekannten negativen Werte  $A'$  führen können. Läßt man aber einen Augenblick diese Möglichkeit zu, so nimmt man damit an, die Transformation (50) führe auch bei negativem Wurzelwert auf Lösungen  $\bar{G}$ , die mit Gleichung (51) und mit den Randbedingungen der Endlichkeit in  $\sigma = 0$  und  $\sigma = +\infty$  vereinbar wären. Nun kennt man aber die Lösungen  $\bar{G}$  von (51), zu denen sie führt. Es sind die Funktionen  $G_i$  der Formel (53), für das Argument  $(-\sigma)$  geschrieben. Aus (53) erkennt man leicht, daß sie der Randbedingung für  $\sigma = +\infty$  *nicht* genügen. Wir haben also durch die Beschränkung der Transformation (50) auf den positiven Wurzelwert *sämtliche* Lösungen erhalten, die mit (51) und den Randbedingungen verträglich sind. Diese bilden nach mathematischen Sätzen ein vollständiges System.

Zur *Normierung* der  $G_i(\sigma)$  hat man die Integrale

$$\int_0^{\infty} D(\sigma) G_i^2(\sigma) d\sigma = a_i^2 \int_0^{\infty} \sigma^k e^{-\sigma} \left[ \frac{(-1)^k L_{k+l}^{(k)}}{\Gamma(k+l+1)} \right]^2 d\sigma$$

auszurechnen und gleich 1 zu setzen. Es ergibt sich (vgl. § 5 Gleichung 71)

$$(53') \quad a_i = \frac{1}{\sqrt{\binom{k+l}{l} \Gamma(k+1)}}$$

Wir unterwerfen nunmehr die Störungsglieder von (23) der Transformation (50) und erhalten unter Berücksichtigung von (52) nach Multiplikation mit  $D(\sigma)$  zur Herstellung der selbstadjungierten Form und mit der Bezeichnung von (43)

$$M(\sigma) = c_3 B_l \sum_{p=1}^3 \binom{3}{p-1} \left( \frac{-x^2 B_l}{2} \right)^p \sigma^{k+p}$$

$$N(\sigma) = -c_4 B_l \sum_{p=1}^5 \binom{4}{p-1} \left( \frac{-x^2 B_l}{2} \right)^p \sigma^{k+p}$$

und

$$\frac{\partial M}{\partial B}(\sigma) = c_3 \sum_{p=1}^4 \binom{3}{p-1} p \left( \frac{-\kappa^2 B_l}{2} \right)^p \sigma^{k+p}$$

Bezeichnet man wie in den allgemeinen Formeln der Störungsrechnung die Korrekturen der Eigenwerte durch Striche und schreibt man abgekürzt das Integral

$$(54) \quad \int_0^\infty \sigma^{k+p} G_j G_l d\sigma = J_{jl}^p$$

so wird nach (46) bis (49)

$$(55) \quad \left\{ \begin{aligned} B_l' &= - \int_0^\infty M G_l^2 d\sigma = - c_3 B_l \sum_{p=1}^4 \binom{3}{p-1} \left( \frac{-\kappa^2 B_l}{2} \right)^p J_{ll}^p \\ c_{jl} &= - \int_0^\infty M G_j G_l d\sigma = - c_3 B_l \sum_{p=1}^4 \binom{3}{p-1} \left( \frac{-\kappa^2 B_l}{2} \right)^p J_{jl}^p \\ B_l'' &= - \int_0^\infty N G_l^2 d\sigma - B_l' \int_0^\infty \frac{\partial M}{\partial B} G_l^2 d\sigma + \sum_{j=0}^\infty \frac{c_{jl}^2}{l-j} \\ &= c_4 B_l \sum_{p=1}^5 \binom{4}{p-1} \left( \frac{-\kappa^2 B_l}{2} \right)^p J_{ll}^p \\ &\quad - c_3 B_l' \sum_{p=1}^3 p \binom{3}{p-1} \left( \frac{-\kappa^2 B_l}{2} \right)^p J_{ll}^p + \sum_{j=0}^\infty \frac{c_{jl}^2}{l-j} \end{aligned} \right.$$

In diese Summen sind die im Anhang (§ 5, 72) ausgerechneten Integralwerte  $J_{jl}^p$  einzusetzen, dann ergibt die etwas weitläufige, aber uninteressante Ausrechnung der Summen zunächst

$$(56) \quad B_l' = - c_3 B_l \left[ 3 \epsilon' \delta + \frac{15}{2} \delta^2 + \frac{7}{8} \kappa^2 \right]$$

Das ist eine Korrektur von der nächst kleineren Größenordnung  $\kappa^2 B_l$  als zu erwarten war. (Der Grund dafür wird in § 4 deutlich werden.) Diese Tatsache macht es nötig, das nächste Störungsmitglied immer mit zu berücksichtigen. Man findet

$$(57) \quad B_l'' = - c_3^2 B_l \left[ \frac{15}{4} \delta^2 + \frac{7}{16} \kappa^2 \right] - c_4 B_l \left[ \frac{8}{2} \delta^2 + \frac{3}{8} \kappa^2 \right]$$

Insgesamt ergibt sich die Störung des  $l$ -ten Eigenwerts, wenn

man die Glieder nächst kleinerer Ordnung folgerichtig vernachlässigt, aus (56), (57) und (52) zu

$$A B_i = \frac{1}{\kappa} \left[ -3 c_3 \epsilon' \delta - \left( \frac{15}{2} c_3 + \frac{15}{4} c_3^2 + \frac{3}{2} c_4 \right) \delta^2 - \left( \frac{7}{8} c_3 + \frac{7}{16} c_3^2 + \frac{3}{8} c_4 \right) \kappa^2 \right]$$

Mit

$$B_i = \frac{1}{\kappa} \left[ 1 + \frac{1}{2} \epsilon' + \delta - \frac{1}{8} \epsilon'^2 \right]$$

zusammen ergibt das nach (52) den neuen Eigenwert

$$(58) \left\{ \begin{aligned} (A')^* + \frac{1}{\kappa^2} &= A^* \\ &= \frac{1}{\kappa^2} \left[ 2\delta + \epsilon' - \epsilon'^2 - 3(1 + 2c_3) \epsilon' \delta - \left( 3 + 15c_3 + \frac{15}{2} c_3^2 + 3c_4 \right) \delta^2 - \left( \frac{7}{4} c_3 + \frac{7}{8} c_3^2 + \frac{3}{4} c_4 \right) \kappa^2 \right] \end{aligned} \right.$$

woraus schließlich noch die Frequenzen folgen

$$(59) \left\{ \begin{aligned} E &= E_i - D - \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2} \left( \frac{7}{4} c_3 + \frac{7}{8} c_3^2 + \frac{3}{4} c_4 \right) \\ &+ h\nu_0 \left( l + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - \frac{3}{2} \kappa^2 (1 + 2c_3) \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &+ \frac{h^2}{8\pi^2 J} \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \left[ 1 - \kappa^2 \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &- \frac{h^2}{8\pi^2 J} \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 \left( 3 + 15c_3 + \frac{15}{2} c_3^2 + 3c_4 \right) \end{aligned} \right.$$

*Das ist genau die alte Formel von A. Kratzer für die Bandenspektren zweiatomiger Moleküle in allen Einzelheiten, nur sind die ganzen Quantenzahlen bei ihm hier durch halbzahlige ersetzt. Sie gilt im selben Bereich wie jene, nämlich für nicht zu große „Quantenzahlen“ (oder wie man vom jetzigen Standpunkt aus vielleicht richtiger sagen würde, „Schwingungsnummern“) und genießt wie sie in diesem Bereich eine vielfache Erfahrungsbestätigung.*

#### § 4. Das Molekül als gestörter harmonischer Oszillator.

Es soll nun gezeigt werden, daß das im letzten Paragraphen erhaltene Resultat unabhängig von der Art der Näherung ist und sich auch auf ganz anderem Wege einstellt. Zu

diesem Zweck gehen wir aus von Gleichung (24) bzw. dem zugehörigen „ungestörten“ Problem:

$$(60) \quad F'' + \left[ \left( A x - \frac{s}{x} \right) - \eta^2 \right] F = 0$$

Wie Schrödinger schon besprochen hat (II, § 3, 1 und 4) ist das die Differentialgleichung der Hermiteschen Orthogonalfunktionen<sup>1)</sup> mit den diskreten Eigenwerten

$$(61) \quad C_l = A x - \frac{s}{x} = 1 + 2l = \frac{2}{x} \delta$$

und den Eigenfunktionen

$$(62) \quad F_l = b_l e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_l(\eta) \quad b_l = \frac{1}{\sqrt{2^l l!} \sqrt{\pi}}$$

unter  $H_l(\eta)$  das  $l$ -te Hermitesche Polynom verstanden mit der erzeugenden Funktion

$$(63) \quad \sum \frac{H_l(x)}{l!} t^l = e^{x^2} e^{-(t-x)^2}$$

Ein Streckenspektrum tritt nicht auf.

Aus (61) lesen wir die ungestörten diskreten Eigenwerte ab

$$(64) \quad \begin{cases} A = \frac{1}{x^2} (2 \delta + \varepsilon) \\ E = E_l + E_0 + h \nu_0 \left( l + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{8 \pi^2 J} n(n+1) \end{cases}$$

Ein Vergleich mit (41), (42) zeigt nahezu völlige Übereinstimmung, nur mit dem Unterschied, daß hier

$$n(n+1) = (n + 1/2)^2 - 1/4$$

an die Stelle von  $(n + 1/2)^2$  dort getreten ist. Der Unterschied bedeutet lediglich eine geringe Verschiebung des absoluten Energiewerts, die von den Korrekturen nächster Ordnung rückgängig gemacht wird.

Zur Berechnung des Einflusses der Störungsglieder (vgl. 24)

$$(65) \quad \begin{cases} M_{(\eta)} = x^{1/2} \left( 2 \frac{s}{x} \eta - c_3' \eta^3 \right) \\ N_{(\eta)} = x \left( -3 \frac{s}{x} \eta^2 - c_4' \eta^4 \right) \end{cases}$$

1) Vgl. Courant-Hilbert, Kap. 5 § 9.

nach (46) bis (49) sind wieder die Integrale

$$(66) \quad J_{jl}^p = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^p F_j F_l d\eta = b_j b_l \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^p e^{-\eta^2} H_j H_l d\eta$$

zu bilden. Sie sind im Anhang (§ 5, 73) ausgerechnet, der dort angegebene Wert reduziert sich aber auf 0, wenn entweder  $p - j + l < 0$ , oder  $p - j + l$  zwar  $> 0$  aber ungerade ist. Hier tritt der Grund deutlich hervor, warum die Störungsrechnung keine Verstimmung erster Ordnung der Eigenwerte ergibt, so daß die Näherung noch einen Schritt weiter verfolgt werden muß. Nach (46) wird nämlich die zum Eigenwert  $C_l$  gehörige Korrektur erster Ordnung

$$(67) \quad C_l' = - \int M F_l^2 d\eta$$

Das führt mit (65) auf Integrale  $J_{li}^p$  mit ungeradem  $p$ , die (als symmetrisch erstreckte Integrale über eine ungerade Funktion) verschwinden. Dagegen berechnet sich aus den

$$(68) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_{jl} = - \int M F_j F_l d\eta \\ \text{und aus} \\ C_l'' = - \int N F_l^2 d\eta + \sum \frac{c_{ji}^2}{2(l-j)} \end{array} \right.$$

die Gesamtkorrektur der Eigenwerte

$$\Delta C_l = \frac{1}{x} \left[ -\varepsilon^2 + 3(1 + c_3')\varepsilon\delta + \left( -\frac{15}{8} c_3'^2 + \frac{3}{2} c_4' \right) \delta^2 + \left( -\frac{7}{32} c_3'^2 + \frac{3}{8} c_4' \right) x^2 \right]$$

Mit  $C_l = \frac{1}{x} [2\delta + \varepsilon]$  zusammen führt das nach (61) und (18) zu den gestörten Größen

$$(69) \quad \left\{ \begin{array}{l} A^* = \frac{1}{x^2} \left[ 2\delta + \varepsilon - \varepsilon^2 - 3(1 + 2c_3)\varepsilon\delta \right. \\ \quad - \left( 3 + 15c_3 + \frac{15}{2} c_3^2 + 3c_4 \right) \delta^2 \\ \quad \left. + \frac{x^2}{4} - \left( \frac{7}{4} c_3 + \frac{7}{8} c_3^2 + \frac{3}{4} c_4 \right) x^2 \right] \end{array} \right.$$

oder zu den Frequenzen:



$$(70) \left\{ \begin{aligned} E = E_t - D - \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2} \left( \frac{7}{4} c_3 + \frac{7}{8} c_3^2 + \frac{3}{4} c_4 \right) \\ + h\nu_0 \left( l + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - \frac{3}{2} \kappa^2 (1 + 2c_3) n(n+1) \right] \\ + \frac{h^2}{8\pi^2 J} (n + 1/2)^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 J} \kappa^2 [n(n+1)]^2 \\ - \frac{h^2}{8\pi^2 J} (l + 1/2)^2 \left( 3 + 15c_3 + \frac{15}{2} c_3^2 + 3c_4 \right) \end{aligned} \right.$$

Ein Vergleich mit (59) zeigt nahezu völlige Übereinstimmung der Eigenwerte. Nur die mit  $\kappa^2$  behafteten Korrekturen enthalten hier  $n(n+1)$  [bzw.  $\epsilon'$  in Formel (69)] dort  $(n + 1/2)^2 = n(n+1) + 1/4$  [bzw.  $\epsilon$  in (58)]. *Dagegen hat sich dieser Unterschied im Hauptglied, durch das Auftreten von  $\kappa^2/4$  in Formel (69), welches sich mit  $\epsilon$  zu  $\epsilon'$  vereinigt, bereits ausgeglichen.* Das läßt darauf schließen, daß auch die noch bestehende Differenz durch die Näherungsglieder nächster Ordnung, auf welche wir durchgängig verzichtet haben, zum Ausgleich käme. In der Tat könnte man Formel (69) durch Zuzufügen der Beträge  $\frac{a\kappa^2}{2}$  und  $(3 + 6c_3) \frac{\delta\kappa^2}{2}$  in der eckigen Klammer in (58) überführen. *Man findet also völlige Übereinstimmung beider Rechnungen auf der erreichten Stufe der Annäherung.* Doch gilt das nur für die diskreten Eigenwerte. Ein kontinuierliches Spektrum kommt in der zweiten Rechnung nicht vor, entsprechend der Tatsache, daß in der Punktmechanik bei der Oszillatorvorstellung für das Vorbeifliegen der Atome im dissoziierten Zustand kein Platz ist. Dieser Unterschied muß aber bei der veränderten Betrachtungsweise noch viel mehr als ein wesentlicher angesehen werden, und das ist der Grund, warum man von einer Überlegenheit des Kratzersehen Ansatzes sprechen muß, obwohl sich die Rechnung mit ihm komplizierter gestaltet.<sup>1)</sup>

1) Während der Drucklegung dieser Note ist eine Arbeit von L. Mensing (Ztschr. f. Phys. 36. S. 814. 1926) erschienen, welche mit Benutzung der Matrizenmechanik eine ähnliche Rechnung durchführt, wie die in unserem § 4. Sie kommt zu einer gleichgebauten Energieformel, berücksichtigt aber nicht den Einfluß des Störungsgliedes zweiter Ordnung, der von gleicher Größe ist wie derjenige des ersten. Auch läßt sie nicht erkennen, daß sich mit wachsender Näherung die Umwandlung von  $n(n+1)$  in  $(n + 1/2)^2$  exakt herstellt.

Zum Schluß sei noch eine Abschätzung gerechtfertigt, die am Ende von § 1 vorgenommen wurde und die Grundlage zu der gemeinsamen Konvergenz der beiden Rechnungen lieferte. Es wurde dort gesagt, daß die Amplituden des Schwingungsvorgangs für die in Betracht kommenden Eigenschwingungen, das ist für kleine Werte  $l$ , nur im Bereich  $\xi \sim \kappa^{1/2}$  oder  $\eta \sim 1$  merklich seien. Tatsächlich ergibt Formel (69) für  $\eta \sim 10$  und niedrige  $l$ -Werte schon verschwindend kleine Beträge. Man könnte nun aber einwenden, daß es in der Störungsrechnung nicht bloß auf die Eigenschwingungen mit kleinem  $l$ , sondern auf alle ankomme, weil nach (49) die Summe  $\sum c_{ik} \gamma_{ik}$  über alle Indizes  $k$  zu erstrecken ist. Dem ist aber nicht so, weil alle  $c_{ik}$ , deren Differenz  $i - k$  größer als der Exponent  $p$  des Störungsglieds ist, in Strenge verschwinden. Es kommt also für die Störung der ersten Eigenschwingungen auch nur auf ihre Nachbarschwingungen an. Damit ist, wenn auch nicht in Strenge, ein mathematischer Grund für die gute Konvergenz des Verfahrens gegeben.

#### § 5. Anhang über die Berechnung der in der Störungsrechnung auftretenden Integrale

In der Störungsrechnung treten immer Integrale auf über Produkte zweier mit Potenzen der Variablen multiplizierter Eigenfunktionen. Wenigstens kommt diese Form vor, wenn sowohl die „Dichtefunktion“ als die Störungsglieder sich aus Potenzen der Variablen zusammensetzen. Solche Integrale sind uns in Formel (54) begegnet und wiederum in (66). Ihre Ausrechnung ist oft etwas mühsam und soll daher hier abgetrennt vorgenommen werden.

##### a) Berechnung des Integrals

$$(54) \quad J_{ji}^p = \int_0^{\infty} \sigma^{k+p} G_j G_l d\sigma$$

wobei nach (53)

$$(53) \quad G_l(\sigma) = a_l e^{-\frac{\sigma}{2}} \frac{(-1)^k}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k)}(\sigma)$$

und nach (37)

$$(37) \quad \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+l-\mu}}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k+l-\mu)}(\sigma) t^{\mu} = e^{-\sigma t} (1+t)^{k+l}$$

Nach der letzten Formel setze man an

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \sigma^{k+p} e^{-\sigma} \frac{(-1)^{k+l-\mu} L_{k+l}^{(k+l-\mu)}(\sigma)}{\Gamma(k+l+1)} \\ & \quad \cdot \frac{(-1)^{k+j-\nu} L_{k+j}^{(k+j-\nu)}(\sigma)}{\Gamma(k+j+1)} d\sigma t^{\mu} s^{\nu} \\ &= \int_0^{\infty} \sigma^{k+p} e^{-(1+s+t)\sigma} d\sigma \cdot (1+s)^{k+j} (1+t)^{k+l} \\ &= \Gamma_{(k+p+1)} \cdot (1+s+t)^{-(k+p+1)} (1+s)^{k+j} (1+t)^{k+l} \\ &= \Gamma_{(k+p+1)} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{g=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \\ & \quad (-1)^g \binom{k+j}{i} \binom{k+l}{h} \binom{k+p+g}{g} \binom{g}{n} s^{i+g-n} t^{h+n} \end{aligned}$$

Vergleichung der Glieder  $\mu = l, \nu = j$  rechts und links liefert mit  $g - n = m$

$$\begin{aligned} J_{ji}^p &= a_j a_l \Gamma_{(k+p+1)} \sum_{m=0}^j \sum_{n=0}^l \binom{k+j}{j-m} \binom{k+l}{l-n} \\ & \quad (-1)^{m+n} \binom{k+p+m+n}{m+n} \binom{m+n}{n} \end{aligned}$$

Darin führt man die Summe über  $m$  aus, indem man die endliche hypergeometrische Reihe

$$\begin{aligned} F_{(k+p+n+1, -j, k+1, 1)}^j &= 1 - \frac{(k+p+n+1)j}{1!(k+1)} \\ & \quad + \frac{(k+p+n+1)(k+p+n+2)j(j-1)}{2!(k+1)(k+2)} - \dots \end{aligned}$$

in  $\frac{\Gamma(k+1)\Gamma(j-n-1)}{\Gamma(-n-1)\Gamma(k+j+1)}$  zusammenfaßt nach einer Formel, die man z. B. in dem Handbuch der Theorie der Zylinderfunktionen von Nielsen<sup>1)</sup> findet. In diesem Bruch treten die Werte der Gammafunktion auch in ihren Polen auf. Man kann das be-

1) 1. Aufl. Leipzig (Teubner). S. 375. 1904.

Die benützte Formel lautet:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, 1) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}$$

seitigen, indem man alle Gammafunktionen mit verschwindendem oder negativ ganzzahligem Argument mit Hilfe von

$$\Gamma_{(1-x)} = \frac{\pi}{\sin \pi x} \frac{1}{\Gamma(x)}$$

durch solche mit positivem Argument ersetzt. Benützt man schließlich noch die bekannte Reduktionsgleichung

$$\Gamma_{(x+1)} = x \Gamma_{(x)}$$

so ergibt sich

$$J_{jl}^p = (-1)^j a_j a_l \Gamma_{(k+l)} \sum_{n=0}^l \binom{k+l}{l-n} \frac{(-1)^n}{n!} \binom{k+p+n}{p+n} (p+n)! \binom{p+n}{j}$$

Da nun  $J_{jl}^p = J_{ij}^p$  ist, können wir ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit annehmen, daß  $l \leq j$  sei. Man sieht, daß wegen des letzten Binomialkoeffizienten alle Summenglieder mit  $p+n < j$  verschwinden. Daher braucht die Summe nur von  $n = j-p$  bis  $n = l$  erstreckt zu werden.

Daraus folgt sofort für  $p = 0$

$$J_{jl}^0 = \begin{cases} 0 & \text{für } j \neq l \\ a_l^2 \Gamma_{(k+1)} \binom{k+l}{l} & \text{für } j = l \end{cases}$$

und weil der letzte Wert aus Normierungsgründen gleich 1 sein muß, folgt

$$(71) \quad a_l = \frac{1}{\sqrt{\binom{k+l}{l} \Gamma_{(k+1)}}$$

Weiter folgt für  $p > 0$

$$J_{jl}^p \left\{ \begin{array}{l} = 0 \text{ wenn } l - j + p < 0, \text{ sonst} \\ = (-1)^p \sqrt{\frac{\binom{k+l}{l}}{\binom{k+j}{j}}} \sum_{n=j-p}^l (-1)^{n-j+p} (k+p+n) \dots \\ (k+1+n) \binom{p+n}{j} \binom{l}{l-n} \end{array} \right.$$

Diese Summe läßt sich wohl nicht mehr vereinfachen, bedenkt man aber, daß  $k$  nach (36) eine Zahl von der Größenordnung

$\frac{1}{x} \sim 100$  ist, daß dagegen  $l, j$  und  $p$  ( $p$  läuft bei uns zwischen 1 und 5) von der Ordnung 1 sind, so sieht man, daß es zweckmäßig ist, sie nach fallenden Potenzen von  $k$  zu ordnen. Man erhält nach einiger Rechnung

$$(72) \left\{ \begin{aligned} & J_{jl}^p = k^p (-1)^{j-1} \sqrt{\frac{\binom{k+l}{l}}{\binom{k+j}{j}}} \left\{ \binom{p}{l-j+p} \right. \\ & + k^{-1} p \left[ l \binom{p+1}{l-j+p} + \frac{p+1}{2} \binom{p}{l-j+p} \right] \\ & + k^{-2} \frac{(p-1)p}{2} \left[ l(l-1) \binom{p+2}{l-j+p} + l(p+2) \binom{p+1}{l-j+p} \right. \\ & \quad \left. + \frac{(p+1)(3p+2)}{12} \binom{p}{l-j+p} \right] \\ & \left. + \dots \right\} \end{aligned} \right.$$

Die Größenordnung von  $J_{jl}^p$  ist demnach  $\left(\frac{1}{x}\right)^{p+\frac{l-j}{2}}$ . In den Summen der Formeln (55) ist außerdem  $(x^2 B_i)^p$  nach (52) von der Ordnung  $x^p$ . Die Summenglieder dort tragen also alle im selben Maß zu den Werten (56) und (57) bei.

b) Berechnung des Integrals

$$(66) \quad J_{jl}^p = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^p F_j F_e d\eta$$

wobei

$$(62) \quad F_l = \frac{1}{\sqrt{2^l l! \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_l(\eta)$$

und

$$(63) \quad \sum_{t=0}^{\infty} \frac{H_t(\eta)}{t!} t^l = e^{x^2} e^{-(t-x)^2}$$

Man findet mit Hilfe von (63)

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta^p H_j(\eta) H_l(\eta) e^{-\eta^2} d\eta}{\sqrt{2^{j+l} j! l! \pi}} \sqrt{\frac{2^{j+l}}{j! l!}} s^j t^l \\ & = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{2st} \int_{-\infty}^{+\infty} [x+s+t]^p e^{-x^2} dx \end{aligned}$$

Schreibt man

$$K_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-x^2} dx = \begin{cases} \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1)}{2^{n/2}} & \text{für } n = 2m \\ 0 & \text{für } n = 2m + 1 \\ 1 & \text{für } n = 0 \end{cases}$$

und setzt wieder  $j \geq l$  voraus, was wegen  $J_{jl}^p = J_{lj}^p$  zulässig ist, so ergibt sich

$$(73) J_{jl}^p = \sqrt{\frac{j! l!}{2^{j+l}}} \sum_{h=0}^{l-j+p} \frac{2^{l-h}}{(l-h)!} \binom{p}{j-l+2h} \binom{j-l+2h}{j-l+h} K_{l-j+p-2h}$$

Man erhält, wie es sein soll, für  $p = 0$

$$J_{jl}^0 = \begin{cases} 0 & \text{für } j \neq l \\ 1 & \text{für } j = l \end{cases}$$

Ferner zeigt sich für  $p > 0$

$J_{jl}^p = 0$  wenn  $l - j + p < 0$  (weil dann kein Summenglied vorhanden ist). Ebenso verschwindet  $J_{jl}^p$  wenn zwar  $l - j + p > 0$  aber ungerade, weil für ungerade  $n$  alle  $K_n$  verschwinden.

Manch freundlichen Rat bei der Durchführung der Arbeit verdanke ich Herrn Professor Schrödinger; die Möglichkeit, überhaupt in engerer Fühlung an seinen Arbeiten teilzunehmen, dem großzügigen Stipendium des International Education Board, dem auch an dieser Stelle dafür gedankt sei.

Das Intensitätenproblem der Bandenlinien wird in einer anschließenden Note behandelt werden.

Zürich, Physik. Institut der Universität, April 1926.

(Eingegangen 27. April 1926)