ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 58.

1. Zur Quantentheorie der Rotationswärme des Wasserstoffs; von Fritz Reiche.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung. § 1. Methoden zur Lösung des Problems. — § 2 Erste Lösungsmethode. Der Dipol im Magnetfeld. — § 3. Zweite Lösungsmethode. Der asymmetrische Kreisel im Schwerfeld. — § 4. Der statistische Teil des Problems und die Lösung. — § 5. Der n te Quantenzustand hat das Gewicht $2n + 1$. — § 6. Der n te Quantenzustand hat das Gewicht $n + 1$. — § 7. Der nullte Quantenzustand der Kurve I verboten. — § 8. Der nullte Quantenzustand der Kurve II verboten. — § 9. Die Quantenzustände, für die $n_2 = 0$, sind verboten. — § 10. Die Kurve von Planck. — § 11. Zusammenfassung. — Anhang.

Einleitung.

Durch die Versuche von A. Eucken ist die Tatsache festgestellt, daß die Rotationswärme des gasförmigen Wasserstoffs (d. h. der Anteil seiner Molekularwärme, der von den zwei Rotations-Freiheitsgraden der Molekel herrührt) nicht für alle Temperaturen den von der klassischen Theorie geforderten Wert $R = 1,985$ cal. besitzt, sondern nach tiefen Temperaturen hin allmählich bis zum Wert 0 herabsinkt. Die Theorie dieses Abfalls der Rotationswärme zweiatomiger Gase, der auf Grund der Quantentheorie bereits im Jahre 1911 von Nernst vorhergesagt wurde, ist zuerst — allerdings in nicht einwandfreier Weise — von Einstein und Stern¹⁾, und in der Folgezeit von mehreren Seiten eingehend behandelt worden. Und zwar kann man die bisherigen Arbeiten, die sich mit diesem Thema befassen, nach verschiedenen Gesichtspunkten klassifizieren:

1. Nach den *benutzten Molekülmodellen*. Die meisten Autoren benutzen das bekannte Hantelmodell, eine starre gewichtslose Stange, die an ihren beiden Enden die Atommassen trägt. Epstein²⁾ und Smekal³⁾ dagegen führen die Rechnung am Bohr-Debyeschen Wasserstoffmolekülmodell durch.

1) Ann. d. Phys. 40. p. 551. 1913.

2) Ber. d. D. phys. Ges. 18. p. 398. 1916.

3) Noch nicht veröffentlicht.

2. Nach der *Zahl der Freiheitsgrade*. Die älteren Arbeiten haben hier, in Ermangelung einer Quantentheorie für mehrere Freiheitsgrade, einfach mit einem Freiheitsgrad gerechnet, während die neueren Behandlungen des Problems, auf die moderne Fortbildung der Quantentheorie gestützt, den zwei vorhandenen Rotationsfreiheiten Rechnung tragen.

3. Nach der *Art der benutzten Quantentheorie*, d. h. nach dem Unterscheidungsprinzip, ob die erste oder die zweite Plancksche Quantentheorie zugrunde gelegt wurde.

Die folgende kleine Tabelle gibt eine Übersicht über die Einteilung der bisherigen Arbeiten nach den genannten 3 Prinzipien.

A. Hantelmodell.

	I. Plancksche Theorie	II. Plancksche Theorie
1 Freiheitsgrad	Ehrenfest ¹⁾	Holm ²⁾ , Weyssenhoff ³⁾
2 Freiheitsgrade	Reiche	Planck ⁴⁾ (kohärent) Rotszayn ⁵⁾ (inkohärent)

B. Bohr-Debyesches Modell

2 Freiheitsgrade	Epstein	Smekal
------------------	---------	--------

Die folgende Arbeit legt das Hantelmodell und die erste Plancksche Theorie zugrunde, behandelt aber das Problem allgemein als ein Problem von 2 Freiheitsgraden. Sie stellt also eine Weiterbildung der Ehrenfestischen Rechnungen dar. Man gewinnt hierbei Kurven für die Rotationswärme des Wasserstoffs, die mit den nach der zweiten Planckschen Theorie berechneten Kurven von Planck und Rotszayn verglichen werden können. Dieser Vergleich sollte in möglichst allen lösbaren und experimentell prüfbaren Fällen angestellt werden, solange die eine Kernfrage der Quantentheorie noch unentschieden ist: Ob man nämlich nach der ersten Planckschen Theorie (der Punktgittertheorie) oder nach der zweiten (der Zellentheorie) zu rechnen hat.

1) Ber. d. D. phys. Ges. 15. p. 451. 1913.

2) Ann. d. Phys. 42. p. 1311. 1913.

3) Ann. d. Phys. 51. p. 285. 1916.

4) Ber. d. D. phys. Ges. 17. p. 407. 1915.

5) Ann. d. Phys. 57. p. 81. 1918.

§ 1. Methoden zur Lösung des Problems.

Die Lösung des vorliegenden Problems besteht bekanntlich aus zwei Teilen, einem dynamischen und einem statistischen. Im dynamischen Teil werden die gequantelten Bewegungen der Wasserstoffmolekel, also eines Hantelmodells, aufgesucht, die nach der ersten Planckschen Theorie die allein möglichen Zustände der Molekel darstellen. Im statistischen Teil wird eine Gesamtheit von sehr vielen gleichartigen Molekeln im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer festen Temperatur betrachtet, die Verteilung der Rotationsenergie in dieser Gesamtheit bestimmt und daraus die mittlere Rotationsenergie des ganzen Systems berechnet. Durch Differentiation nach der Temperatur folgt dann die Rotationswärme als Funktion der Temperatur.

Das benutzte Modell der Wasserstoffmolekel (Hantelmodell) besteht aus einer starren gewichtslosen Stange, an deren Enden die beiden Massen der Wasserstoffatome sitzen. Das Trägheitsmoment dieser Molekel bezüglich einer Symmetriachse, die senkrecht zur Verbindungslinie der Atome steht, sei J . Die Rotation um die Verbindungslinie der Atome selbst spielt bekanntlich beim Energieaustausch keine Rolle. Man kann daher im Hinblick auf die statistische Behandlung von vornherein diese Rotation ausschalten, indem man sich etwa den Schwerpunkt festgehalten denkt und nur die beiden Freiheitsgrade berücksichtigt, die den Rotationen um Achsen senkrecht zur Verbindungslinie entsprechen.

Die freie Bewegung der Molekel ist dann bekanntlich eine Drehung um den Schwerpunkt mit konstanter Winkelgeschwindigkeit in einer raumfesten Ebene. Da also, trotz der zwei Freiheitsgrade, die Zustandswahrscheinlichkeit durch eine einzige Größe (die Energie) bestimmt ist, so haben wir es hier mit einem „entarteten“ Problem zu tun. Bei derartigen Problemen stößt man aber, wenn man die erste Plancksche Theorie zugrunde legt, im statistischen Teil bei der Berechnung der Verteilungsfunktion auf eine Schwierigkeit, die darin besteht, daß man von vornherein die „Gewichte“ der einzelnen Quantenzustände nicht anzugeben vermag. Stellt man sich dagegen auf den Boden der zweiten Planckschen Theorie, nach der alle Zustände im Phasenraum möglich sind und die quantenmäßig ausgezeichneten nur Phasengebiete konstanter

Wahrscheinlichkeit abgrenzen, so liegt hier die Sache einfacher. Denn die Verteilungsfunktion bezieht sich hier auf gleichmäßig erfüllte Phasengebiete, und die Gewichte sind daher durch die Größe dieser Phasengebiete gegeben.

Um die genannte Schwierigkeit bei der ersten Planckschen Theorie, die wir hier zugrunde legen, zu überwinden, gehen wir am zweckmäßigsten von einem *nicht entarteten* Problem aus und nehmen dann den geeigneten Grenzübergang vor. Man kann natürlich auf mehrere verschiedene Weisen das Problem zu einem nicht entarteten machen. Wir wählen hier die folgenden beiden Methoden:

1. Wir denken uns die beiden Atome der Molekel mit entgegengesetzt gleichen magnetischen Ladungen versehen, erzeugen also einen magnetischen Dipol, und bringen das so entstandene Gebilde in ein homogenes, konstantes, schwaches Magnetfeld. (An Stelle der magnetischen Ladungen und des Magnetfeldes können wir natürlich auch elektrische Ladungen und ein homogenes elektrisches Feld verwenden.) Der anzuwendende Grenzübergang besteht hier in dem Übergang zum verschwindenden äußeren Feld.

2. Wir gehen von dem Problem des *schweren symmetrischen Kreisels* aus, der zwei gleiche Trägheitsmomente $J = K$ senkrecht zur Figurenachse und ein davon verschiedenes Trägheitsmoment L bezüglich der Figurenachse besitzt. Hier muß man den Impuls parallel der Figurenachse (d. h. die Drehung um diese Achse) zu Null abnehmen lassen und zum Grenzfall verschwindenden Schwerfeldes übergehen.

§ 2. Erste Lösungsmethode. Der Dipol im Magnetfeld.

Das Problem, die Bewegungen eines frei drehbaren magnetischen Dipols im homogenen schwachen Magnetfeld zu berechnen und zu quanteln, ist im Hinblick auf die Quantentheorie des Paramagnetismus vom Verfasser¹⁾ und unabhängig davon von S. Rotszayn²⁾ gelöst worden. Die Bewegung verläuft bei Anwesenheit des Magnetfeldes nicht mehr in einer Ebene und ist daher allgemein durch zwei Bestimmungsstücke charakterisiert: den Polarwinkel ϑ der Dipolachse mit der raumfesten ζ -Achse und den Präzessionswinkel ψ , d. h. den Winkel, den die Projektion der Dipolachse auf die feste

1) Ann. d. Phys. 54. p. 401. 1918.

2) Ann. d. Phys. 57. p. 81. 1918.

ξ — η -Ebene mit der ξ -Achse bildet. Sind p_ϕ und p_ψ die entsprechenden Impulse, so lauten die Quantenbedingungen nach Sommerfeld-Epstein:

$$(1) \quad \begin{cases} \oint p_\phi d\phi = n_1 h, \\ \int_0^{2\pi} p_\psi d\psi = 2\pi p_\psi = 2\pi\beta = n_2 h. \end{cases}$$

Dabei sind n_1 und n_2 ganze Zahlen, h ist die Plancksche Konstante, $p_\psi = \beta$ ist der konstante Präzessionsimpuls des Dipols.

Es ist hier zu beachten, daß die Präzession sowohl in positivem als in negativem Sinne um die Feldrichtung geschehen kann, daß also $p_\psi = \beta$ sowohl positiver wie negativer Werte fähig ist. Legt man, wie dies in der Literatur meist geschieht, die Integrationsrichtung der Phasenintegrale in die Bewegungsrichtung, so haben die Impulse und Koordinatendifferentiale stets dasselbe Zeichen, und es werden n_1 und n_2 *positiv oder 0*. In diesem Fall muß man für negative p_ψ die zweite Quantenbedingung in:

$$(1a) \quad \int_0^{-2\pi} p_\psi d\psi = -2\pi p_\psi = -2\pi\beta = n_2 h$$

abändern. Für die Quantenwerte der Energie folgt dann:¹⁾

$$(2) \quad W_{n_1 n_2} = \frac{(n_1 + n_2)^2 h^2}{8\pi^2 J} + m\mathfrak{H}; \quad W_{0,0} = 0,$$

wobei m das Moment des Dipols, $\mathfrak{H}$ die Feldstärke des Magnetfeldes ist. Geht man zum Grenzfall verschwindender Feldstärke über, so folgt

$$(3) \quad W_{n_1 n_2} = \frac{(n_1 + n_2)^2 h^2}{8\pi^2 J}.$$

Bei der Bildung der Verteilungsfunktion und der statistischen Mittelwerte ist dann zu beachten, daß jedem Wertepaar n_1, n_2 zwei verschiedene Zustände von gleicher Energie im Phasenraum entsprechen, für die p_ψ entgegengesetzt gleiche Werte annimmt. Nur diejenigen Quantenzustände für die $n_2 = 0$ ist, bilden eine Ausnahme.

Man kann diesen Sachverhalt auch so darstellen, daß man an der Formulierung (1) der Quantenbedingungen auch für

1) Ann. d. Phys. 54. p. 410. Formel (39). 1918.

negative p_ψ festhält, dann aber n_2 auch negative Werte erteilt. In (2) und (3) tritt dann $|n_2|$ an Stelle von n_2 . Im Gegensatz hierzu berücksichtigt Planck¹⁾ in analogen Fällen *nur die positiven* p_ψ . Man erkennt leicht, daß bei Zugrundelegung der zweiten Planckschen Theorie die statistischen Mittelwerte unabhängig davon sind, ob man nur die positiven p_ψ berücksichtigt oder auch den negativen p_ψ Rechnung trägt. Dagegen liefern diese beiden Rechnungsprinzipien im allgemeinen verschiedene Resultate, wenn man sich auf den Boden der ersten Planckschen Theorie stellt. Wir werden daher in folgendem beide Wege beschreiten und die Ergebnisse mit der Erfahrung vergleichen (vgl. Anhang).

Auf eine prinzipielle Schwierigkeit muß hier noch hingewiesen werden. Wenn man zum Grenzfalle $\mathfrak{S} = 0$ übergeht, die Bewegung des Hantelmodells also in einer festen Ebene verläuft, so ist, wegen der Symmetrie der Hantel (die beiden Atome sind ja durchaus gleich) *bereits nach einer halben Umdrehung* das System in ursprünglichem Zustand. Der gesamte Wertbereich des Winkels ψ erstreckt sich also dann nur von 0 bis π (bzw. von 0 bis $-\pi$) und die zweite Quantenbedingung ist daher durch

$$(1^*) \quad \int_0^\pi p_\psi d\psi = \pi \cdot p_\psi = n_2 h$$

zu ersetzen. Ebenso ist in dem ersten Phasenintegral (1) nur der entsprechende Wertbereich von ϑ (von $\vartheta_{\min}$ bis $\vartheta_{\max}$, *nicht* zurück bis $\vartheta_{\min}$) zu setzen. Dann tritt an die Stelle von (3) der Ausdruck²⁾

$$(3^*) \quad W_{n_1, n_2} = \frac{(n_1 + n_2)^2 h^2}{2 \pi^2 J}.$$

Beim Vergleich mit der Erfahrung macht sich der Unterschied zwischen (3) und (3*) nur in einem veränderten Wert des Trägheitsmoments geltend. Aber eine Schwierigkeit liegt in dem Umstand, daß das geringste äußere Feld oder die geringste Verschiedenheit der beiden Atome sofort bewirkt, daß das System *erst nach einer vollen Umdrehung* den Wertbereich seiner Variablen ganz durchlaufen hat und daß infolgedessen dann

1) Ann. d. Phys. 50. p. 389 u. 394. 1916.

2) Vgl. z. B. L. Flamm, Phys. Zeitschr. 19. p. 126. 1918.

nach φ von 0 bis 2π , nach ϑ von $\vartheta_{\min}$ bis $\vartheta_{\max}$ und zurück zu integrieren ist, woraus Formel (3) resultiert.¹⁾

1) Eine analoge Schwierigkeit ergibt sich z. B. bei der Behandlung des folgenden speziellen Dreikörperproblems: Die Bewegung, die zwei Elektronen unter dem Einfluß ihrer gegenseitigen Abstoßung und der Anziehung von einem festen, ruhenden Kern von der Ladung $+2e$ ausführen, soll gequantelt werden. Man kann zeigen, daß die Bewegung der beiden Elektronen dann darin besteht, daß sie, bezüglich des Kerns einander diametral gegenüberstehend, zwei Keplerellipsen um den Kern als Brennpunkt beschreiben („Ellipsenverein“ von zwei Ellipsen, vgl. Fig. 1). Der zum Winkel φ gehörige Impuls p_φ des „Systems“ (beide Elektronen + Kern) ist hier:

$$p_\varphi = 2m r^2 \dot{\varphi} \quad (m = \text{Masse der Elektronen, } r = OA = OB).$$

Die erste Quantenbedingung lautet daher

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = n h.$$

Fig. 1.

Denn der volle Wertbereich von φ läuft hier von 0 bis 2π , erst wenn das Elektron 1, von A ausgehend, bis nach A zurückgekehrt ist und entsprechend das Elektron 2 von B ausgehend nach B, ist eine Periode des Systems bezüglich φ vollendet. Der zum Radiusvektor r gehörige Impuls des „Systems“ ist $p_r = 2m \dot{r}$ und die entsprechende zweite Quantenbedingung also

$$\oint p_r dr = n' h,$$

wo die Integration von $r_{\min}$ bis $r_{\max}$ und zurück zu erstrecken ist. Die Energie des „Systems“ wird dann

$$W = -\frac{49}{2} \frac{N h}{(n + n')^2},$$

wo N die Rydbergsche Zahl bedeutet. Für $n' = 0$ laufen beide Elektronen in einer und derselben Kreisbahn um den Kern und es wird

$$W = -\frac{49}{2} \frac{N h}{n^2}.$$

Sowie dieser Fall aber eintritt, ist zu bedenken, daß bereits nach einem halben Umlauf der Elektronen das System seine Periode bezüglich φ voll-

§ 3. Zweite Lösungsmethode. Der symmetrische Kreisel im Schwerfeld.

Die zweite Methode, um unser entartetes Problem durch Grenzübergang aus einem nicht entarteten zu lösen, nimmt ihren Ausgangspunkt vom schweren symmetrischen Kreisel mit den Trägheitsmomenten $J, K = J, L$. Die Lage des Kreisels sei¹⁾ durch die drei Eulerschen Winkel ϑ (Neigungswinkel), ψ (Präzessionswinkel) und φ (Eigendrehungswinkel) charakterisiert. Ist m die Masse des Kreisels, s der Abstand seines Schwerpunkts vom Unterstützungspunkt, dann ist die potentielle Energie des Kreisels im Schwerfeld:

$$(4) \quad U = P \cos \vartheta, \quad \text{wo} \quad P = \pm mgs.$$

Das obere bzw. untere Vorzeichen gilt, je nachdem der Schwerpunkt über bzw. unter dem Unterstützungspunkt liegt.

endet hat, und daß infolgedessen die erste Quantenbedingung hier in

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi \cdot p_\varphi = nh$$

abzuändern ist. Dabei ist p_φ der Impuls (Impulsmoment) des „Systems“, also ist

$$p_\varphi = 2 \cdot \frac{nh}{2\pi};$$

mit anderen Worten: das Impulsmoment jedes einzelnen der beiden Elektronen ist $= nh/2\pi$. Dann folgt für die Energie:

$$W = - \frac{49}{8} \frac{Nh}{n^2}.$$

Für diese letztere Formulierung spricht, worauf Sommerfeld (Ann. 58, p. 549. 1917) hinwies, auch die Adiabatenhypothese. Danach müßte man wohl auch im Falle der Ellipsenbahnen die Quantenbedingung für jedes Elektron einzeln in der Form ansetzen:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} m r^2 \dot{\varphi} = nh; \quad \oint p_r dr = \oint m \dot{r} dr = n' h.$$

Dann folgt für die Energie:

$$W = - \frac{49}{8} \frac{Nh}{(n + n')^2}.$$

Jedenfalls scheint hier noch eine Unsicherheit in der Formulierung der Quantenbedingungen für derartige Systeme vorzuliegen.

1) Vgl. z. B. F. Reiche, Phys. Zeitschr. 19, p. 394. 1918.

Die kinetische Energie T des Kreisels ist gegeben durch:

$$2T = \frac{1}{J \sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial V}{\partial \psi} - \frac{\partial V}{\partial \varphi} \cos \vartheta \right)^2 + \frac{1}{J} \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1}{L} \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi} \right)^2,$$

wo V die Hamilton-Jacobische Funktion darstellt. Die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung lautet also:

$$(5) \quad \left\{ \frac{1}{J \sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial V}{\partial \psi} - \frac{\partial V}{\partial \varphi} \cos \vartheta \right)^2 + \frac{1}{J} \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1}{L} \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi} \right)^2 + 2P \cos \vartheta = 2W. \right.$$

Dabei ist W die Gesamtenergie des Kreisels.

Da φ und ψ nicht selbst in der Differentialgleichung auftreten, kann man bekanntlich die folgende Separationsmethode anwenden:

$$(6) \quad V = \beta \cdot \psi + \gamma \cdot \varphi + V_1(\vartheta).$$

Dabei ist

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{\partial V}{\partial \psi} = p_\psi \text{ der zu } \psi \text{ gehörige konstante Impuls,} \\ \gamma = \frac{\partial V}{\partial \varphi} = p_\varphi \text{ der zu } \varphi \text{ gehörige konstante Impuls.} \end{array} \right.$$

Die Substitution von (6) in (5) ergibt für den zu ϑ gehörigen Impuls

$$(8) \quad \frac{dV_1}{d\vartheta} = p_\vartheta = \sqrt{\left(2JW - \frac{\gamma^2 J}{L} \right) - 2JP \cos \vartheta - \frac{(\beta - \gamma \cos \vartheta)^2}{\sin^2 \vartheta}}.$$

Zwei der Quantenbedingungen ergeben sich unmittelbar aus (7):

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{2\pi} p_\psi d\psi = 2\pi p_\psi = 2\pi \beta = n_2 h, \\ \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = 2\pi \gamma = n_3 h. \end{array} \right.$$

Über das Auftreten und die Bedeutung negativer Werte von β und γ gilt hier dasselbe, was im § 2 an entsprechender Stelle gesagt wurde.

Die dritte Quantenbedingung lautet:

$$(10) \quad \left\{ \oint p_\vartheta d\vartheta = \oint d\vartheta \sqrt{J \left(2W - \frac{\gamma^2}{L} \right) - 2JP \cos \vartheta - \left(\frac{\beta - \gamma \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right)^2} \right. \\ \left. = n_1 h. \right.$$

Wir setzen

$$(11) \quad \cos \vartheta = u$$

und entwickeln die Wurzel nach Potenzen von P , von der Annahme ausgehend, das Schwerfeld sei schwach. Dann wird:

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{wo} \\ n_1 h = X_1 - J P X_2, \\ X_1 = \oint \frac{du}{1-u^2} \sqrt{J \left(2W - \frac{r^2}{L} \right) (1-u^2) - (\beta - \gamma u)^2}, \\ X_2 = \oint \frac{u du}{\sqrt{J \left(2W - \frac{r^2}{L} \right) (1-u^2) - (\beta - \gamma u)^2}} \end{array} \right.$$

Die Integrationswege umlaufen die Verzweigungspunkte der Radikanden in der komplexen u -Ebene.

Wir behandeln erst das Integral X_1 und setzen abkürzend

$$(13) \quad J \left(2W - \frac{r^2}{L} \right) = k^2; \quad \frac{2\beta\gamma}{k^2 + \gamma^2} = u_1 + u_2; \quad \frac{\beta^2 - k^2}{k^2 + \gamma^2} = u_1 \cdot u_2.$$

Dann wird

$$(14) \quad X_1 = \sqrt{k^2 + \gamma^2} \cdot \oint \frac{du}{1-u^2} \sqrt{(u-u_1)(u_2-u)},$$

u_1 und u_2 sind also die Verzweigungspunkte der Wurzel (vgl. Fig. 2). Zwischen ihnen läuft der Verzweigungsschnitt mit

Fig. 2.

dem unteren positiven und dem oberen negativen Ufer. Der Integrationsweg umläuft ihn in positivem Sinne. Wir deformieren jetzt den Integrationsweg zu einem Umlauf um die drei Pole des Integranden: $u = -1$, $u = +1$, $u = \infty$ im negativen Sinne. Da man vom positiven Ufer des Verzweigungsschnittes nach den Polen $+1$ und ∞ durch einen positiven Halbumlauf um den Verzweigungspunkt u_2 gelangt, so hat die Wurzel in der Umgebung der Pole $+1$ und ∞ positiv imaginäre Werte, da der positive Halbumlauf den Faktor $e^{+\frac{\pi i}{2}} = +i$ mit sich bringt. Analog hat die Wurzel

in der Umgebung des Pols $u = -1$ negativ imaginäre Werte. Es wird nun

$$(15) \quad X_1 = -2\pi i \sqrt{k^2 + \gamma^2} (R_{-1} + R_{+1} + R_{\infty}),$$

wo R_{-1} , R_{+1} und R_{∞} die Residuen an den Polen -1 , $+1$ und ∞ sind. Das Residuum bei (-1) ist:

$$R_{-1} = \left[\frac{\sqrt{(u-u_1)(u_2-u)}}{1-u} \right]_{u=-1} = \frac{1}{2} \sqrt{(-1-u_1)(u_2+1)},$$

also da die Wurzel in der Nachbarschaft von (-1) negativ imaginär ist

$$R_{-1} = \frac{1}{2} (-i \sqrt{(u_1+1)(u_2+1)}) = -\frac{i}{2} \frac{|\beta + \gamma|}{\sqrt{k^2 + \gamma^2}}.$$

Ebenso ist

$$R_{+1} = \left[\frac{\sqrt{(u-u_1)(u_2-u)}}{-(1+u)} \right]_{u=+1} = -\frac{1}{2} \sqrt{(1-u_1)(u_2-1)},$$

also da die Wurzel in der Nachbarschaft von $+1$ positiv imaginär ist

$$R_{+1} = -\frac{1}{2} (+i \sqrt{(1-u_1)(1-u_2)}) = -\frac{i}{2} \frac{|\beta - \gamma|}{\sqrt{k^2 + \gamma^2}}.$$

Um das Residuum bei $u = \infty$ zu finden, setzt man $u = 1/v$, dann wird der Integrand

$$\begin{aligned} &= \frac{dv \sqrt{(1-u_1 v)(u_2 v - 1)}}{v(1-v^2)} \\ &= \frac{dv}{v} (1 + v^2 + \dots) \left(1 - \frac{u_1}{2} v + \dots\right) (+i) \left(1 - \frac{u_2}{2} v + \dots\right), \end{aligned}$$

da die Wurzel in der Nachbarschaft von ∞ positiv imaginär ist. Also

$$R_{\infty} = +i.$$

Durch Einsetzen der Residuenwerte in (15) folgt:

$$(16) \quad X_1 = \pi \left\{ 2 \sqrt{k^2 + \gamma^2} - |\beta + \gamma| - |\beta - \gamma| \right\}.$$

Analog verläuft die Berechnung von X_2 . Hier existiert nur ein Pol des Integranden bei $u = \infty$ mit dem Residuum

$$R_{\infty} = \frac{1}{2} i (u_1 + u_2) = i \frac{|\beta \gamma|}{k^2 + \gamma^2}.$$

Also wird

$$(17) \quad X_2 = \frac{2\pi |\beta \gamma|}{(k^2 + \gamma^2)^{3/2}}.$$

Die dritte Quantenbedingung (12) lautet also

$$(18) \quad \pi \left\{ 2 \sqrt{k^2 + \gamma^2} - (|\beta + \gamma| + |\beta - \gamma|) \right\} - JP \frac{2\pi |\beta \gamma|}{(k^2 + \gamma^2)^{\frac{3}{2}}} = n_1 h.$$

Gemäß den Betrachtungen des § 2 können wir betreffs der positiven und negativen Werte von β und γ folgendes festsetzen: Wir wählen stets

$$(19) \quad n_2 \geq 0; \quad n_3 \geq 0.$$

Dann ist (9) in der Weise zu erweitern, daß

$$(9a) \quad \beta = \pm \frac{n_2 h}{2\pi}; \quad \gamma = \pm \frac{n_3 h}{2\pi},$$

je nachdem β und γ positiv oder negativ sind. Bei diesen Bestimmungen wird

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\beta + \gamma| + |\beta - \gamma| = \frac{n_2 h}{\pi}, \text{ wenn } n_2 > n_3, \\ = \frac{n_3 h}{\pi}, \text{ wenn } n_2 < n_3, \\ |\beta \gamma| = \frac{n_2 n_3 h^2}{4\pi^2}. \end{array} \right.$$

Aus (18) und (20) folgt:

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \pi \left\{ 2 \sqrt{k^2 + \frac{n_2^2 h^2}{4\pi^2}} - \frac{n_2 h}{\pi} \right\} - JP \frac{n_2 n_3 h^3}{2\pi \left(k^2 + \frac{n_2^2 h^2}{4\pi^2} \right)^{\frac{3}{2}}} = n_1 h, \\ \phantom{\pi \left\{ 2 \sqrt{k^2 + \frac{n_2^2 h^2}{4\pi^2}} - \frac{n_2 h}{\pi} \right\} - JP} \text{wenn } n_2 > n_3; \\ \pi \left\{ 2 \sqrt{k^2 + \frac{n_3^2 h^2}{4\pi^2}} - \frac{n_3 h}{\pi} \right\} - JP \frac{n_2 n_3 h^3}{2\pi \left(k^2 + \frac{n_3^2 h^2}{4\pi^2} \right)^{\frac{3}{2}}} = n_1 h, \\ \phantom{\pi \left\{ 2 \sqrt{k^2 + \frac{n_3^2 h^2}{4\pi^2}} - \frac{n_3 h}{\pi} \right\} - JP} \text{wenn } n_2 < n_3. \end{array} \right.$$

Um hieraus die Energie W zu bestimmen, streichen wir erst das Glied mit P , und berechnen demnach W in nullter Näherung. Den so gefundenen Wert von W setzen wir in das mit P multiplizierte „Korrektionsglied“ ein. Dann folgt unter Beachtung von (18) nach kurzer Rechnung:

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} W = \frac{h^2}{8\pi^2} \left\{ \frac{(n_1 + n_2)^2 - n_3^2}{J} + \frac{n_3^2}{L} \right\} + P \frac{n_2 n_3}{(n_1 + n_2)^2}, \text{ wenn } n_2 > n_3; \\ W = \frac{h^2}{8\pi^2} \left\{ \frac{(n_1 + n_2)^2 - n_3^2}{J} + \frac{n_3^2}{L} \right\} + P \frac{n_2 n_3}{(n_1 + n_3)^2}, \text{ wenn } n_2 < n_3. \end{array} \right.$$

Wir gehen jetzt zu dem Grenzfall über, in dem keine Drehung um die Figurenachsse besteht. D. h. wir setzen $p_\varphi = \gamma = 0$, also $n_3 = 0$. Dadurch fällt in der hier betrachteten Näherung der Einfluß des Schwerfeldes ganz fort, und die erste der Formeln (22), die hier allein in Frage kommt, ergibt:

$$(23) \quad W = \frac{h^2 (n_1 + n_2)^2}{8 \pi^2 J},$$

ein Ausdruck, der mit (3) identisch ist.

§ 4. Der statistische Teil des Problems und die Lösung.

Die statistische Verteilungsfunktion nach der ersten Planckschen Theorie hat die folgende verallgemeinerte kanonische Form

$$(24) \quad w_{n_1 n_2} = \frac{p_{n_1 n_2} \cdot e^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{k T}}}{\sum_{n_1} \sum_{n_2} p_{n_1 n_2} \cdot e^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{k T}}}.$$

Dabei ist k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und $p_{n_1 n_2}$ das „Gewicht“ des durch n_1 und n_2 charakterisierten Quantenzustandes. Wir halten an der allgemein üblichen Hypothese fest, daß die

$$(25) \quad p_{n_1 n_2} = 1$$

zu setzen sind; d. h. wir machen die Annahme, daß alle vollständig, hier also durch 2 Quantenzahlen definierten Quantenzustände gleiches Gewicht besitzen. Der Mittelwert der Rotationsenergie ist also pro Grammolekül

$$(26) \quad \bar{W} = N \cdot \frac{\sum_{n_1} \sum_{n_2} W_{n_1 n_2} \cdot e^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{k T}}}{\sum_{n_1} \sum_{n_2} e^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{k T}}},$$

wo N die Avogadrosche Zahl ist. Wir setzen

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = \sum_{n_1} \sum_{n_2} e^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{k T}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} e^{-\sigma (n_1 + n_2)^2} \\ \text{wo} \quad \sigma = \frac{h^2}{8 \pi^2 J k T}. \end{array} \right.$$

Dann kann man (26) folgendermaßen schreiben

$$(28) \quad \bar{W} = NkT^2 \frac{d}{dT} (\lg Q) = - \frac{h^2 N}{8\pi^2 J} \cdot \frac{d \lg Q}{d\sigma}$$

und daraus folgt für die Rotationswärme pro Mol

$$(29) \quad C_r = \frac{d\bar{W}}{dT} = Nk\sigma^2 \frac{d^2 \lg Q}{d\sigma^2}.$$

Bedenkt man noch, daß $Nk = R$ die absolute Gaskonstante ist, so kann man schreiben:

$$(30) \quad \boxed{\frac{C_r}{R} = \sigma^2 \frac{d^2 \lg Q}{d\sigma^2}}.$$

§ 5. Der n te Quantenzustand hat das Gewicht $2n + 1$.

Die Berechnung der Rotationswärme nach (30) als Funktion von σ und damit von T läuft also auf die Auswertung der Doppelsumme Q in (27) heraus. Wir wollen im Anschluß an das im § 2 Gesagte hier zuerst bei der Ausführung der Summationen berücksichtigen, daß $p_v = \beta$ positive und negative Werte annehmen kann, und daß demgemäß alle Zahlen n_2 mit Ausnahme von $n_2 = 0$ doppelt zu zählen sind. Dann verwandelt sich Q in die einfache Summe:

$$(31) \quad Q = \sum_0^\infty (2n + 1) \cdot e^{-\sigma^2 n^2}.$$

Hiernach hat also der durch $n = n_1 + n_2$ charakterisierte Quantenzustand das Gewicht $2n + 1$.

Für tiefe Temperaturen ist $\sigma \gg 1$ also

$$Q \sim 1 + 3e^{-\sigma^2}; \quad \lg Q \sim 3e^{-\sigma^2}$$

und daher:

$$(32) \quad \bar{W} \sim \frac{3h^2 N}{8\pi^2 J} \cdot e^{-\sigma^2} \quad \text{und} \quad \frac{C_r}{R} \sim 3\sigma^2 e^{-\sigma^2}.$$

Für hohe Temperaturen ist $\sigma \ll 1$, also

$$Q \sim \int_0^\infty (2n + 1) e^{-\sigma^2 n^2} dn \sim \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \sim \frac{1}{\sigma} (1 + \frac{1}{2} \sqrt{\pi \sigma})$$

$$\lg Q \sim -\lg \sigma + \frac{1}{2} \sqrt{\pi \sigma} \quad \text{und daher:}$$

$$(33) \quad \bar{W} \sim RT(1 - \frac{1}{4} \sqrt{\pi \sigma}) \quad \text{und} \quad \frac{C_r}{R} \sim 1 - \frac{1}{8} \sqrt{\pi \sigma}.$$

Für tiefe Temperaturen fällt also die Energie wie $e^{-\frac{\text{const}}{T}}$, die Rotationswärme wie $\frac{1}{T^2} e^{-\frac{\text{const}}{T}}$

ab. Für hohe Temperaturen nähert sich die Energie asymptotisch dem klassischen Wert $R T$, die Rotationswärme dem klassischen Wert R .

Im allgemeinen Fall, bei mittleren Temperaturen, bleibt zurzeit kein anderes Mittel übrig, als die Reihe (81) explizit hinzuschreiben und an ihr die durch (80) geforderten Operationen vorzunehmen. Dann folgt nach einiger Rechnung: Setzt man zur Abkürzung

$$(34) \quad e^{-\sigma} = x,$$

so ist

$$\frac{Q_r}{R} = \sigma^2 \frac{f(x)}{g(x)},$$

wo

$$(35) \quad \begin{aligned} f(x) &= 3x + 80x^4 + 135x^5 + 567x^9 + 1344x^{10} + 875x^{13} \\ &\quad + 2304x^{16} + 6075x^{17} + 6480x^{20} + 9962x^{25} + \dots \\ g(x) &= 1 + 6x + 9x^2 + 10x^4 + 30x^5 + 25x^8 + 14x^9 + 42x^{10} \\ &\quad + 70x^{13} + 18x^{16} + 54x^{17} + 49x^{18} + 90x^{20} + 148x^{25} + \dots \end{aligned}$$

Fig. 3.

In der Tab. I sind in der dritten Spalte die nach (84) und (85) berechneten Werte von C_r/R als Funktion von σ und $1/\sigma$ eingetragen. Diese mit I bezeichnete Kurve ist als Funktion von $1/\sigma$ in Fig. 3 eingezeichnet.

Tabelle I.

σ	$1/\sigma$	C_r/R					
		I	II	III	IV	V	VI
15	0,067	0,0002	0,0001				
13	0,077	0,0011	0,0008				
12	0,083	0,0026	0,0018				
11	0,091	0,0061	0,0040				
10	0,100	0,014	0,0091				
9	0,111	0,030	0,020				
8	0,125	0,065	0,043				
7,5	0,133	0,093	0,062				
7	0,143	0,133	0,089				0,0005
6,5	0,154	0,188	0,128				
6	0,167	0,264	0,176				0,0027
5	0,200	0,486	0,328	0,0001	0,0001	0,0001	0,0136
4,5	0,222	0,632	0,430	0,0004	0,0004	0,0005	0,02997
4,3	0,233	0,695	0,476	0,0007	0,0006	0,0008	0,0408
4	0,250	0,790	0,545	0,0015	0,0013	0,0018	0,0643
3,8	0,263	0,851	0,592	0,0024	0,0022	0,0029	0,0864
3,6	0,278	0,908	0,637	0,0040	0,0036	0,0048	0,1156
3,4	0,294	0,957	0,679	0,0064	0,0058	0,0077	0,1535
3,2	0,313	0,996	0,715	0,010	0,0094	0,0125	0,202
3	0,333	1,021	0,744	0,017	0,015	0,020	0,264
2,8	0,357	1,030	0,762	0,026	0,024	0,032	0,340
2,6	0,385	1,020	0,769	0,042	0,037	0,050	0,433
2,5	0,400	1,007	0,768	0,052	0,047	0,062	0,486
2,4	0,417	0,990	0,763	0,064	0,058	0,077	0,542
2,3	0,435	0,969	0,755	0,080	0,072	0,096	0,602
2,2	0,455	0,942	0,745	0,098	0,088	0,118	0,665
2	0,500	0,882	0,713	0,148	0,133	0,177	0,794
1,8	0,556	0,825	0,681	0,216	0,195	0,259	0,918
1,7	0,588	0,796	0,663	0,259	0,234	0,310	0,973
1,6	0,625	0,771	0,647	0,309	0,278	0,368	1,0197
1,5	0,667	0,751	0,634	0,363	0,328	0,433	1,057
1,4	0,714	0,737	0,625	0,423	0,383	0,503	1,082
1,3	0,769	0,729	0,620	0,487	0,441	0,578	1,0955
1,2	0,833	0,730	0,621	0,553	0,502	0,654	1,097
1,1	0,909	0,737	0,626	0,619	0,562	0,727	1,088
1	1,000	0,749	0,637	0,680	0,620	0,795	1,073
0,9	1,111			0,735	0,672	0,854	1,055
0,8	1,250			0,781	0,716	0,901	
0,7	1,429			0,818	0,752	0,935	1,0246

Die Kurve der Rotationswärme, als Funktion der Temperatur aufgetragen, steigt danach zu einem Maximum an (für $1/\sigma = 0,355$), dessen Wert über dem Wert der klassischen

Theorie (R) liegt, sinkt darauf zu einem Minimum herab, das für $1/\sigma = 0,77$ erreicht wird und den Betrag $0,725 R$ besitzt, um schließlich langsam wieder anzusteigen und sich asymptotisch dem Wert R der klassischen Theorie zu nähern. Die Kurve hat also einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die bekannte Ehrenfestsche Kurve.¹⁾ Wegen des nicht beobachteten Maximums und Minimums müssen wir sie verwerfen.

§ 6. Der n te Quantenzustand hat das Gewicht $n + 1$.

Wir fassen jetzt die zweite, bei Planck vertretene, Möglichkeit ins Auge, daß bei der Auswertung der Doppelsumme Q nur die positiven $p_v = \beta$ zu berücksichtigen sind, und daher alle Zahlen n_2 ebenso wie die n_1 einfach zu zählen sind. Dann wird

$$(36) \quad Q = \sum_0^{\infty} (n + 1) e^{-\sigma n^2}.$$

Das Gewicht des durch $n = n_1 + n_2$ definierten Quantenzustandes ist also $n + 1$. Für tiefe Temperaturen ist hier

$$Q \sim 1 + 2e^{-\sigma}; \quad \lg Q \sim 2e^{-\sigma} \quad \text{und daher:}$$

$$(37) \quad \bar{W} \sim \frac{2k^3 N}{8\pi^2 J} \cdot e^{-\sigma} \quad \text{und} \quad \frac{C_r}{R} \sim 2\sigma^2 e^{-\sigma}.$$

Für hohe Temperaturen ist

$$Q \sim \int_0^{\infty} (n + 1) e^{-\sigma n^2} dn \sim \frac{1}{2\sigma} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \sim \frac{1}{2\sigma} (1 + \sqrt{\pi\sigma})$$

$$\lg Q \sim -\lg \sigma - \lg 2 + \sqrt{\pi\sigma} \quad \text{und daher:}$$

$$(38) \quad \bar{W} \sim RT(1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi\sigma}) \quad \text{und} \quad \frac{C_r}{R} \sim 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi\sigma}.$$

Im allgemeinen Fall wird unter Benutzung der Abkürzung (34)

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{wo} \quad \frac{C_r}{R} = \sigma^2 \frac{f(x)}{g(x)}, \\ f(x) = 2x + 48x^4 + 54x^5 + 324x^9 + 512x^{10} + 300x^{13} \\ \quad + 1280x^{16} + 2250x^{17} + 2160x^{20} + 4730x^{25} + 6912x^{26} \\ \quad + 7938x^{29} + 6144x^{34} + 9072x^{36} + \dots \\ g(x) = 1 + 4x + 4x^2 + 6x^4 + 12x^5 + 9x^8 + 8x^9 + 16x^{10} \\ \quad + 24x^{13} + 10x^{16} + 20x^{17} + 16x^{18} + 30x^{20} + 52x^{25} \\ \quad + 24x^{26} + 36x^{29} + 25x^{32} + 48x^{34} + 14x^{36} + \dots \end{array} \right.$$

1) P. Ehrenfest, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. p. 456. 1913.
Annalen der Physik. IV. Folge. 58.

Die Werte von C_r/R , nach (39) berechnet, sind in der vierten Spalte der Tab. I als Funktion von σ und $1/\sigma$ eingetragen und in Fig. 8 als Kurve II eingezeichnet. Auch diese Kurve zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve des vorigen Paragraphen und die Ehrenfestsche Kurve: Sie durchläuft ein Maximum mit einem darauffolgenden Minimum und nähert sich dann erst langsam dem klassischen Wert. Auch diese Kurve ist daher zu verwerfen.

§ 7. Der nullte Quantenzustand der Kurve I verboten.

Die Zusammenstellung der beiden erhaltenen Kurven und der qualitativ ähnlichen Ehrenfestschen Kurve legt die Vermutung nahe, daß die bei allen dreien auftretende Erscheinung des Maximums und Minimums einen gemeinsamen analytischen Grund hat. Bei allen dreien beginnt nämlich die ausschlaggebende Reihe Q mit dem von σ unabhängigen absoluten Gliede 1. (Ehrenfests Kurve folgt aus (30), wenn man

$$Q = \sum_0^{\infty} e^{-\sigma n^2}$$

setzt und mit 2 multipliziert.) Das heißt aber, daß der nullte Quantenzustand das Gewicht 1 besitzt. Diesem nullten Quantenzustand entspricht aber nach (3) die Energie 0. Macht man daher die Hypothese, daß der rotationslose, d. h. energielose Zustand nicht vorkommt, so heißt das: man verbietet den Quantenzustand $n = n_1 + n_2 = 0$, d. h. $n_1 = 0$, $n_2 = 0$, man erteilt ihm das Gewicht 0. Wie wir sehen werden, ist diese Festsetzung geeignet, das Maximum und Minimum aus den Kurven zu beseitigen. Wir wollen an den beiden bisher betrachteten Kurven diese Modifikation anbringen und betrachten zuerst die im § 5 diskutierte Kurve I mit dem Gewicht $2n + 1$. Verboten wir hier den nullten Quantenzustand, so wird

$$(40) \quad Q = \sum_1^{\infty} (2n + 1) e^{-\sigma n^2}.$$

Für tiefe Temperaturen wird

$$Q \sim 3e^{-\sigma} + 5e^{-4\sigma} \sim 3e^{-\sigma}(1 + \frac{5}{3}e^{-3\sigma}); \lg Q \sim \lg 3 - \sigma + \frac{5}{3}e^{-3\sigma},$$

also

$$(41) \quad \bar{W} \sim \frac{h^3 N}{8\pi^2 J} (1 + 5e^{-3\sigma}) \quad \text{und} \quad \frac{C_r}{R} \sim 15 \sigma^2 \cdot e^{-3\sigma}.$$

Hier tritt also eine „Nullpunktsenergie“ vom Betrage $\frac{h^2 N}{8 \pi^2 J}$ auf. Für hohe Temperaturen gelten die Beziehungen (38) unverändert.

Bei beliebigen Temperaturen wird unter Benutzung von (34):

$$\left. \begin{array}{l} \text{wo} \\ (42) \left\{ \begin{array}{l} f(x) = 185 x^3 + 1344 x^8 + 875 x^{11} + 6075 x^{15} + 6480 x^{18} \\ \quad + 3087 x^{23} + 19008 x^{24} + 34155 x^{27} + 19712 x^{33} + \dots \\ g(x) = 9 + 30 x^3 + 25 x^6 + 42 x^8 + 70 x^{11} + 54 x^{15} + 49 x^{18} \\ \quad + 90 x^{19} + 126 x^{23} + 66 x^{24} + 110 x^{27} + 81 x^{30} \\ \quad \quad \quad + 154 x^{33} + \dots \end{array} \right. \end{array} \right\} \frac{C_r}{R} = \sigma^2 \frac{f(x)}{g(x)},$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte von C_r/R als Funktion von σ und $1/\sigma$ sind in der 5. Spalte von Tab. I eingetragen und in Fig. 3 als Kurve III eingezeichnet. Diese Kurve steigt mit wachsendem $1/\sigma$, d. h. mit wachsender Temperatur ohne Maximum und Minimum monoton an und nähert sich asymptotisch dem klassischen Wert. Dies ist aber das Verhalten der von Eucken experimentell beobachteten Werte. Man kann daher die Kurve III an der Erfahrung prüfen. Die von Eucken¹⁾ beobachteten Werte von C_r und C_r/R als Funktion der Temperatur sind in der Tab. II eingetragen ($R = 1,9845$ Kal.). In Tab. III stehen drei Werte, die von Scheel und Heuse²⁾ gemessen worden sind.

Tabelle II.

Eucken.

T	C_r in Kal.	C_r/R	T	C_r in Kal.	C_r/R
35	0,00	0,000	82	0,21	0,106
40	0,00	0,000	85	0,23	0,116
45	0,02	0,010	90	0,28	0,141
50	0,03	0,015	91	0,27	0,136
60	0,01	0,005	100	0,44	0,222
65	0,06	0,030	110	0,64	0,323
70	0,12	0,060	196,5	1,41	0,711
80	0,16	0,081	273,1	1,86	0,937

1) A. Eucken, Sitzungsber. d. preuß. Akademie d. Wiss. 1912. p. 148.

2) Scheel u. Heuse, Sitzungsber. d. preuß. Akademie d. Wiss. 1913. p. 44; Ann. d. Phys. 40. p. 473. 1913.

Tabelle III.
Scheel und Heuse.

T	C , in Kal.	C_r/R
92	0,358	0,180
197	1,402	0,707
289	1,898	0,956

Wie man sieht, sind die Euckenschen Messungen bei tiefen Temperaturen wenig genau und geben nur im großen und ganzen den ungefähren Verlauf der Kurve. Es ist daher nur mit einiger Willkür möglich, die verfügbare Konstante der theoretischen Kurve (das Trägheitsmoment J) so zu bestimmen, daß die theoretische Kurve möglichst nahe an die beobachteten Werte herangeht.

Wir wählen den Wert $C_r/R = 0,222$ bei $T = 100^\circ$ als Standardwert. Aus Tab. I und Fig. 3 folgt dann $1/\sigma = 0,56$. Setzen wir

$$(43) \quad \sigma = \frac{\Theta}{T}, \quad \text{wo} \quad \Theta = \frac{h^2}{8\pi^2 J k},$$

so folgt

$$(44) \quad \frac{1}{\Theta} = 0,0056; \quad \Theta = 178,6,$$

also ergibt sich unter Benutzung der Daten

$$h = 6,545 \cdot 10^{-27}; \quad k = 1,3723 \cdot 10^{-16}$$

für das Trägheitsmoment der Wert:

$$(45) \quad J = 2,214 \cdot 10^{-41}.$$

Die unter Zugrundelegung von (44) berechneten Werte von C_r/R als Funktion von T sind in Tab. IV neben den beobachteten eingetragen und in Fig. 4 als ausgezogene Kurve III eingezeichnet. Die Kreuze stellen die beobachteten Punkte dar.

Wie man aus der Figur erkennt, liegen die beobachteten Punkte bei tiefen Temperaturen in befriedigender Nähe der theoretischen Kurve. Zwischen 110° und 200° fehlen leider Beobachtungen. Der Punkt bei $196,5^\circ$ liegt um 0,019, d. h. um 2,6 Proz. tiefer als die Kurve. Die Punkte bei $273,1^\circ$ (Eucken) und 289° (Scheel und Heuse) dagegen liegen um etwa 10 bis 11 Proz. über der Kurve. Nun ist der Punkt bei $196,5^\circ$ vielleicht als der sicherste Punkt der ganzen Beobachtungen

Tabelle IV.

Kurve III. Standardwert: $\frac{C_r}{R} = 0,222$ bei $T = 100^\circ$.

T	$1/\sigma$	C_r/R berechnet	C_r/R beobachtet
35	0,196	0,000	0,000
40	0,224	0,000	0,000
45	0,252	0,002	0,010
50	0,280	0,004	0,015
60	0,336	0,018	0,005
65	0,364	0,030	0,030
70	0,392	0,046	0,060
80	0,448	0,092	0,081
82	0,459	0,103	0,106
85	0,476	0,121	0,116
90	0,504	0,153	0,141
91	0,510	0,159	0,136
100	0,560	0,222	0,222
110	0,616	0,297	0,323
112	0,625	0,309	
119	0,667	0,363	
127,5	0,714	0,424	
137	0,769	0,487	
149	0,833	0,553	
162	0,909	0,619	
179	1,000	0,680	
196,5	1,100	0,730	0,711
223	1,250	0,781	
255	1,429	0,818	
273,1	1,529		0,937

anzusehen, da er von Scheel und Heuse (vgl. Tab. III) mit großer Genauigkeit bestätigt worden ist. Es liegt daher nahe diesen Punkt, d. h. den Wert

$$\frac{C_r}{R} = 0,711$$

als Standardwert zu benutzen. Dann ist für diesen Wert

$$\frac{1}{\sigma} = 1,063,$$

daher

$$\frac{1}{\Theta} = 0,00541; \quad \Theta = 184,8,$$

dies drückt jedoch die theoretische Kurve noch mehr herunter, kann also die Diskrepanz für die höheren Temperaturen nicht beseitigen und verschlechtert sogar noch die Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen. *Es gelingt mit keinem Wert von Θ , die drei Punkte bei $T = 196,5^\circ$, bei $T = 273,1^\circ$ und bei $T = 289^\circ$*

mit den Beobachtungen bei tiefen Temperaturen auf einer Kurve vom Typus III zu vereinigen. Wählt man Θ so, daß bei tiefen Temperaturen Übereinstimmung erzielt wird, so liegt die

Fig. 4.

theoretische Kurve bei höheren Temperaturen (etwa 280°) *bedeutend zu tief*. Aus der Lage der Kreuze sieht man, daß die „wahre“ Kurve in dem Gebiet zwischen 180° und 280° offenbar schwächer nach unten gekrümmt sein müßte, als die Kurve III und eine stärkere Neigung gegen die Abszissenachse besitzen sollte.

§ 8. Der nullte Quantenzustand der Kurve II verboten.

Wir modifizieren jetzt die im § 6 diskutierte Kurve II mit dem Gewicht $n + 1$, indem wir den nullten Quantenzustand verbieten. Dann wird

$$(46) \quad Q = \sum_{n=1}^{\infty} (n + 1) e^{-\sigma n^2}.$$

Für tiefe Temperaturen ist

$$Q \sim 2 e^{-\sigma} (1 + \frac{3}{2} e^{-3\sigma}); \lg Q \sim \lg 2 - \sigma + \frac{3}{2} e^{-3\sigma}$$

und daher

$$(47) \quad \bar{W} \sim \frac{h^3 N}{8 \pi^3 J} (1 + \frac{3}{2} e^{-3\sigma}) \quad \text{und} \quad \frac{C_r}{R} \sim \frac{27}{2} \sigma^3 \cdot e^{-3\sigma}.$$

Auch hier tritt also eine „Nullpunktsenergie“ vom Betrage

$$\frac{h^3 N}{8 \pi^3 J}$$

auf. Für hohe Temperaturen gelten die Beziehungen (38) unverändert. Bei beliebigen Temperaturen wird unter Benutzung von (34):

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{wo} \\ \frac{C_r}{R} = \sigma^2 \cdot \frac{f(x)}{g(x)}, \\ f(x) = 54x^3 + 512x^8 + 300x^{11} + 2250x^{15} + 2160x^{18} \\ \quad + 980x^{23} + 6912x^{24} + 7938x^{27} + 6144x^{33} + \dots \\ g(x) = 4 + 12x^3 + 9x^6 + 16x^9 + 24x^{11} + 20x^{15} + 16x^{16} \\ \quad + 30x^{18} + 40x^{23} + 24x^{24} + 36x^{27} + 25x^{30} + 48x^{32} + \dots \end{array} \right.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte von C_r/R sind als Funktion von σ und $1/\sigma$ in der sechsten Spalte von Tab. I eingetragen und in Fig. 8 als Kurve IV eingezeichnet. Auch diese Kurve steigt mit wachsender Temperatur monoton an und nähert sich asymptotisch dem klassischen Wert.

Wählen wir, um die Kurve an der Erfahrung zu prüfen, auch hier den bei $T = 100^\circ$ gemessenen Wert

$$\frac{C_r}{R} = 0,222$$

als Standardwert, so wird hier

$$(49) \quad \frac{1}{\sigma} = 0,0058; \quad \Theta = 172,4; \quad J = 2,293 \cdot 10^{-41}.$$

Die mit Hilfe dieser Größen berechneten Werte von C_r/R sind neben den beobachteten in Tab. V eingetragen und in Fig. 5 als ausgezogene Kurve IV eingezeichnet.

Auch hier ist die Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen befriedigend. Bei $196,5^\circ$ liegt die Kurve um 0,08, d. h. um 4,4 Proz. zu tief, bei den höheren Temperaturen $273,1^\circ$ (Eucken) und 289° (Scheel und Heuse) liegt sie sogar um

Tabelle V.

Kurve IV. Standardwert: $\frac{C_r}{R} = 0,222$ für $T = 100^\circ$.

T	$1/\sigma$	C_r/R berechnet	C_r/R beobachtet
35	0,203	0,0001	0,000
40	0,232	0,0006	0,000
45	0,261	0,002	0,010
50	0,290	0,005	0,015
60	0,348	0,021	0,005
65	0,377	0,033	0,030
70	0,406	0,051	0,060
80	0,464	0,097	0,081
82	0,476	0,109	0,106
85	0,493	0,126	0,116
90	0,522	0,157	0,141
91	0,528	0,164	0,136
100	0,580	0,222	0,222
110	0,638	0,294	0,323
115	0,667	0,328	
123,1	0,714	0,383	
132,6	0,769	0,441	
143,6	0,833	0,502	
156,7	0,909	0,562	
172,4	1,000	0,620	
196,5	1,140	0,681	0,711
215,5	1,250	0,716	
246,4	1,429	0,752	
273,1	1,584		0,937

etwa 20 Proz. zu tief. Auch hier kann man versuchen, den Punkt bei $196,5^\circ$ als Standardwert zu benutzen, jedoch ohne Erfolg: *Die starke Diskrepanz bei hohen Temperaturen bleibt bestehen.* Auch von der Kurve IV gilt das am Schluß des § 7 Gesagte.

§ 9. Die Quantenzustände, für die $n_3 = 0$, sind verboten.

Auf eine mögliche, wenn auch recht künstliche Modifikation sei hier noch hingewiesen. Sie besteht darin, daß man nicht nur den Quantenzustand $n_1 = n_2 = 0$, sondern überhaupt alle Zustände, für die $n_3 = 0$ ist, verbietet. Beachtet man das stets vorhandene Schwerfeld, behandelt also das Problem vom Standpunkt des § 8, so kommt diese Festsetzung darauf hinaus, alle Zustände als unmöglich zu erklären, bei denen das Hantelmodell in einer festen, durch die vertikale Richtung der Schwerkraft gehenden Ebene rotiert.

Berücksichtigt man die positiven und negativen p_v , zählt also alle n_2 doppelt, so wird

$$(50) \quad Q = \sum_1^{\infty} 2 n e^{-n^2 \sigma}.$$

Fig. 5.

Zählt man aber die n_2 nur einfach, so wird

$$(51) \quad Q \sim \sum_1^{\infty} n e^{-n^2 \sigma}.$$

Für die Bildung von $\bar{W}$ und C_r ist es gleichgültig, ob man Formel (50) oder (51) wählt, da der bei der Bildung des $\lg Q$ auftretende Ausdruck $\lg 2$ bei der einmaligen bzw. zweimaligen Differentiation nach σ verschwindet. Wir legen Formel (51) zugrunde. Für tiefe Temperaturen ist

$$Q \sim e^{-\sigma}(1 + 2e^{-3\sigma}); \lg Q \sim -\sigma + 2e^{-3\sigma}$$

und daher

$$(52) \quad \bar{W} \sim \frac{h^2 N}{8 \pi^2 J} (1 + 6e^{-3\sigma}); \quad \frac{C_r}{R} \sim 18 \sigma^2 \cdot e^{-3\sigma}.$$

Auch hier tritt die Nullpunktsenergie $h^2 N/8\pi^2 J$ auf. Für hohe Temperaturen wird

$$Q \sim \int_0^{\infty} n e^{-\sigma n^2} dn \sim \frac{1}{2\sigma}$$

und daher

$$(53) \quad \bar{W} \sim RT; \quad \frac{C_r}{R} \sim 1.$$

Diese selbe, durch (51) gegebene Kurve für die Rotationswärme hat Frau S. Rotszayn¹⁾ auf Grund der zweiten Planckschen Theorie erhalten, indem sie von dem nicht-entarteten Fall des Dipols im Magnetfeld ausging und die beiden Freiheitsgrade demgemäß als inkohärent ansah. Dort findet sich auch eine für „nicht sehr hohe Temperaturen“ gültige Entwicklung mit Hilfe von Thetareihen.

Für beliebige Temperaturen wird unter Benutzung von (34):

$$(54) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{wo} \\ \frac{C_r}{R} = \sigma^2 \frac{f(x)}{g(x)}, \\ f(x) = 18x^3 + 192x^9 + 150x^{11} + 900x^{15} + 1152x^{18} \\ \quad \quad \quad + 588x^{23} + \dots \\ g(x) = 1 + 4x^3 + 4x^6 + 6x^9 + 12x^{11} + 8x^{15} + 9x^{18} \\ \quad \quad \quad + 16x^{18} + 24x^{23} + \dots \end{array} \right.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte von C_r/R als Funktion von σ und $1/\sigma$ sind in der siebenten Spalte von Tab. I eingetragen und als Kurve V in Fig. 3 eingezeichnet. Die Kurve steigt mit wachsender Temperatur ohne Maximum und Minimum monoton an.

Zum Vergleich mit den Messungen wählen wir wieder den beobachteten Wert $\frac{C_r}{R} = 0,222$ bei $T = 100^\circ$ als Standardwert und berechnen daraus

$$(55) \quad \frac{1}{\theta} = 0,0053; \quad \theta = 188,7; \quad J = 2,095 \cdot 10^{-11}.$$

Mit Hilfe dieser Daten ergeben sich die in der Tab. VI eingetragenen Werte von C_r/R (berechnet), die in Fig. 6 als ausgezogene Kurve V eingezeichnet sind.

1) Ann. d. Phys. 57. p. 81. 1918.

Tabelle VI.

Kurve V. Standardwert: $\frac{C_r}{R} = 0,222$ bei $T = 100^\circ$.

T	$1/\sigma$	C_r/R berechnet	C_r/R beobachtet
35	0,186	0,000	0,000
40	0,212	0,000	0,000
45	0,239	0,001	0,010
50	0,265	0,003	0,016
60	0,318	0,014	0,005
65	0,345	0,026	0,030
70	0,371	0,041	0,060
80	0,424	0,084	0,081
82	0,435	0,095	0,106
85	0,451	0,113	0,116
90	0,477	0,147	0,141
91	0,482	0,154	0,136
100	0,530	0,222	0,222
110	0,583	0,302	0,323
126	0,667	0,433	
135	0,714	0,504	
145	0,769	0,578	
157	0,833	0,654	
172	0,909	0,727	
189	1,000	0,795	
196,5	1,041	0,817	0,711
236	1,250	0,901	
273,1	1,447	0,936	0,937

Die Übereinstimmung dieser Kurve V mit den beobachteten Punkten ist bei tiefen Temperaturen befriedigend. Auch die beiden Punkte bei hohen Temperaturen ($273,1^\circ$ und 289°) liegen in unmittelbarer Nachbarschaft der Kurve. Dagegen liegt der Punkt bei $196,5^\circ$, der, wie schon erwähnt, durch die Doppelmessung von Eucken und Scheel-Hense besondere Sicherheit besitzt, um 0,106, d. h. um 13 Proz. zu tief. Benutzt man statt (55) den von S. Rotszayn angegebenen Wert $\Theta = 190$, so wird die Kurve dadurch nur unwesentlich verändert: Die Übereinstimmung bei tiefen und hohen Temperaturen bleibt bestehen, aber die Diskrepanz bei $196,5^\circ$ wird nicht beseitigt.

Nimmt man jedoch den Wert $\frac{C_r}{R} = 0,711$ bei $T = 196,5^\circ$ als Standardwert, so wird

$$(56) \quad \frac{1}{\sigma} = 0,00454; \quad \Theta = 220,3; \quad J = 1,795 \cdot 10^{-41}$$

Fig. 6.

und es ergeben sich z. B. die folgenden Werte:

$$T = 65^{\circ}; \quad \frac{1}{\sigma} = 0,295; \quad \frac{C_r}{R} (\text{berechn.}) = 0,008; \quad \text{beob.} = 0,090,$$

$$T = 100^{\circ}; \quad \frac{1}{\sigma} = 0,454; \quad \frac{C_r}{R} (\text{berechn.}) = 0,117; \quad \text{beob.} = 0,222,$$

$$T = 196,5^{\circ}; \quad \frac{1}{\sigma} = 0,892; \quad \frac{C_r}{R} (\text{berechn.}) = 0,711; \quad \text{beob.} = 0,711,$$

$$T = 273,1^{\circ}; \quad \frac{1}{\sigma} = 1,240; \quad \frac{C_r}{R} (\text{berechn.}) = 0,897; \quad \text{beob.} = 0,937.$$

Es wird also hierdurch zwar bei mittleren Temperaturen Übereinstimmung erzielt, aber dafür geht sie bei tiefen und hohen Temperaturen verloren.

§ 10. Die Kurve von Planck.

Zum Vergleich wollen wir noch diejenige Kurve für die Rotationswärme betrachten, die Planck¹⁾ nach der zweiten

1) M. Planck, Ber. d. Deutsch. Physik. Ges. 17. p. 415ff. 1915.

Planckschen Theorie berechnet hat, indem er die Kohärenz der beiden Freiheitsgrade voraussetzte. Planck findet:

$$(57) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_r}{R} = \sigma^2 \frac{d^2 \lg Q}{d\sigma^2}, \\ \text{wo} \\ Q = \sum_0^\infty (2n+1) e^{-(n^2+n+\frac{1}{2})\sigma}. \end{array} \right.$$

Für tiefe Temperaturen wird hier

$$(58) \quad \bar{W} \sim \frac{h^2 N}{16 \pi^2 J} (1 + 12 e^{-2\sigma}); \quad \frac{C_r}{R} \sim 12 \sigma^2 \cdot e^{-2\sigma}.$$

Es tritt also hier eine Nullpunktsenergie $h^2 N/16 \pi^2 J$ auf. Für hohe Temperaturen wird

$$(59) \quad \bar{W} \sim R T; \quad \frac{C_r}{R} \sim 1.$$

Für beliebige Temperaturen wird unter Benutzung der Abkürzung (34):

$$(60) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_r}{R} = \sigma^2 \frac{f(x)}{g(x)}, \\ \text{wo} \\ f(x) = 12x^2 + 180x^6 + 240x^8 + 1008x^{12} + 2100x^{14} \\ \quad + 1260x^{18} + 3600x^{20} + 8748x^{22} + 8820x^{26} \\ \quad \quad \quad + 9900x^{30} + \dots \\ g(x) = 1 + 6x^2 + 9x^4 + 10x^6 + 30x^8 + 39x^{12} + 42x^{14} \\ \quad + 70x^{18} + 18x^{20} + 54x^{22} + 49x^{24} + 90x^{26} + 22x^{30} + \dots \end{array} \right.$$

Die nach (60) berechneten Werte von C_r/R sind in der 8. Spalte von Tab. I als Funktion von σ und $1/\sigma$ eingetragen und als Kurve VI in Fig. 3 eingezeichnet.

Die Kurve VI steigt zu einem Maximum an, das etwa 10 Proz. über dem klassischen Wert liegt, und nähert sich dann, von oben kommend, asymptotisch dem klassischen Wert $C_r = R$. Auch diese Kurve kann daher, ebenso wie die Kurven I und II, die Messungen nicht wiedergeben.

Für Werte von $\sigma < 1$ ist die Berechnung der Kurven schon recht mühsam, da man dann sehr viel Glieder von $f(x)$ und $g(x)$ braucht. Um auch in diesem Fall den Verlauf der Kurve zu erkennen, kann man zweckmäßig so verfahren: Man schreibe die allgemeine Formel

$$\frac{C_r}{R} = \sigma^2 \cdot \frac{d^2 \lg Q}{d\sigma^2}$$

folgendermaßen um:

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_r}{R} = \frac{d G(1/\sigma)}{d(1/\sigma)}, \\ \text{wo} \\ - G(1/\sigma) = \frac{d \lg Q}{d\sigma} = \frac{d Q/d\sigma}{Q}. \end{array} \right.$$

Wir nehmen z. B. die Kurve VI. Für diese ist nach (57):

$$(62) \quad Q = e^{-\frac{\sigma}{2}} \cdot Q_1, \quad \text{wo} \quad Q_1 = \sum_0^{\infty} (2n+1) e^{-(n^2 + n)\sigma}$$

Also

$$(63) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_r}{R} = \sigma^2 \frac{d^2 \lg Q_1}{d\sigma^2} \\ \text{und daher} \\ - G(1/\sigma) = \frac{d Q_1/d\sigma}{Q_1}. \end{array} \right.$$

Nun ist

$$\begin{aligned} Q_1 &= 1 + 3x^3 + 5x^6 + 7x^{12} + 9x^{20} + 11x^{30} + 13x^{43} \\ &\quad + 15x^{56} + 17x^{72} + 19x^{90} + 21x^{110} + \dots \\ - \frac{d Q_1}{d\sigma} &= 6x^3 \{ 1 + 5x^4 + 14x^{10} + 30x^{18} + 55x^{28} + 91x^{40} \\ &\quad + 140x^{54} + 204x^{70} + 285x^{88} + 385x^{108} + \dots \} \end{aligned}$$

Also

$$(64) \quad \left\{ \begin{array}{l} G(1/\sigma) = 6x^3 \\ \cdot \frac{1 + 5x^4 + 14x^{10} + 30x^{18} + 55x^{28} + 91x^{40} + 140x^{54} + 204x^{70} + \dots}{1 + 3x^3 + 5x^6 + 7x^{12} + 9x^{20} + 11x^{30} + 13x^{43} + 15x^{56} + \dots} \end{array} \right.$$

Die zahlenmäßige Berechnung dieser Funktion $G(1/\sigma)$ ist für $\sigma < 1$ einfacher, als die Auswertung von C_r/R nach (60), weil hier die Glieder im Zähler und Nenner schneller abnehmen. Es ergibt sich Tab. VII.

Die in der dritten Spalte der Tab. VII eingetragene Größe Δ ist folgendermaßen definiert: Sind $1/\sigma_1$ und $1/\sigma_2$ zwei aufeinanderfolgende Werte von $1/\sigma$ und $G(1/\sigma_1)$ bzw. $G(1/\sigma_2)$ die entsprechende Werte von $G(1/\sigma)$, so ist

$$(65) \quad \Delta = \frac{G(1/\sigma_2) - G(1/\sigma_1)}{1/\sigma_2 - 1/\sigma_1}.$$

Tabelle VII.

$1/\sigma$	$G(1/\sigma)$	Δ
0,250	0,0020	
0,333	0,0144	
0,400	0,0396	
0,500	0,1043	
0,556	0,1521	
0,625	0,2197	0,9797
0,667	0,2630	1,0309
0,714	0,3140	1,0851
0,769	0,3739	1,0890
0,833	0,4442	1,0984
0,909	0,5270	1,0895
1,000	0,6253	1,0802
1,111	0,7435	1,0649
1,250	0,8887	1,0446
1,429	1,0728	1,0285
1,667	1,3163	1,0189
2,000	1,6527	1,0132
2,500	2,1556	1,0064
5,000	4,6605	1,0018

Es ist also

$$(66) \quad \lim_{\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{\sigma_2} = 0} \Delta = \frac{d G(1/\sigma)}{d(1/\sigma)} = \frac{C_r}{R}.$$

Der Verlauf von Δ gibt also im wesentlichen den gesuchten Verlauf von C_r/R . Speziell erkennt man bei der vorliegenden Kurve VI den Anstieg von Δ bis zu einem Maximum und die von oben erfolgende asymptotische Annäherung an den Wert 1.

§ 11. Zusammenfassung.

Als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung kann man die folgenden Sätze aussprechen:

I. Legt man bei der Berechnung der Rotationswärme C_r das Hantelmodell und die erste Plancksche Theorie zugrunde, so erhält man ohne Nebenannahmen Kurven (I und II) mit der Gewichtsfunktion $2n+1$ bzw. $n+1$ für den n ten Quantenzustand, je nachdem man positive und negative Rotationen unterscheidet oder nicht. Beide Kurven durchlaufen ein Maximum (das bei der Kurve I sogar über dem klassischen Wert $C_r = R$ liegt) und ein darauffolgendes Minimum, und nähern sich dem klassischen Wert asymptotisch von unten. Dieses Verhalten steht mit den Messungen nicht im Einklang.

II. Verbieta man bei den Kurven I und II den nullten Quantenzustand, indem man ihn mit dem Gewicht 0 belegt, so entstehen die Kurven III und IV, die mit wachsender Temperatur monoton ansteigen und sich asymptotisch dem klassischen Wert nähern. Der Vergleich mit den Messungen zeigt, daß durch geeignete Wahl der verfügbaren Konstanten (des Trägheitsmomentes) die Kurven III und IV zwar bei tiefen und mittleren Temperaturen in befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu bringen sind, daß sie dagegen dann bei höheren Temperaturen (ungefähr 800°) bedeutend zu tief liegen.

III. Berücksichtigt man den schwachen Einfluß der vertikalen Schwerkraft, und verbietet alle die Quantenzustände, bei denen das Modell in einer Vertikalebene rotiert, so erhält man eine Kurve V mit dem Gewicht n , die ebenso wie die Kurven III und IV monoton ansteigt und sich dem klassischen Wert asymptotisch nähert. Bei dieser Kurve V kann man durch geeignete Wahl des Trägheitsmoments Übereinstimmung bei tiefen und hohen Temperaturen erreichen; dagegen liegt die Kurve bei mittleren Temperaturen (ungefähr 200°) bedeutend zu hoch.

IV. Zum Vergleich mit den nach der ersten Planckschen Theorie berechneten Kurven I bis V werden die nach der zweiten Planckschen Theorie berechneten Kurven herangezogen. Die unter Voraussetzung inkohärenter Freiheitsgrade berechnete Kurve von S. Rotszayn deckt sich mit Kurve V. Die von Planck unter der Annahme kohärenter Freiheitsgrade berechnete Kurve VI steigt zu einem oberhalb des klassischen Wertes liegenden Maximum an, und sinkt dann langsam, um sich von oben her asymptotisch dem klassischen Wert zu nähern.

Anhang.

In den folgenden Betrachtungen sind auf Grund der ersten Planckschen Theorie zwei Beispiele behandelt, die die Verschiedenheit der Resultate zeigen, zu denen man gelangt:

1. Wenn man, entsprechend der Möglichkeit positiver und negativer Umläufe, gewisse Quantenzahlen *doppelt* zählt.
2. Wenn man *nur die positiven* Umläufe berücksichtigt,

1. Beispiel. Der 2-dimensionale, quastelastische Oszillator.

Ist m die Masse, ω die Frequenz des Oszillators, so wird bei Einführung von ebenen Polarkoordinaten r und φ die Energie des Oszillators

$$(1) \quad W = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 + \omega^2 r^2).$$

Die den Koordinaten r und φ entsprechenden Impulse sind

$$(2) \quad p_r = m \dot{r} \quad \text{und} \quad p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi}.$$

Die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung des Problems wird daher

$$(3) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi} \right)^2 = 2mW - m^2 \omega^2 r^2.$$

Wir setzen

$$(4) \quad V = p \cdot \varphi + V_1(r).$$

Dann ist

$$(5) \quad p = \frac{\partial V}{\partial \varphi} = p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi}$$

das konstante „Impulsmoment“ des Oszillators. Für V_1 ergibt sich die Differentialgleichung

$$(6) \quad \frac{dV_1}{dr} = \sqrt{2mW - m^2 \omega^2 r^2 - \frac{p^2}{r^2}}.$$

Die Quantenbedingungen lauten

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \oint p_r dr = \oint dr \sqrt{2mW - m^2 \omega^2 r^2 - \frac{p^2}{r^2}} = n_1 h, \\ \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p = n_2 h. \end{array} \right.$$

Nehmen wir auch hier $n_2 \geq 0$, d. h. legen wir die Integrationsrichtung des zweiten Phasenintegrals in die Bewegungsrichtung, so gilt die Formulierung (7) der zweiten Quantenbedingung nur für positive Umläufe und muß für negative Umläufe durch

$$(7a) \quad \int_0^{-2\pi} p_\varphi d\varphi = -2\pi p = n_2 h$$

ersetzt werden.

Die Berechnung des ersten Phasenintegrals verläuft wie folgt: Man setze $r^2 = \xi$, dann wird

$$(8) \quad \oint p_r dr = \frac{1}{2} \oint d\xi \sqrt{-m^2 \omega^2 + \frac{2mW}{\xi} + \frac{p^2}{\xi^2}}.$$

Das Integral rechts ist von der allgemeinen Form

$$(9) \quad J = \oint d\xi \sqrt{A + 2\frac{B}{\xi} + \frac{C}{\xi^2}}.$$

Durch Anwendung der komplexen Integration findet man leicht¹⁾

$$(10) \quad J = -2\pi i \left(\sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right),$$

wobei $\sqrt{C}$ negativ imaginär, $\sqrt{A}$ positiv imaginär ist. Nun ist hier

$$(11) \quad A = -m^2 \omega^2; \quad B = mW; \quad C = -p^2.$$

Also

$$(12) \quad \sqrt{A} = +im\omega; \quad \sqrt{C} = -i|p|,$$

da ja p positiv oder negativ sein kann. Daher folgt aus (7) bis (12):

$$(13) \quad -\pi|p| + \frac{\pi W}{\omega} = n_1 h,$$

also

$$W = \frac{\omega}{\pi} h \left(n_1 + \frac{n_1}{2} \right),$$

oder

$$(14) \quad W_{n_1 n_2} = h\nu (2n_1 + n_2),$$

wenn man die Schwingungszahl $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ einführt.

1) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 17. p. 500 ff. 1916.

Die mittlere Energie des Oszillators wird also bei der Temperatur T :

$$(15) \quad \bar{W} = \frac{\sum_{n_1} \sum_{n_2} W_{n_1 n_2} \cdot e^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{kT}}}{\sum_{n_1} \sum_{n_2} e^{-\frac{W_{n_1 n_2}}{kT}}} = h\nu \cdot \frac{\sum_{n_1} \sum_{n_2} (2n_1 + n_2) \cdot e^{-\sigma(2n_1 + n_2)}}{\sum_{n_1} \sum_{n_2} e^{-\sigma(2n_1 + n_2)}}.$$

Dabei ist

$$(16) \quad \sigma = \frac{h\nu}{kT}.$$

Bei der Ausführung der Summationen unterscheiden wir nun zwei Fälle: 1. Man zählt alle positiven n_2 doppelt, entsprechend den positiven und negativen Werten von p . 2. Man berücksichtigt nur die positiven p .

1. Im ersten Fall hat man nach n_1 und n_2 von 0 bis ∞ zu summieren, dabei aber alle Glieder, für die $n_2 > 0$ ist, doppelt zu nehmen. Dann wird

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} e^{-\sigma(2n_1 + n_2)} = \sum_0^{\infty} e^{-2n_1\sigma} \left(1 + 2 \sum_1^{\infty} e^{-\sigma n_2} \right) \\ &= \frac{1}{1 - e^{-2\sigma}} \left\{ 1 + \frac{2e^{-\sigma}}{1 - e^{-\sigma}} \right\} = \frac{1}{(1 - e^{-\sigma})^2}. \end{aligned} \right.$$

Der Zähler in (15) ist aber nichts anderes als

$$-\frac{dS}{d\sigma} = \frac{2e^{-\sigma}}{(1 - e^{-\sigma})^3}.$$

Daher folgt

$$(18) \quad \bar{W} = \frac{2h\nu}{\frac{h\nu}{kT} - 1},$$

das heißt das Doppelte des Wertes für den linearen Oszillator.

2. Im zweiten Fall hat man einfach nach n_1 und n_2 von 0 bis ∞ zu summieren. Dann ergibt sich

$$(19) \quad S = \sum_0^{\infty} e^{-2\sigma n_1} \cdot \sum_0^{\infty} e^{-\sigma n_2} = \frac{1}{1 - e^{-2\sigma}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\sigma}}.$$

Daraus

$$-\frac{dS}{d\sigma} = \frac{2e^{-2\sigma}}{(1-e^{-2\sigma})^2 \cdot (1-e^{-\sigma})} + \frac{e^{-\sigma}}{(1-e^{-2\sigma}) \cdot (1-e^{-\sigma})^2},$$

also

$$(20) \quad \bar{W} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{2h\nu}{e^{\frac{2h\nu}{kT}} - 1}.$$

Die Energie setzt sich hier additiv aus der Energie zweier linearer Oszillatoren von den Schwingungszahlen ν und 2ν zusammen.

2. Beispiel. Der räumliche (3-dimensionale) quasielastische Oszillator.

Hier wird, bei Einführung räumlicher Polarkoordinaten r, ϑ, φ :

$$(21) \quad W = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \cdot \dot{\varphi}^2 + \omega^2 r^2).$$

Also die drei Impulse

$$(22) \quad p_r = m\dot{r}; \quad p_\vartheta = m r^2 \dot{\vartheta}; \quad p_\varphi = m r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}$$

und daher die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$(23) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi} \right)^2 = 2mW - m^2 \omega^2 r^2.$$

Wir machen den Separationsansatz

$$(24) \quad V = p \cdot \varphi + V_1(r) + V_2(\vartheta).$$

Dann erhält man für V_1 und V_2 die beiden Differentialgleichungen

$$(25) \quad \begin{cases} r^2 \left(\frac{dV_1}{dr} \right)^2 - 2mWr^2 + m^2 \omega^2 r^4 = -k^2 \\ \left(\frac{dV_2}{d\vartheta} \right)^2 + \frac{p^2}{\sin^2 \vartheta} = +k^2, \end{cases}$$

wo $k^2 > 0$ eine neueingeführte Konstante darstellt. Die drei Quantenbedingungen lauten hier

$$(26) \quad \begin{cases} \oint p_r dr = \oint dr \sqrt{2mW - m^2 \omega^2 r^2 - \frac{k^2}{r^2}} = n_1 h, \\ \oint p_\vartheta d\vartheta = \oint d\vartheta \sqrt{k^2 - \frac{p^2}{\sin^2 \vartheta}} = n_2 h, \\ \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p = n_3 h. \end{cases}$$

Für negative p ist die dritte Quantenbedingung wieder durch

$$(26a) \quad \int_0^{-2\pi} p_\varphi d\varphi = -2\pi p = n_3 h$$

zu ersetzen. Das erste Phasenintegral in (26) hat wieder die Form von (7). Die erste Quantenbedingung lautet daher

$$(27) \quad -\pi k + \frac{\pi W}{\omega} = n_1 h.$$

Analog folgt für die zweite Quantenbedingung

$$(28) \quad 2\pi \{k - |p|\} = n_2 h.$$

Aus (26), (26a), (27), (28) ergibt sich

$$(29) \quad W_{n_1 n_2 n_3} = h\nu (2n_1 + n_2 + n_3).$$

Daher

$$(30) \quad \bar{W} = h\nu \frac{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} (2n_1 + n_2 + n_3) e^{-\sigma(2n_1 + n_2 + n_3)}}{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} e^{-\sigma(2n_1 + n_2 + n_3)}},$$

wo σ durch (16) definiert ist.

1. Berücksichtigung der positiven und negativen p , Summation über $n_1 n_2 n_3$ von 0 bis ∞ , wobei alle Glieder, für die $n_3 > 0$, doppelt zu nehmen sind. Dann findet man

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} e^{-\sigma(2n_1 + n_2 + n_3)} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-2\sigma}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\sigma}} \cdot \frac{1 + e^{-\sigma}}{1 - e^{-\sigma}} = \frac{1}{(1 - e^{-\sigma})^3} \\ - \frac{dS}{d\sigma} &= \frac{3e^{-\sigma}}{(1 - e^{-\sigma})^4}, \text{ also} \end{aligned} \right.$$

$$(32) \quad \bar{W} = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Man erhält also das Dreifache des Wertes für den linearen Oszillator.

2. Berücksichtigt man nur die positiven p , summiert also einfach über $n_1 n_2 n_3$ von 0 bis ∞ , so wird

$$S = \frac{1}{1 - e^{-2\sigma}} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-\sigma})^2}$$

$$-\frac{dS}{d\sigma} = \frac{2e^{-2\sigma}}{(1 - e^{-2\sigma})(1 - e^{-\sigma})^2} + \frac{2e^{-\sigma}}{(1 - e^{-2\sigma})(1 - e^{-\sigma})^3}.$$

Also

$$(33) \quad \bar{W} = \frac{2h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{2h\nu}{e^{\frac{2h\nu}{kT}} - 1}.$$

Die Energie setzt sich hier additiv zusammen aus den Energien von zwei linearen Oszillatoren von der Schwingungszahl ν und einem linearen Oszillator von der Schwingungszahl 2ν .

(Eingegangen 27. Dezember 1918.)