ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten; von A. Landé.*

Inhalt.

I. Teil. Mathematische Lösung des Schwingungsproblems: § 1. Die Schwingungsgleichungen. — § 2. Strenge Lösung. — § 3. Mehrfache Eigenfrequenzen. — § 4. Näherung für schwache Koppelung und isotrope Bindung. — § 5. Zweite Methode der Näherung.

II. Teil. Diskutierung besonderer Modelle: § 6. Zentralkoppelung; asymmetrisches Tetraeder. — § 7. Drehkoppelung bei anisotroper Bindung. — § 8. Zentralkoppelung bei anisotroper Bindung. — § 9. Anwendung auf das asymmetrische Tetraeder.

Die von M. Born begründete Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens von Kristallen, isotropen und anisotropen Flüssigkeiten¹⁾ beruht auf einer zweifachen Erweiterung der gewöhnlichen Dispersionstheorie: I. Die von der Lichtwelle zum Mitschwingen angeregten Partikel sind miteinander durch konservative (ein Potential besitzende) Kräfte gekoppelt. II. Der Abstand merklich gekoppelter Teilchen ist klein, aber nicht zu vernachlässigen gegen die Wellenlänge des auffallenden Lichtes, so daß Partikel in verschiedenen Schwingungsphasen aufeinander wirken. — In Kristallen, wo jedem Teilchen sein bestimmter Platz im Raumgitter zukommt, soll jedes Partikel mit allen anderen durch schnell mit der Entfernung abnehmende Kräfte verbunden sein. In Flüssigkeiten, wo jedes Atom nur innerhalb des Moleküls seine feste Gleichgewichtslage hat, während die Orientierung im Raume wechselt, wird eine Koppelung nur zwischen den Teilen ein und desselben Moleküls angenommen. Fällt linear polarisiertes Licht auf eine Flüssigkeit, welche

1) M. Born, Physik. Zeitschr. 16. p. 251. 1915. — C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48. p. 1. 1915. — M. Born, Ann. d. Phys. 55. p. 177. 1918. Letztere zusammenfassende Abhandlung wird im folgenden zitiert als Born, l. c.

wir im folgenden stets als *isotrop* annehmen wollen, so wird die Polarisationssebene gedreht, falls das einzelne Molekül der Flüssigkeit durch seinen geometrischen Aufbau und durch die Art der auf die Partikel wirkenden Kräfte eine Schraubenstruktur besitzt, wenn also das Molekül und sein Spiegelbild zwei enantiomorphe Formen darstellen. Stehen die optisch wirksamen Teile des Moleküls speziell unter dem Einfluß isotroper *Zentralkräfte*, so wird der einfachste Fall von Enantiomorphie gegeben durch vier verschiedene, nicht in einer Ebene liegende, miteinander gekoppelte Partikel, d. h. durch ein *asymmetrisches Tetraeder*; kompliziertere Schraubungstypen finden sich in den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen realisiert. Läßt man dagegen zu, daß die optisch wirksamen Teilchen an ihre Gleichgewichtslagen *anisotrop* gebunden oder durch nicht zentrale Kräfte gekoppelt sind, so können bereits weniger als vier Partikel ein schraubenartiges, also optisch aktives Molekül liefern. Die Natur liefert freilich optische Aktivität erst bei *vier* Partikeln; jedoch darf daraus nicht geschlossen werden, daß Anisotropien der einzelnen Partikel unwesentlich sind. Denn im Atomverband von *nur zwei oder drei* anisotropen Teilchen werden sich die ausgezeichneten Richtungen der Einzelatome gegenseitig so einstellen können, daß das Molekül doch eine Spiegelungsebene behält, also die Anisotropien nicht zur Wirkung kommen. Trotzdem wird es von Nutzen sein, Modelle mit weniger als vier Partikeln, in welche eine Schraubenstruktur durch schiefe Koppelungskräfte und anisotrope Bindungen hineingelegt wird, zu studieren, weil sich bei ihnen mit geringem Aufwand von Rechnung ein Drehungsvorgang im Einzelnen verfolgen läßt, wie er in seinen Grundzügen auch bei komplizierteren Modellen erhalten bleibt.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, die in den allgemeinen Formeln von Born vorkommenden allgemeinen Schwingungsgrößen explizit darzustellen, um mit ihrer Hilfe einige Modelle drehender Moleküle behandeln zu können. Trotz der Einfachheit der Ansätze ergibt sich eine sehr verwickelte Abhängigkeit der Drehung von der räumlichen Anordnung und den intramolekularen Kräften, die auch durch Näherungen nicht wesentlich vereinfacht werden kann. Bei diesem Sachverhalt darf nicht erwartet werden, daß man zahlenmäßige Vergleiche mit Beobachtungen an asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen erhält. Die wirklichen

Bewegungsgesetze der Elektronen werden überdies durch quantenhabende dynamische Gleichgewichte regiert; die dabei auftretenden Kreiselbewegungen, welche dem Molekül einen Drehungssinn einprägen, tragen möglicherweise zur natürlichen Drehung der Polarisationssebene bei. Über die Kreiselbahnen der Elektronen bei komplizierten organischen Verbindungen ist aber nichts bekannt. Daher kann die vorliegende Untersuchung nur als Vorarbeit gelten, welche zeigen soll, welche Eigenschaften der optischen Aktivität bereits durch die einfachsten mechanischen Grundvorstellungen erklärt werden, und wo kompliziertere Ansätze erforderlich sind.

I. Teil.

§ 1. Die Schwingungsgleichungen.

Das Molekül bestehe aus s einander beeinflussenden Teilchen mit den Massen m_κ und den Ladungen ϵ_κ ($\kappa = 1, 2, \dots, s$), welche kleine Schwingungen um gewisse Gleichgewichtslagen ausführen sollen. Sind $X_\kappa, Y_\kappa, Z_\kappa$ die Koordinaten der Partikel im Gleichgewichte, $\xi_\kappa, \eta_\kappa, \zeta_\kappa$ die kleinen Verrückungskomponenten, bezogen auf ein im Molekül festes Koordinatensystem, so lauten die Bewegungsgleichungen, falls $\Phi(X_1 \dots Z_s)$ mit den Ableitungen $\Phi_{X_1} \dots \Phi_{Z_s}$ die potentielle Energie der auf die Partikel wirkenden Kräfte als Funktion ihrer Koordinaten bedeutet:

$$m_\kappa \ddot{U}_\kappa + \Phi_{X_\kappa} = 0, \quad m_\kappa \ddot{V}_\kappa + \Phi_{Y_\kappa} = 0, \quad m_\kappa \ddot{W}_\kappa + \Phi_{Z_\kappa} = 0.$$

Bei kleinen Schwingungen um Gleichgewichtslagen sind die Kräfte $-\Phi_{X_\kappa}, -\Phi_{Y_\kappa}, -\Phi_{Z_\kappa}$ homogene lineare Funktionen der Verrückungen:

$$\Phi_{X_\kappa} = \Phi_{X_\kappa X_\kappa} \xi_\kappa + \Phi_{X_\kappa Y_\kappa} \eta_\kappa + \Phi_{X_\kappa Z_\kappa} \zeta_\kappa \quad \text{usw.}$$

Durch den Ansatz

$$\xi_\kappa = \frac{\alpha_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\omega t}, \quad \eta_\kappa = \frac{\beta_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\omega t}, \quad \zeta_\kappa = \frac{\gamma_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\omega t}$$

werden daher die Bewegungsgleichungen zu

$$\begin{cases} \alpha_\kappa \omega^2 - \sum_{\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} (\Phi_{X_\kappa X_{\kappa'}} \alpha_{\kappa'} + \Phi_{X_\kappa Y_{\kappa'}} \beta_{\kappa'} + \Phi_{X_\kappa Z_{\kappa'}} \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \beta_\kappa \omega^2 - \sum_{\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} (\Phi_{Y_\kappa X_{\kappa'}} \alpha_{\kappa'} + \Phi_{Y_\kappa Y_{\kappa'}} \beta_{\kappa'} + \Phi_{Y_\kappa Z_{\kappa'}} \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \gamma_\kappa \omega^2 - \sum_{\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} (\Phi_{Z_\kappa X_{\kappa'}} \alpha_{\kappa'} + \Phi_{Z_\kappa Y_{\kappa'}} \beta_{\kappa'} + \Phi_{Z_\kappa Z_{\kappa'}} \gamma_{\kappa'}) = 0. \end{cases}$$

Durch Einführung der Abkürzungen

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega^2 = \Omega, \quad \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \Phi_{x_{\kappa} x_{\kappa'}} = A_{\kappa \kappa'}, \dots \\ \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \Phi_{x_{\kappa} y_{\kappa'}} = G_{\kappa \kappa'}, \quad \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \Phi_{y_{\kappa} x_{\kappa'}} = G_{\kappa \kappa'}^*, \dots \end{array} \right.$$

mit den Beziehungen

$$(1') \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{\kappa \kappa'} = A_{\kappa' \kappa}, \quad B_{\kappa \kappa'} = B_{\kappa' \kappa}, \quad C_{\kappa \kappa'} = C_{\kappa' \kappa}, \\ E_{\kappa \kappa'} = E_{\kappa' \kappa}^*, \quad F_{\kappa \kappa'} = F_{\kappa' \kappa}^*, \quad G_{\kappa \kappa'} = G_{\kappa' \kappa}^*, \end{array} \right.$$

wird daraus

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{\kappa} \Omega - \sum_{\kappa'} (A_{\kappa \kappa'} \alpha_{\kappa'} + G_{\kappa \kappa'} \beta_{\kappa'} + F_{\kappa \kappa'}^* \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \beta_{\kappa} \Omega - \sum_{\kappa'} (G_{\kappa \kappa'}^* \alpha_{\kappa'} + B_{\kappa \kappa'} \beta_{\kappa'} + E_{\kappa \kappa'} \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \gamma_{\kappa} \Omega - \sum_{\kappa'} (F_{\kappa \kappa'} \alpha_{\kappa'} + E_{\kappa \kappa'}^* \beta_{\kappa'} + C_{\kappa \kappa'} \gamma_{\kappa'}) = 0. \end{array} \right.$$

In (2) hat man 3 s lineare homogene Gleichungen für die 3 s Unbekannten $\alpha_{\kappa} \beta_{\kappa} \gamma_{\kappa}$ vor sich. Damit diese auflösbar sind, muß die wegen (1') symmetrische Determinante $\Delta(\Omega)$ ihrer Koeffizienten:

$$(3) \quad \Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} (A_{11} - \Omega) & G_{11} & F_{11}^* & A_{12} & G_{12} & F_{12}^* & \dots \\ G_{11}^* & (B_{11} - \Omega) & E_{11} & G_{12}^* & (B_{12} - \Omega) & E_{12}^* & \dots \\ F_{11} & E_{11}^* & (C_{11} - \Omega) & F_{12} & E_{12}^* & C_{12} & \dots \\ A_{21} & G_{21} & F_{21}^* & (A_{22} - \Omega) & G_{22} & F_{22}^* & \dots \\ G_{21}^* & B_{21} & E_{21} & G_{22}^* & (B_{22} - \Omega) & E_{22}^* & \dots \\ F_{21} & E_{21}^* & C_{21} & F_{22} & E_{22}^* & (C_{22} - \Omega) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{vmatrix}$$

verschwinden. Das gibt eine Gleichung 3 sten Grades in Ω . Ihre Wurzeln seien

$$\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_{3s}, \quad \Delta(\Omega_j) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, 3s).$$

Das zu der Wurzel Ω_j gehörige Lösungssystem von (2) bezeichnen wir mit

$$\alpha_{\kappa j} \beta_{\kappa j} \gamma_{\kappa j} \quad (\kappa = 1, 2, \dots, s).$$

Dieses wird eindeutig festgelegt durch die Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$(4) \left\{ \begin{array}{l} \sum_j \alpha_{nj}^2 = 1, \quad \sum_j \beta_{nj}^2 = 1, \quad \sum_j \gamma_{nj}^2 = 1, \\ \sum_j \alpha_{nj} \beta_{n'j} = 0, \quad \sum_j \beta_{nj} \gamma_{n'j} = 0, \quad \sum_j \gamma_{nj} \alpha_{n'j} = 0, \\ \sum_j \alpha_{nj} \alpha_{n'j} = 0, \quad \sum_j \beta_{nj} \beta_{n'j} = 0, \quad \sum_j \gamma_{nj} \gamma_{n'j} = 0. \quad (n \neq n') \end{array} \right.$$

Aus den Wurzeln Ω_j der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$ und den zugehörigen Lösungen α_{nj} β_{nj} γ_{nj} berechnen sich nach Born für ein isotropes Aggregat von N solchen optisch aktiven Molekülen pro Volumeneinheit, welche aus je s gekoppelten Partikeln bestehen, die optischen Parameter auf folgende Weise. Führt man als „Amplitude des elektrischen Moments bei der Eigenschwingung Ω_j “ den Vektor $L^{(j)}$ mit den Komponenten

$$(5) \quad L_x^{(j)} = \sum_n \alpha_{nj} \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \quad L_y^{(j)} = \sum_n \beta_{nj} \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \quad L_z^{(j)} = \sum_n \gamma_{nj} \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}$$

ein, und als „Amplitude des elektrischen Drehmoments“ den Vektor $M^{(j)}$ mit den Komponenten

$$(5') \left\{ \begin{array}{l} M_x^{(j)} = \sum_n (Z_n \beta_{nj} - Y_n \gamma_{nj}) \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \quad M_y^{(j)} = \sum_n (X_n \gamma_{nj} - Z_n \alpha_{nj}) \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \\ M_z^{(j)} = \sum_n (Y_n \alpha_{nj} - X_n \beta_{nj}) \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \end{array} \right.$$

so wird bei isotroper Verteilung der Moleküle der Dispersionsparameter Φ und der Parameter der optischen Aktivität Ψ für Licht der Frequenz ω ($\omega^2 = \Omega$) gegeben durch¹⁾

$$(6) \quad \Phi = \frac{N}{8} \sum_j \frac{|L^{(j)}|^2}{\Omega_j - \Omega},$$

$$(7) \quad \Psi = \frac{N}{8} \frac{\pi}{\lambda} \sum_j \frac{(L^{(j)} M^{(j)})}{\Omega_j - \Omega}.$$

Das Licht wird dann zerlegt in zwei zirkuläre Wellen mit dem mittleren Quadrate des Brechungsindex²⁾

$$(6') \quad \epsilon = \frac{3 + 2\Phi}{3 - \Phi},$$

während die Drehung ϑ der Polarisationssebene pro Längeneinheit gegeben ist durch

$$(7') \quad \frac{\vartheta}{2\pi} = \frac{\omega}{2\pi c} \cdot \frac{1}{2} \frac{9}{(3 - \Phi)^2} \Psi.$$

1) M. Born, l. c. § 3 Gl. (38), (41), (44).

2) M. Born, l. c. § 6 Gl. (71).

Φ und Ψ erscheinen in (6) (7) als Partialbruchentwicklungen nach den $3s$ Eigenfrequenzen Ω_j . Im Zähler von Φ stehen die Größen $|L^j|^2$ von der Dimension ε^2/m , im Zähler von Ψ erscheinen die skalaren Produkte $(L^{(j)} M^{(j)})$ von der Größenordnung und Dimension $R\varepsilon^2/m$, wo R eine Strecke von der Größenordnung der gegenseitigen Teilchenabstände ist. Die expliziten Ausdrücke für Ω_j , $|L^{(j)}|^2$, $(L^{(j)} M^{(j)})$ als Funktionen der räumlichen Konfiguration des gekoppelten Systems und der Koeffizienten $A_{\kappa\kappa'}$ usw. erhält man durch Lösung der Schwingungsgleichungen (2). Dazu sind die $3s$ Wurzeln Ω_j von $\Delta(\Omega) = 0$ aufzusuchen, die zugehörigen normierten und orthogonalisierten Eigenlösungen $\alpha_{\kappa j}$ $\beta_{\kappa j}$ $\gamma_{\kappa j}$ ($\kappa = 1, 2 \dots s$; $j = 1, 2 \dots 3s$) zu berechnen und aus ihnen und den Ruhelagen X_κ Y_κ Z_κ der Partikel die Vektoren $L^{(j)}$ und $M^{(j)}$ (5) (5') aufzubauen. Aber schon die Auflösung der Säkulargleichung $\Delta(\Omega) = 0$, welche bei vier gekoppelten Teilchen bereits vom 12. Grade ist, stößt auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Um so begrüßenswerter ist es, daß sich zur Berechnung der optischen Parameter Φ und Ψ ein anderer von M. Born angebahnter Weg¹⁾ bietet. Es sind nämlich die Größen Φ und Ψ *symmetrische Funktionen der Wurzeln* Ω_j und deshalb rationale Funktionen der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, d. h. rationale Funktionen der Koppelungskoeffizienten $A_{\kappa\kappa'}$ usw. Φ und Ψ können deshalb durch rationale Operationen berechnet werden, ohne daß dazu die vollständige Lösung des Schwingungsproblems (2) nötig ist, wie im folgenden gezeigt wird.

§ 2. Strenge Lösung.

Die in dem Drehungsparameter Ψ vorkommenden Zähler $(L^{(j)} M^{(j)})$ hängen nur von den *relativen* Koordinaten der Partikel

$$U_{\kappa\kappa'} = X_{\kappa'} - X_\kappa = -U_{\kappa'\kappa}, \quad V_{\kappa\kappa'} = Y_{\kappa'} - Y_\kappa = -V_{\kappa'\kappa}, \\ W_{\kappa\kappa'} = Z_{\kappa'} - Z_\kappa = -W_{\kappa'\kappa}$$

ab. Aus (5) (5') folgt nämlich

$$(8) \quad |L^{(j)}|^2 = \sum_\kappa \sum_{\kappa'} \frac{s_\kappa s_{\kappa'}}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} [\alpha_{\kappa j} \alpha_{\kappa' j} + \beta_{\kappa j} \beta_{\kappa' j} + \gamma_{\kappa j} \gamma_{\kappa' j}],$$

$$(8') \quad (L^{(j)} M^{(j)}) = \sum_\kappa \sum_{\kappa'} \frac{s_\kappa s_{\kappa'}}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} [U_{\kappa\kappa'} (\beta_{\kappa j} \gamma_{\kappa' j} - \gamma_{\kappa j} \beta_{\kappa' j}) + +].$$

1) M. Born, l. c. § 4.

Um die hierin auftretenden $(8s)^2$ Produkte $\alpha_{\kappa j} \alpha_{\kappa' j}$, $\alpha_{\kappa' j} \beta_{\kappa j}$ usw. zu berechnen, kann man sich aus den Schwingungsgleichungen (2) ebenso viele *linear unabhängige Bestimmungsgleichungen* für diese Produkte herstellen [Resultat: (11')]. Multipliziert man nämlich in (2), wo für $\alpha_{\kappa} \beta_{\kappa} \gamma_{\kappa}$ Ω Lösungen $\alpha_{\kappa j} \beta_{\kappa j} \gamma_{\kappa j} \Omega_j$ eingesetzt zu denken sind, die drei Gleichungen einmal mit $\alpha_{h j}$, dann auch mit $\beta_{h j}$ bzw. $\gamma_{h j}$ und summiert über alle j , so folgen mit Benutzung der Normierung und Orthogonalität (4) die Beziehungen

$$(9) \quad \begin{cases} \sum_j \alpha_{\kappa j} \alpha_{h j} \Omega_j = A_{\kappa h} = A_{h \kappa} & \sum_j \beta_{\kappa j} \gamma_{h j} \Omega_j = E_{\kappa h} = E_{h \kappa}^* \\ \sum_j \beta_{\kappa j} \beta_{h j} \Omega_j = B_{\kappa h} = B_{h \kappa} & \sum_j \gamma_{\kappa j} \alpha_{h j} \Omega_j = F_{\kappa h} = F_{h \kappa}^* \\ \sum_j \gamma_{\kappa j} \gamma_{h j} \Omega_j = C_{\kappa h} = C_{h \kappa} & \sum_j \alpha_{\kappa j} \beta_{h j} \Omega_j = G_{\kappa h} = G_{h \kappa}^* \end{cases}$$

Multipliziert man aber vor der Summierung nach j noch mit Ω_j , so erhält man mit Einführung der „iterierten Koeffizienten“⁽¹⁾

$$\begin{aligned} A_{\kappa h}^{(2)} &= \sum_{\kappa'} A_{\kappa \kappa'} A_{\kappa' h} + G_{\kappa \kappa'} G_{\kappa' h}^* + F_{\kappa \kappa'}^* F_{\kappa' h} \\ G_{\kappa h}^{(2)} &= \sum_{\kappa'} A_{\kappa \kappa'} G_{\kappa' h} + G_{\kappa \kappa'} B_{\kappa' h} + F_{\kappa \kappa'}^* E_{\kappa' h}^* \text{ usw.} \end{aligned}$$

die Relationen

$$(9) \quad \sum_j \alpha_{\kappa j} \alpha_{h j} \Omega_j^2 = A_{\kappa h}^{(2)} = A_{h \kappa}^{(2)} \quad \sum_j \beta_{\kappa j} \gamma_{h j} \Omega_j^2 = E_{\kappa h}^{(2)} = E_{h \kappa}^{(2)*} \text{ usw.}$$

Multipliziert man sukzessive vor der Summierung nach j mit Ω_j^n , so erhält man statt (9') allgemein die Relationen

$$(10) \quad \begin{cases} \sum_j \alpha_{\kappa j} \alpha_{h j} \Omega_j^n = A_{\kappa h}^{(n)} = A_{h \kappa}^{(n)} & \sum_j \beta_{\kappa j} \gamma_{h j} \Omega_j^n = E_{\kappa h}^{(n)} = E_{h \kappa}^{(n)*} \\ \sum_j \beta_{\kappa j} \beta_{h j} \Omega_j^n = B_{\kappa h}^{(n)} = B_{h \kappa}^{(n)} & \sum_j \gamma_{\kappa j} \alpha_{h j} \Omega_j^n = F_{\kappa h}^{(n)} = F_{h \kappa}^{(n)*} \\ \sum_j \gamma_{\kappa j} \gamma_{h j} \Omega_j^n = C_{\kappa h}^{(n)} = C_{h \kappa}^{(n)} & \sum_j \alpha_{\kappa j} \beta_{h j} \Omega_j^n = G_{\kappa h}^{(n)} = G_{h \kappa}^{(n)*} \end{cases}$$

in welchen die Größen $A_{\kappa h}^{(n)}$ gleich in (11) näher bestimmt werden.

1) Die Methode zur Auflösung des linearen Gleichungssystems ist nachgebildet der Fredholm-Hilbertschen Auflösung einer homogenen linearen Integralgleichung, bei der die „iterierten symmetrischen Kerne“ auftreten.

Diese Relationen gelten nach (9) auch für $n = 1$, wenn man unter $A_{\kappa h}^{(1)}$ usw. die ursprünglichen Koeffizienten $A_{\kappa h}$ versteht, und nach (4) auch für $n = 0$, wenn man definiert

$$(10') \quad \begin{cases} A_{\kappa\kappa}^{(0)} = B_{\kappa\kappa}^{(0)} = C_{\kappa\kappa}^{(0)} = 1, \\ A_{\kappa h}^{(0)} = B_{\kappa h}^{(0)} = C_{\kappa h}^{(0)} = 0 (\kappa \neq h), \\ E_{\kappa h}^{(0)} = F_{\kappa h}^{(0)} = G_{\kappa h}^{(0)} = 0, \\ E_{\kappa h}^{(1)} = F_{\kappa h}^{(1)} = G_{\kappa h}^{(1)} = 0 \end{cases}$$

Das Bildungsgesetz dieser „ n -fach iterierten Koppelungskoeffizienten“ $A_{\kappa h}^{(n)}$ usw. wird am einfachsten so beschrieben:

Δ sei die Determinante der sämtlichen $(3s)^2$ Koeffizienten $A_{\kappa\kappa}^{(1)}$ usw., d. h. gleich der in (3) aufgeschriebenen Determinante $\Delta(\Omega)$ für $\Omega = 0$. Man bilde nun die Reihe der Produkte

$$(11) \quad \begin{cases} \Delta = \Delta^{(2)} \cdot \Delta^{(1)} \cdot \Delta^{(1)}, \\ \Delta = \Delta^{(3)} \cdot \Delta^{(1)} \cdot \Delta^{(2)}, \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \Delta = \Delta^{(n)} \cdot \Delta^{(1)} \cdot \Delta^{(n-1)} \end{cases}$$

nach den Regeln der Determinantenmultiplikation, d. h. man nehme in der $(3s)^2$ Elemente enthaltenden Determinante $\Delta^{(n)}$ als Element der p ten und q ten Kolonne die Summe der Produkte aus den Elementen der p ten Zeile von $\Delta^{(1)}$ und der q ten Kolonne von $\Delta^{(n-1)}$, und führe als Abkürzung für diese Summe denselben Buchstaben ein, welcher in $\Delta^{(1)}$ in der p ten Zeile und q ten Kolonne steht, von letzterem nur durch den überschriebenen Index (n) unterschieden. Die so definierten mit Index (n) versehenen Größen sind die in (10) auf der rechten Seite stehenden „iterierten Koeffizienten“.

Die in (8) (8') auftretenden Produkte

$$a_{\kappa j} a_{\kappa' j}, \quad \beta_{\kappa j} \gamma_{\kappa' j} - \gamma_{\kappa j} \beta_{\kappa' j}$$

usw. genügen also nach (10) den Gleichungen

$$(11') \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_j \alpha_{\kappa j} \alpha_{h j} \Omega_j^{(n)} = A_{\kappa h}^{(n)}, \\ \sum_j \beta_{\kappa j} \beta_{h j} \Omega_j^{(n)} = B_{\kappa h}^{(n)}, \\ \sum_j \gamma_{\kappa j} \gamma_{h j} \Omega_j^{(n)} = C_{\kappa h}^{(n)}, \\ \sum_j (\beta_{\kappa j} \gamma_{h j} - \gamma_{\kappa j} \beta_{h j}) \Omega_j^{(n)} = E_{\kappa h}^{(n)} - E_{\kappa h}^{*(n)}, \\ \sum_j (\gamma_{\kappa j} \alpha_{h j} - \alpha_{\kappa j} \gamma_{h j}) \Omega_j^{(n)} = F_{\kappa h}^{(n)} - F_{\kappa h}^{*(n)}, \\ \sum_j (\alpha_{\kappa j} \beta_{h j} - \beta_{\kappa j} \alpha_{h j}) \Omega_j^{(n)} = G_{\kappa h}^{(n)} - G_{\kappa h}^{*(n)}. \end{array} \right.$$

Schreibt man jede dieser Beziehungen für $n = 0, 1, 2, \dots, 3s - 1$ hin, so hat man in ihnen die im Anfange von § 2 verlangten Bestimmungsgleichungen für die in (8) (8') vorkommenden Produkte und Produktdifferenzen der Eigenlösungen $\alpha \beta \gamma$ vor sich. Auf den rechten Seiten von (11') stehen die als bekannt anzusehenden iterierten Koppelungskoeffizienten, links stehen lineare Verbindungen der gesuchten Produkte mit den Potenzen der Ω_j als Koeffizienten. Diese Potenzen der Ω_j sind freilich nicht bekannt; in den schließlichen Ausdrücken für Φ und Ψ treten aber nur symmetrische Verbindungen von ihnen auf, welche als bekannte Funktionen der Koppelungskoeffizienten $A_{\kappa \kappa'}$ usw. anzusehen sind.

Statt die in (8) (8') auftretenden Produkte $\alpha_{\kappa j} \alpha_{\kappa' j}$ usw. aus (11') einzeln zu berechnen und sie in $|L^{(j)}|^2$ und $(L^{(j)} M^{(j)})$ einzusetzen, gehen wir gleich dazu über, die letzteren Größen selbst darzustellen. Führt man ein:

$$(12) \quad T_{\kappa h}^{(n)} = \frac{\varepsilon_{\kappa} \varepsilon_h}{\sqrt{m_{\kappa} m_h}} \left[A_{\kappa h}^{(n)} + B_{\kappa h}^{(n)} + C_{\kappa h}^{(n)} \right],$$

$$(12') \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{\kappa h}^{(n)} = \frac{\varepsilon_{\kappa} \varepsilon_h}{\sqrt{m_{\kappa} m_h}} \left[U_{\kappa h} \left(E_{\kappa h}^{(n)} - E_{\kappa h}^{*(n)} \right) + V_{\kappa h} \left(F_{\kappa h}^{(n)} - F_{\kappa h}^{*(n)} \right) \right. \\ \left. + W_{\kappa h} \left(G_{\kappa h}^{(n)} - G_{\kappa h}^{*(n)} \right) \right], \end{array} \right.$$

also

$$(12'') \quad T_{\kappa h}^{(n)} = T_{h \kappa}^{(n)}, \quad S_{\kappa h}^{(n)} = S_{h \kappa}^{(n)},$$

so folgen aus (8) (8') mit Hilfe von (11') die Gleichungen

$$(13) \quad \sum_j |L^{(j)}|^2 \Omega_j^n = \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'}^{(n)} T_{\kappa\kappa'}^{(n)} \quad \text{genannt } \tau_n,$$

$$(13') \quad \sum_j (L^{(j)} M^{(j)}) \Omega_j^n = \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'}^{(n)} S_{\kappa\kappa'}^{(n)} \quad \text{genannt } \sigma_n.$$

Nach (10') ist dabei speziell

$$(13'') \quad \sigma_0 = 0.$$

Schreibt man (13) bzw. (13') für $n = 0$ bis $3s - 1$ hin, so hat man, falls alle Ω_j voneinander verschieden sind, $3s$ lineare unabhängige Gleichungen für die $3s$ Unbekannten $|L^j|^2$ und ebenso viele für die $(L^{(j)} M^{(j)})$. An deren Auflösung wollen wir jetzt herangehen und den Fall mehrfacher Wurzeln Ω , erst in § 3 berücksichtigen.

Die Lösung des Gleichungssystems (13) mit den rechten Seiten τ_n und (13') mit den rechten Seiten σ_n gibt die Theorie der linearen Gleichungen sofort in der Form

$$(14) \quad |L^{(j)}|^2 = \frac{1}{D} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 & \tau_0 & 1 & \dots & 1 \\ \Omega_1 & \Omega_2 & \dots & \Omega_{j-1} & \tau_1 & \Omega_{j+1} & \dots & \Omega_{3s} \\ \Omega_1^2 & \Omega_2^2 & \dots & \Omega_{j-1}^2 & \tau_2 & \Omega_{j+1}^2 & \dots & \Omega_{3s}^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Omega_1^{3s-1} & \Omega_2^{3s-1} & \dots & \Omega_{j-1}^{3s-1} & \tau_{3s-1} & \Omega_{j+1}^{3s-1} & \dots & \Omega_{3s}^{3s-1} \end{vmatrix}$$

$$(14') (L^{(j)} M^{(j)}) = \text{dasselbe für } \sigma \text{ statt } \tau$$

worin

$$(15) \quad D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \Omega_1 & \Omega_2 & \dots & \Omega_{3s} \\ \Omega_1^2 & \Omega_2^2 & \dots & \Omega_{3s}^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Omega_1^{3s-1} & \Omega_2^{3s-1} & \dots & \Omega_{3s}^{3s-1} \end{vmatrix}$$

den bekannten Wert hat¹⁾

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} D(\Omega_1 \Omega_2 \dots \Omega_{3s}) = & \pm (\Omega_1 - \Omega_2)(\Omega_1 - \Omega_3)(\Omega_1 - \Omega_4) \dots (\Omega_1 - \Omega_{3s}) \\ & \times (\Omega_2 - \Omega_3)(\Omega_2 - \Omega_4) \dots (\Omega_2 - \Omega_{3s}) \\ & \times (\Omega_3 - \Omega_4) \dots (\Omega_3 - \Omega_{3s}) \\ & \vdots \\ & \times (\Omega_{3s-1} - \Omega_{3s}). \end{aligned} \right.$$

1) E. Pascal, Die Determinanten, § 57. Teubner 1900.

D ist also gleich dem *alternierenden Differenzenprodukt* der Lösungen Ω_j , und D^2 gleich der in den Ω_j symmetrischen *Diskriminante* von $\Delta(\Omega)$. Da nach (15) D eine homogene lineare Funktion der 3s Größen $\Omega_j^0, \Omega_j^1, \dots, \Omega_j^{3s-1}$ ist, die Zähler in (14) (14') ebensolche Funktionen der 3s Größen $\tau_0, \tau_1, \dots, \tau_{3s-1}$ bzw. $\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_{3s-1}$ sind, kann man schreiben

$$(17) \quad \begin{cases} |L^{(j)}|^2 = \frac{D(\Omega_1 \dots \Omega_{j-1} \tau \Omega_{j+1} \dots \Omega_{3s})}{D(\Omega_1 \dots \Omega_{j-1} \Omega_j \Omega_{j+1} \dots \Omega_{3s})} (\tau^n \text{ statt } \tau_n), \\ (L^{(j)} M^{(j)}) = \frac{D(\Omega_1 \dots \Omega_{j-1} \sigma \Omega_{j+1} \dots \Omega_{3s})}{D(\Omega_1 \dots \Omega_{j-1} \Omega_j \Omega_{j+1} \dots \Omega_{3s})} (\sigma^n \text{ statt } \sigma_n), \end{cases}$$

wenn man darin nachträglich, bei der Ausrechnung der Zähler als Polynome in τ und σ , für die Potenzen τ^n und σ^n die in (13) (13') definierten Größen τ_n und σ_n einsetzt. Hebt man gleiche Faktoren im Zähler und Nenner weg, so bleibt übrig

$$(18) \quad \begin{cases} |L^{(j)}|^2 = \frac{(\tau - \Omega_1) \dots (\tau - \Omega_{j-1}) (\tau - \Omega_{j+1}) \dots (\tau - \Omega_{3s})}{(\Omega_j - \Omega_1) \dots (\Omega_j - \Omega_{j-1}) (\Omega_j - \Omega_{j+1}) \dots (\Omega_j - \Omega_{3s})} \\ \quad = \left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j} \right)_{\Omega=\tau} : \left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j} \right)_{\Omega=\Omega_j}, \\ (L^{(j)} M^{(j)}) = \text{dasselbe für } \sigma \text{ statt } \tau. \end{cases}$$

Bildet man also nach (6) und (7) die Summen über j

$$(19) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{N}{3} \sum_j \frac{|L^{(j)}|^2}{\Omega_j - \Omega} = \frac{N}{3} \sum_j \frac{1}{\Omega_j - \Omega} \cdot \frac{\frac{\Delta(\tau)}{\tau - \Omega_j}}{\left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j} \right)_{\Omega=\Omega_j}}, \\ \Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sum_j \frac{(L^{(j)} M^{(j)})}{\Omega_j - \Omega} = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sum_j \frac{1}{\Omega_j - \Omega} \cdot \frac{\frac{\Delta(\sigma)}{\sigma - \Omega_j}}{\left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j} \right)_{\Omega=\Omega_j}}, \end{cases}$$

so ergeben sich Φ und Ψ als *symmetrische* Funktionen der 3s Wurzeln $\Omega_1 \dots \Omega_{3s}$, welche durch die Koeffizienten der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, also durch die Koppelungskoeffizienten A_{xx} usw. rational ausgedrückt werden können.

Dazu ist es nötig, in den Summen (19) durch Einführung des Generalnenners *ganze* symmetrische Funktionen der $\Omega_1 \dots \Omega_s$ herzustellen. Der Generalnenner der Faktoren $\frac{1}{\Omega_j - \Omega}$ ist $\Delta(\Omega)$, der Faktoren

$$\frac{1}{\left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j}\right)_{\Omega=\Omega_j}} = \frac{1}{\Pi'(\Omega_j - \Omega_j)}$$

ist D^2 (16), d. h. gleich dem Quadrate des Differenzenproduktes aller Ω_j oder gleich der *Diskriminante* der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, welche sich in bekannter Weise aus den Koeffizienten von $\Delta(\Omega)$ berechnet. Schreibt man ferner $\Delta(\Omega)$ als Polynom in Ω

$$(21) \quad \Delta(\Omega) = \Omega^{3s} + d_1 \Omega^{3s-1} + d_2 \Omega^{3s-2} + \dots + d_{3s},$$

worin die Koeffizienten $d_1 \dots d_{3s}$ Funktionen der Koppelungsgrößen $A_{\kappa\kappa'}$, ... sind, so erhält man im Zähler und Nenner von (19) die Ausdrücke

$$(22) \quad \begin{cases} \frac{\Delta(\sigma)}{\sigma - \Omega_j} = \sigma_{3s-1} + (\Omega_j + d_1)\sigma_{3s-2} + (\Omega_j^2 + \Omega_j d_1 + d_2)\sigma_{3s-3} + \dots \\ \quad = \sigma_0 \Omega_j^{3s-1} + (\sigma_1 + d_1)\Omega_j^{3s-2} + (\sigma_2 + \sigma_1 d_1 + d_2)\Omega_j^{3s-3} + \dots \end{cases}$$

$$(23) \quad \left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j}\right)_{\Omega=\Omega_j} = \Delta'(\Omega_j) = 3s \Omega_j^{3s-1} + (3s-1) \Omega_j^{3s-2} + \dots$$

welche vom Grade $3s-1$ in Ω_j sind.

Durch den Generalnenner $\Delta(\Omega) \cdot D^2$ wird also der Grad $3s-1$ der Zähler von (19) um $(3s-1) 3s$ auf $(3s)^2 - 1$ erhöht, d. h. es wird

$$(24) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{N}{3} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \sum_j P_r(\Omega_j), \\ \Psi = \frac{N}{3} \cdot \frac{\pi}{1} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \sum_j P_\sigma(\Omega_j), \end{cases}$$

worin P_σ und P_r ganze Polynome vom Grade $(3s)^2 - 1$ in den Ω_j sind, deren Koeffizienten noch lineare Funktionen der Größen

$\sigma_0 \sigma_1, \dots \sigma_{3s-1}$ bzw. $\tau_0 \tau_1, \dots \tau_{3s-1}$ sind. Trotzdem die Wurzeln Ω_j nicht bekannt sind, lassen sich die Summen

$$\sum_j P_\sigma(\Omega_j) \quad \text{und} \quad \sum_j P_\tau(\Omega_j)$$

doch berechnen; es treten in ihnen nämlich nur die Potenzsummen $\sum_j \Omega_j^m$ multipliziert mit bekannten Faktoren, auf, und zwar die Potenzsummen

$$\sum_j \Omega_j^1, \quad \sum_j \Omega_j^2, \quad \dots \text{ bis } \sum_j \Omega_j^{(3s)^2-1},$$

welche mit Hilfe der Newtonschen Formeln durch die Koeffizienten (19) $d_1 \dots d_{3s}$ von $\Delta(\Omega)$ ausgedrückt werden können. Da $\sigma_0 = 0$ ist, verringert sich bei der Berechnung von Ψ die Zahl der aufzusuchenden Potenzsummen auf $(3s)^2 - 2$.

Damit ist die *strenge Lösung* des Problems der Berechnung von Φ und Ψ aus den Koppelungskoeffizienten $A_{\kappa\kappa'} \dots E_{\kappa\kappa'} \dots$ erreicht. Natürlich ist die Ausrechnung bereits bei $s = 4$ Partikeln, wo man die Potenzsummen bis zur 143ten aufsuchen muß, nicht praktisch durchzuführen, und man ist auf angenäherte Methoden angewiesen. Denkt man sich aber die Potenzsummen durch die Koeffizienten ausgedrückt, so kann man Φ und Ψ wegen des Faktors (22) auch schreiben als lineare Funktion der $3s$ Größen $\sigma_0 = 0, \sigma_1 \dots \sigma_{3s-1}$ bzw. $\tau_0 \tau_1 \dots \tau_{3s-1}$

$$(25) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{N}{3} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot [f_1 \tau_{3s-1} + f_2 \tau_{3s-2} + \dots + f_{3s} \cdot \tau_0], \\ \Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot [f_1 \sigma_{3s-1} + f_2 \sigma_{3s-2} + \dots + f_{3s} \cdot \sigma_0], \end{cases}$$

worin die Koeffizienten $f_1 \dots f_{3s}$ rationale Funktionen der Koeffizienten $d_1 \dots d_{3s}$ von $\Delta(\Omega)$ (21) sind, welche sich schließlich rational durch die ursprünglichen Koppelungskoeffizienten $A_{\kappa\kappa'}, E_{\kappa\kappa'}$ usw. ausdrücken lassen.

§ 3. Mehrfache Eigenfrequenzen.

Fallen mehrere Wurzeln Ω_j zusammen, etwa

$$(26) \quad \Omega_{p_1} = \Omega_{p_2} = \dots = \Omega_{p_p} \cong \Omega_p, \quad \Omega_{q_1} = \Omega_{q_2} = \dots = \Omega_{q_q} \cong \Omega_q \text{ usw.}$$

so ändert sich an den Normierungs- und Orthogonalitätsrelationen (4) nichts, und die Rechnung führt genau wie oben

bis zu den Gleichungen (11) (11') und (13) (13'). In diesen linearen Systemen treten aber jetzt als Unbekannte die zusammengefaßten Summen

$$(27) \quad \begin{cases} |L^{(p)}|^2 + |L^{(p_1)}|^2 + \dots + |L^{(p_p)}|^2, & \text{genannt } |L^{(p)}|^2 \\ |L^{(q)}|^2 + |L^{(q_1)}|^2 + \dots + |L^{(q_q)}|^2, & \text{genannt } |L^{(q)}|^2 \text{ usw.} \end{cases}$$

und entsprechende für $(L^{(j)} M^{(j)})$ auf, mit den Faktoren Ω_p^n bzw. Ω_q^n . Zur Berechnung dieser um $(p-1) + (q-1) + \dots$ geringeren Zahl von Unbekannten hat man dann entsprechend weniger linear unabhängige Gleichungen (13) (13') zur Verfügung, auf deren rechten Seiten die Größen

$$\tau_1 \tau_2 \dots \tau_{3s-(p-1)-(q-1)-\dots} \text{ bzw. } \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_{3s-(p-1)-(q-1)-\dots}$$

stehen, während die $3s - (p-1) - (q-1) \dots$ Unbekannten links lauter *verschiedene* Faktoren Ω_j^n besitzen. Die Auflösung läuft genau wie vorher, nur spielen jetzt in den Determinanten (14) (14') (15) die $3s - (p-1) - (q-1) - \dots$ *verschiedenen* Ω_j dieselbe Rolle, wie oben alle $3s$ verschiedenen Ω_j . Der Grad der Determinanten ist also entsprechend erniedrigt. Alle Gleichungen (14) bis (16') bleiben erhalten, wenn man in ihnen den Index $3s$ durch $3s - (p-1) - (q-1) - \dots$ ersetzt und unter Ω_1 bis $\Omega_{3s-(p-1)-(q-1)-\dots}$ alle *verschiedenen* Größen Ω_j , und unter $|L^p|^2$, $|L^q|^2$ usw. die genannten zusammengefaßten Summen (27) versteht. In Φ und Ψ , wo über *alle* Ω_j zu summieren ist, ziehen sich die Summenglieder wie folgt zusammen

$$\frac{|L^{(p_1)}|^2}{\Omega_{p_1} - \Omega} + \dots + \frac{|L^{(p_p)}|^2}{\Omega_{p_p} - \Omega} = \frac{|L^{(p_1)}|^2 + \dots + |L^{(p_p)}|^2}{\Omega_p - \Omega} = \frac{|L^{(p)}|^2}{\Omega_p - \Omega} \text{ usw.}$$

Es gelten also auch die Formeln (17) bis (24) unverändert bei beliebig vielen zusammenfallenden Eigenfrequenzen Ω_j ; jedoch hat man die Summierung $\sum_j$ nur über alle voneinander *verschiedenen* Ω_j auszuführen und entsprechend nicht (21) $\Delta(\Omega)$, sondern

$$(27') \quad \delta(\Omega) = (\Omega - \Omega_1)(\Omega - \Omega_2) \dots = \Omega^{3s-(p-1)-(q-1)+\dots}$$

der Berechnung der Differenzenprodukte, Diskriminanten usw. in (18) bis (25) zugrunde zu legen, wodurch sich auch der Grad der zu berechnenden Potenzsummen $\sum_j \Omega_j^n$ von $(3s)^2 - 1$ auf $[3s - (p-1) - (q-1)]^2 - 1$ erniedrigt.

§ 4. Näherung für schwache Koppelung und isotrope Bindung.

Da die strengen Ausdrücke für Φ und Ψ zwar hingeschrieben werden können, aber praktisch in den meisten Fällen zu unübersichtlich langen Formeln führen würden, wollen wir eine *angenäherte Lösung* suchen unter folgenden Annahmen. Jedes Teilchen κ soll für sich an eine Gleichgewichtslage gebunden sein und um diese *isotrop* mit dem Frequenzquadrat $\omega_\kappa^2 = A_\kappa$ freie Schwingungen ausführen können, welche nur durch schwache Koppelungskräfte von den übrigen Partikeln gestört werden. Die Koppelung macht sich dann in dem *Dispersionsparameter* Φ (6') nur als Korrektion des für ungekoppelte isotrope Bindungen geltenden Wertes

$$\Phi = N \sum_{\kappa} \frac{\epsilon_{\kappa}^2}{m_{\kappa}} \frac{1}{A_{\kappa} - \Omega^2}$$

bemerkbar, welche auf den Drehungswinkel

$$(7') \quad \mathcal{D} = \frac{\omega}{2c} \frac{9}{(3 - \Phi)^2} \cdot \Psi$$

nur geringen Einfluß hat. Wir wollen diese Korrektion deshalb nicht weiter verfolgen. Der Faktor Ψ von (7') ist dagegen ein Effekt 1. Ordnung in den Koppelungen. Um ihn für schwache Koppelungen zu berechnen, zerlegen wir in den Schwingungsgleichungen (2) die Koeffizienten $A_{\kappa\kappa}$, $B_{\kappa\kappa}$, $C_{\kappa\kappa}$ mit zwei gleichen Indizes in die zwei Summanden

$$(28) \quad A_{\kappa\kappa} = A_{\kappa} + A_{\kappa\kappa}, \quad B_{\kappa\kappa} = A_{\kappa} + B_{\kappa\kappa}, \quad C_{\kappa\kappa} = A_{\kappa} + C_{\kappa\kappa}$$

von denen der erste, herrührend von der isotropen quasielastischen Bindung, groß sein soll gegen den zweiten Summanden und groß gegen die $E_{\kappa\kappa}$, $F_{\kappa\kappa}$, $G_{\kappa\kappa}$ und gegen alle $A_{\kappa h}$, $E_{\kappa h}$, $E_{\kappa h}^*$ mit ungleichen Indizes. Bezeichnen wir dann einheitlich alle kleinen Koeffizienten durch steile Buchstaben, also außer (28)

$$(28') \quad E_{\kappa\kappa} = E_{\kappa\kappa}, \quad \dots \quad A_{\kappa h} = A_{\kappa h}, \quad \dots \quad G_{\kappa h}^* = G_{\kappa h}^* \quad (\kappa \neq h)$$

so nehmen die Schwingungsgleichungen (2) die Form an:

$$(29) \quad \begin{cases} \alpha_{\kappa}(\Omega - A_{\kappa}) - \sum_{\kappa'} (A_{\kappa\kappa'} \alpha_{\kappa'} + G_{\kappa\kappa'} \beta_{\kappa'} + F_{\kappa\kappa'}^* \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \beta_{\kappa}(\Omega - A_{\kappa}) - \sum_{\kappa'} (G_{\kappa\kappa'}^* \alpha_{\kappa'} + B_{\kappa\kappa'} \beta_{\kappa'} + E_{\kappa\kappa'} \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \gamma_{\kappa}(\Omega - A_{\kappa}) - \sum_{\kappa'} (F_{\kappa\kappa'} \alpha_{\kappa'} + E_{\kappa\kappa'}^* \beta_{\kappa'} + G_{\kappa\kappa'} \gamma_{\kappa'}) = 0. \end{cases}$$

Aus ihnen liest man ab, daß bei schwacher Koppelung die Wurzeln Ω_j immer zu je dreien nahe bei einer der Frequenzen A_* liegen. Da Ψ die Koppelungen in 1. Ordnung enthält, können wir, unter Vernachlässigung von Größen 2. Ordnung, Ψ statt nach Partialbrüchen der 3s Werte Ω_j entwickeln nach Partialbrüchen der s Werte A_* , indem wir je 3 Wurzeln Ω_j in ein A_* zusammenfallen lassen. Nach der Vorschrift § 3 für zusammenfallende Ω_j wird also, falls alle A_* verschieden sind,

$$(30) \quad \Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sum_h \frac{(L^{(h)} M^{(h)})}{A_h - \Omega}$$

mit

$$(30') \quad \left\{ \begin{array}{l} (L^{(h)} M^{(h)}) \\ 1 \\ D(A_1 \dots A_s) \end{array} \right\} = \left| \begin{array}{cccccc} 1 & 1 & \dots & 1 & \sigma_0 & 1 & \dots & 1 \\ A_1 & A_2 & \dots & A_{h-1} & \sigma_1 & A_{h+1} & \dots & A_s \\ A_1^2 & A_2^2 & \dots & A_{h-1}^2 & \sigma_2 & A_{h+1}^2 & \dots & A_s^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_1^{s-1} & A_2^{s-1} & \dots & A_{h-1}^{s-1} & \sigma_{s-1} & A_{h+1}^{s-1} & \dots & A_s^{s-1} \end{array} \right|$$

Die in σ eingehenden Iterationen (10) sind nach wie vor mit den schrägen Buchstaben (28) (28') auszuführen. Unter konsequenter Vernachlässigung von Größen 2. Ordnung gegen die A_* heißen die Determinanten (10), deren Elemente die iterierten Koeffizienten angeben:

$$(30'') \quad \left\{ \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (n) \end{array} \right\} A = \left| \begin{array}{cccccc} A_{11} + A_1 & G_{11} & F_{11}^* & A_{12} & G_{12} & F_{12}^* & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ 2A_{11}A_1 + A_1^2 & 2G_{11}A_1 & 2F_{11}^*A_1 & A_{12} \cdot \frac{A_1^2 - A_2^2}{A_1 - A_2} & \dots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \\ nA_{11}A_1^{n-1} + A_1^n & nG_{11}A_1^{n-1} & nF_{11}^*A_1^{n-1} & A_{12} \cdot \frac{A_1^n - A_2^n}{A_1 - A_2} & \dots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \end{array} \right|$$

Aus diesem Determinantenschema entnehmen wir

$$(31) \quad E_{\kappa\kappa'}^{(n)} = E_{\kappa\kappa'}^{(1)} \cdot \frac{A_{\kappa}^n - A_{\kappa'}^n}{A_{\kappa} - A_{\kappa'}} \quad \text{usw.} \quad (\kappa \neq \kappa').$$

Aus (12') wird dann

$$(31') \quad S_{\kappa\kappa'}^{(n)} = S_{\kappa\kappa'}^{(1)} \cdot \frac{A_{\kappa}^n - A_{\kappa'}^n}{A_{\kappa} - A_{\kappa'}}, \quad S_{\kappa\kappa'}^{(0)} = 0$$

und aus (13')

$$(31'') \quad \sigma_n = \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'}^{(1)} S_{\kappa\kappa'} \cdot \frac{A_{\kappa}^n - A_{\kappa'}^n}{A_{\kappa} - A_{\kappa'}}, \quad \sigma_0 = 0.$$

Mit diesem Werte gehen wir in (14') ein und erhalten

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} (L^{(h)} M^{(h)}) &= \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'}^{(1)} S_{\kappa\kappa'} \cdot \frac{1}{D(A_1 \dots A_s)} \cdot \frac{1}{A_{\kappa} - A_{\kappa'}} \\ &\times \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ A_1 & A_2 & \dots & A_{h-1} & A_{\kappa} - A_{\kappa'} & A_{h+1} \dots A_s \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_1^{s-1} & A_2^{s-1} \dots & A_{h-1}^{s-1} & A_{\kappa}^{s-1} - A_{\kappa'}^{s-1} & A_{h+1}^{s-1} & A_s^{s-1} \end{vmatrix} \end{aligned} \right.$$

worin das Summenglied $\kappa = \kappa'$ wegen $S_{\kappa\kappa'}^{(1)} = 0$ auszulassen ist. Von den Determinanten verschwinden alle die, in welchen sowohl A_{κ} wie $A_{\kappa'}$ ungleich A_h ist, weil dann die h te Kolonne die Differenz zweier anderen Kolonnen darstellt. Es bleiben also nur die Summenglieder ($\kappa \neq h, \kappa' = h$) und ($\kappa = h, \kappa' \neq h$) stehen; in beiden Fällen erweist sich die Determinante als identisch mit dem Nenner $D(A_1 \dots A_s)$ mal $(+1)$ bzw. (-1) , während auch der Faktor $1 : (A_{\kappa} - A_{\kappa'})$ den Wert $1 : (A_h - A_{\kappa})$ mal $(+1)$ bzw. (-1) erhält. Es bleibt also übrig

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} (L^{(h)} M^{(h)}) &= \sum_{\kappa \neq h} \frac{1}{A_h - A_{\kappa}} S_{h\kappa}^{(1)}, \\ \Psi &= \frac{N\pi}{8\lambda} \sum_h \frac{(L^{(h)} M^{(h)})}{A_h - \Omega} \end{aligned} \right.$$

worin $S_{h\kappa}^{(1)}$ die in (12') eingeführte Funktion

$$(33') \quad \left\{ \begin{aligned} S_{h\kappa}^{(1)} &= \frac{e_{\kappa} e_h}{\sqrt{m_{\kappa} m_h}} [U_{h\kappa} (E_{h\kappa} - E_{h\kappa}^*) + V_{h\kappa} (F_{h\kappa} - F_{h\kappa}^*) \\ &\quad + W_{h\kappa} (G_{h\kappa} - G_{h\kappa}^*)] \end{aligned} \right.$$

der relativen Lagenkoordinaten $U_{h\kappa} = X_{\kappa} - X_h \dots$ und der Koppelungskoeffizienten

$$E_{h\kappa} = E_{h\kappa} = \Phi_{Y_h Z_\kappa} \cdot \frac{1}{\sqrt{m_h m_\kappa}} \quad \text{usw. ist.}$$

Mehrfache Eigenfrequenzen. (33) gilt zunächst nur, wenn alle Λ_κ verschieden sind. Nähern sich aber etwa Λ_1 und Λ_2 bis zum Zusammenfallen, so stellt man folgende Grenzbetrachtung an. Aus (32) wird

$$(L^{(1)} M^{(1)}) = \frac{S_{11}^{(1)}}{\Lambda_1 - \Lambda_2} + \sum_{p=3,4,\dots} \frac{S_{1p}^{(1)}}{\Lambda_1 - \Lambda_p},$$

$$(L^{(2)} M^{(2)}) = \frac{S_{21}^{(1)}}{\Lambda_2 - \Lambda_1} + \sum_{p=3,4,\dots} \frac{S_{2p}^{(1)}}{\Lambda_2 - \Lambda_p},$$

$$(L^{(h)} M^{(h)}) = \sum_{\kappa \neq h} \frac{S_{h\kappa}^{(1)}}{\Lambda_h - \Lambda_\kappa} \quad (h = 3, 4, \dots),$$

$$\Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \frac{(L^{(1)} M^{(1)})}{\Lambda_1 - \Omega} + \frac{(L^{(2)} M^{(2)})}{\Lambda_2 - \Omega} + \sum_{p=3,4,\dots} \frac{(L^{(p)} M^{(p)})}{\Lambda_p - \Omega} \right\}.$$

Geht man zur Grenze $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda_{12}$ über, so wird

$$\Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \frac{(L^{(1)} M^{(1)}) + (L^{(2)} M^{(2)})}{\Lambda_{12} - \Omega} + \sum_{p=3,4,\dots} \frac{(L^{(p)} M^{(p)})}{\Lambda_p - \Omega} \right\},$$

worin

$$\lim (L^{(1)} M^{(1)}) + (L^{(2)} M^{(2)}) = \sum_{p=3,4,\dots} \frac{S_{1p}^{(1)} + S_{2p}^{(1)}}{\Lambda_{12} - \Lambda_p}$$

ist, da die beiden unendlich werdenden Glieder

$$\frac{S_{11}^{(1)}}{\Lambda_1 - \Lambda_2} + \frac{S_{21}^{(1)}}{\Lambda_2 - \Lambda_1}$$

sich wegen (12'') $S_{12}^{(1)} = S_{21}^{(1)}$ gegenseitig fortheben. Es bleibt also (33) auch für zusammenfallende $\Lambda_1 = \Lambda_2$ bestehen, wenn man nur bei den Summationen alle die Summenglieder einfach fortläßt, welche durch verschwindende Nenner $\Lambda_1 - \Lambda_2$ unendlich werden würden. Entsprechendes gilt für beliebig viele zusammenfallende Λ_κ .

§ 5. Zweite Methode der Näherung.

Den Ausdruck (33), den wir durch Ausführung des Grenzüberganges aus der allgemeinen Lösung (16') abgeleitet haben, erhält man kürzer durch unmittelbare Lösung der angenäherten

Schwingungsgleichungen (29) nach einer von M. Born bei anderer Gelegenheit angewandten Näherungsmethode.¹⁾

Das Lösungssystem $\alpha_{\kappa j} \beta_{\kappa j} \gamma_{\kappa j}$, Ω_j von (29) entwickeln wir nach zunehmendem Einflusse der Koppelungen gegenüber den quasielastischen Bindungen und bezeichnen mit $\overset{\circ}{\alpha}_{\kappa j} \dots \overset{\circ}{\Omega}_j$ das Lösungssystem, welches (29) bei fehlenden Koppelungen erfüllt, mit $\bar{\alpha}_{\kappa j} \dots \bar{\Omega}_j$ dessen Korrektur bei schwachen gegenseitigen Kräften usf., also

$$(34) \quad \begin{cases} \alpha_{\kappa j} = \overset{\circ}{\alpha}_{\kappa j} + \bar{\alpha}_{\kappa j} + \bar{\bar{\alpha}}_{\kappa j} + \dots, \\ \Omega_j = \overset{\circ}{\Omega}_j + \bar{\Omega}_j + \bar{\bar{\Omega}}_j + \dots \text{ usw.} \end{cases}$$

In (29) eingesetzt ergibt das in sukzessiver Näherung die Gleichungssysteme:

$$(35) \quad \begin{cases} \overset{\circ}{\alpha}_{\kappa} (\overset{\circ}{\Omega} - A_{\kappa}) = 0, \\ \overset{\circ}{\beta}_{\kappa} (\overset{\circ}{\Omega} - A_{\kappa}) = 0, \\ \overset{\circ}{\gamma}_{\kappa} (\overset{\circ}{\Omega} - A_{\kappa}) = 0. \end{cases}$$

$$(36) \quad \begin{cases} \bar{\alpha}_{\kappa} (\overset{\circ}{\Omega} - A_{\kappa}) = - \overset{\circ}{\alpha}_{\kappa} \bar{\Omega} + \sum_{\kappa'} A_{\kappa\kappa'} \overset{\circ}{\alpha}_{\kappa'} + G_{\kappa\kappa'} \overset{\circ}{\beta}_{\kappa'} + F_{\kappa\kappa'}^* \overset{\circ}{\gamma}_{\kappa'}, \\ \bar{\beta}_{\kappa} (\overset{\circ}{\Omega} - A_{\kappa}) = - \overset{\circ}{\beta}_{\kappa} \bar{\Omega} + \sum_{\kappa'} G_{\kappa\kappa'}^* \overset{\circ}{\alpha}_{\kappa'} + B_{\kappa\kappa'} \overset{\circ}{\beta}_{\kappa'} + E_{\kappa\kappa'} \overset{\circ}{\gamma}_{\kappa'}, \\ \bar{\gamma}_{\kappa} (\overset{\circ}{\Omega} - A_{\kappa}) = - \overset{\circ}{\gamma}_{\kappa} \bar{\Omega} + \sum_{\kappa'} F_{\kappa\kappa'} \overset{\circ}{\alpha}_{\kappa'} + E_{\kappa\kappa'}^* \overset{\circ}{\beta}_{\kappa'} + C_{\kappa\kappa'} \overset{\circ}{\gamma}_{\kappa'}. \end{cases}$$

(35) ist lösbar, wenn $\overset{\circ}{\Omega}$ einen der Werte A_{κ} annimmt, etwa $\overset{\circ}{\Omega} = A_h$. Das zugehörige Lösungssystem $\overset{\circ}{\alpha}_{\kappa} \overset{\circ}{\beta}_{\kappa} \overset{\circ}{\gamma}_{\kappa}$ bezeichnen wir durch ein h als zweiten Index; es heißt:

$$(37) \quad \begin{cases} \overset{\circ}{\Omega} = A_h \quad (h = 1, 2, \dots, s), \\ \overset{\circ}{\alpha}_{hh}, \overset{\circ}{\beta}_{hh}, \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \neq 0, \quad \overset{\circ}{\alpha}_{\kappa h} = \overset{\circ}{\beta}_{\kappa h} = \overset{\circ}{\gamma}_{\kappa h} = 0 \quad (\kappa \neq h). \end{cases}$$

Die Werte der $\overset{\circ}{\alpha}_{hh}, \dots$ bestimmen sich erst durch Einsetzen von (37) in die zweite Näherung (36) für $\kappa \neq h$ bzw. $\kappa = h$:

$$(38) \quad \begin{cases} \bar{\alpha}_{\kappa h} (A_h - A_{\kappa}) = A_{\kappa h} \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + G_{\kappa h} \overset{\circ}{\beta}_{hh} + F_{\kappa h}^* \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \\ \bar{\beta}_{\kappa h} (A_h - A_{\kappa}) = G_{\kappa h}^* \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + B_{\kappa h} \overset{\circ}{\beta}_{hh} + E_{\kappa h} \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \quad (\kappa \neq h). \\ \bar{\gamma}_{\kappa h} (A_h - A_{\kappa}) = F_{\kappa h} \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + E_{\kappa h}^* \overset{\circ}{\beta}_{hh} + C_{\kappa h} \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \end{cases}$$

1) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, § 10, Teubner 1915.

$$(38') \quad \begin{cases} 0 = -\overset{\circ}{\alpha}_{hh} \bar{\Omega}_h + A_{hh} \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + G_{hh} \overset{\circ}{\beta}_{hh} + F_{hh}^* \overset{\circ}{\gamma}_{hh}, \\ 0 = -\overset{\circ}{\beta}_{hh} \bar{\Omega}_h + G_{hh}^* \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + B_{hh} \overset{\circ}{\beta}_{hh} + E_{hh} \overset{\circ}{\gamma}_{hh}, \\ 0 = -\overset{\circ}{\gamma}_{hh} \bar{\Omega}_h + F_{hh} \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + E_{hh}^* \overset{\circ}{\beta}_{hh} + C_{hh} \overset{\circ}{\gamma}_{hh}. \end{cases}$$

(38') ist nur lösbar, wenn die Determinante der Koeffizienten verschwindet. Das gibt eine Gleichung 3. Grades für $\bar{\Omega}_h$. Zu ihren drei Wurzeln $\bar{\Omega}_{h_1}, \bar{\Omega}_{h_2}, \bar{\Omega}_{h_3}$ gehören die drei orthogonalen Lösungssysteme $\overset{\circ}{\alpha}_{hh_p}, \overset{\circ}{\beta}_{hh_p}, \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p}$ ($p = 1, 2, 3$), welche durch gleich anzugebende Normierungsbedingungen (39) eindeutig bestimmt werden. Setzt man sie in die rechten Seiten von (38) ein, so stellt (38) eine Formel zur Berechnung der drei zugehörigen Wertsysteme $\bar{\alpha}_{xhp}, \bar{\beta}_{xhp}, \bar{\gamma}_{xhp}$ dar. Das System der Eigenwerte Ω und Lösungen $\alpha_x, \beta_x, \gamma_x$ wird also durch folgendes Schema dargestellt:

Ω	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_1}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_2}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_3}$	$A_2 + \bar{\Omega}_{2_1}$	$A_2 + \bar{\Omega}_{2_2}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{2_3}$	...
α_1	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_1} + \bar{\alpha}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_2} + \bar{\alpha}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_3} + \bar{\alpha}_{11_3}$	$\bar{\alpha}_{12_1}$	$\bar{\alpha}_{12_2}$	$\bar{\alpha}_{12_3}$	...
β_1	$\overset{\circ}{\beta}_{11_1} + \bar{\beta}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\beta}_{11_2} + \bar{\beta}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\beta}_{11_3} + \bar{\beta}_{11_3}$	$\bar{\beta}_{12_1}$	$\bar{\beta}_{12_2}$	$\bar{\beta}_{12_3}$	...
γ_1	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_1} + \bar{\gamma}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_2} + \bar{\gamma}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_3} + \bar{\gamma}_{11_3}$	$\bar{\gamma}_{12_1}$	$\bar{\gamma}_{12_2}$	$\bar{\gamma}_{12_3}$	...
α_2	$\bar{\alpha}_{21_1}$	$\bar{\alpha}_{21_2}$	$\bar{\alpha}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_1} + \bar{\alpha}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_2} + \bar{\alpha}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_3} + \bar{\alpha}_{22_3}$	...
β_2	$\bar{\beta}_{21_1}$	$\bar{\beta}_{21_2}$	$\bar{\beta}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_1} + \bar{\beta}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_2} + \bar{\beta}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_3} + \bar{\beta}_{22_3}$	...
γ_2	$\bar{\gamma}_{21_1}$	$\bar{\gamma}_{21_2}$	$\bar{\gamma}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_1} + \bar{\gamma}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_2} + \bar{\gamma}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_3} + \bar{\gamma}_{22_3}$	...
α_3	$\bar{\alpha}_{31_1}$	$\bar{\alpha}_{31_2}$	$\bar{\alpha}_{31_3}$	$\bar{\alpha}_{32_1}$	$\bar{\alpha}_{32_2}$	$\bar{\alpha}_{32_3}$	...
β_3	$\bar{\beta}_{31_1}$	$\bar{\beta}_{31_2}$	$\bar{\beta}_{31_3}$	$\bar{\beta}_{32_1}$	$\bar{\beta}_{32_2}$	$\bar{\beta}_{32_3}$	...
γ_3	$\bar{\gamma}_{31_1}$	$\bar{\gamma}_{31_2}$	$\bar{\gamma}_{31_3}$	$\bar{\gamma}_{32_1}$	$\bar{\gamma}_{32_2}$	$\bar{\gamma}_{32_3}$	...
.	.	.	.	.	.	.	...
.	.	.	.	.	.	.	...

Die Orthogonalität und Normierung der Lösungen wird gegeben durch (4). Wegen der Entwicklung (24) erhält man daraus sukzessive die Bedingungen, summiert über $p = 1, 2, 3$:

$$(39) \left\{ \begin{array}{l} \sum_p (\overset{0}{\alpha}_{hh_p})^2 = 1, \quad \sum_p (\overset{0}{\beta}_{hh_p})^2 = 1, \quad \sum_p (\overset{0}{\gamma}_{hh_p})^2 = 1, \\ \sum_p \overset{0}{\alpha}_{hh_p} \overset{0}{\beta}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{0}{\beta}_{hh_p} \overset{0}{\gamma}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{0}{\gamma}_{hh_p} \overset{0}{\alpha}_{hh_p} = 0. \\ \\ \sum_p \overset{0}{\alpha}_{hh_p} \bar{\alpha}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{0}{\beta}_{hh_p} \bar{\beta}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{0}{\gamma}_{hh_p} \bar{\gamma}_{hh_p} = 0, \\ \sum_p (\overset{0}{\alpha}_{hh_p} \bar{\beta}_{\kappa h_p} + \bar{\alpha}_{h \kappa p} \overset{0}{\beta}_{\kappa h_p}) = 0, \quad \dots \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Nach (8') hat man also

$$(L^{(j)} M^{(j)}) = \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'} \frac{\varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\kappa'}}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \cdot \begin{vmatrix} U_{\kappa \kappa'} & V_{\kappa \kappa'} & W_{\kappa \kappa'} \\ \overset{0}{\alpha}_{\kappa j} + \bar{\alpha}_{\kappa j} & \overset{0}{\beta}_{\kappa j} + \bar{\beta}_{\kappa j} & \overset{0}{\gamma}_{\kappa j} + \bar{\gamma}_{\kappa j} \\ \overset{0}{\alpha}_{\kappa' j} + \bar{\alpha}_{\kappa' j} & \overset{0}{\beta}_{\kappa' j} + \bar{\beta}_{\kappa' j} & \overset{0}{\gamma}_{\kappa' j} + \bar{\gamma}_{\kappa' j} \end{vmatrix}$$

was bei konsequenter Vernachlässigung von Quadraten überstrichener Größen übergeht in

$$(40) \quad (L^{(h_p)} M^{(h_p)}) = \sum_{\kappa} \frac{\varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\kappa}}{\sqrt{m_h m_{\kappa}}} \cdot \begin{vmatrix} U_{h \kappa} & V_{h \kappa} & W_{h \kappa} \\ \overset{0}{\alpha}_{h h_p} & \overset{0}{\beta}_{h h_p} & \overset{0}{\gamma}_{h h_p} \\ \bar{\alpha}_{\kappa h_p} & \bar{\beta}_{\kappa h_p} & \bar{\gamma}_{\kappa h_p} \end{vmatrix}$$

Summiert über $p = 1, 2, 3$ wird

$$(40') \quad \sum_p (L^{(h_p)} M^{(h_p)}) = \sum_{\kappa \neq h} \frac{1}{A_h - A_{\kappa}} S_{h \kappa}^{(1)},$$

wenn wir unter $S_{h \kappa}^{(1)}$ die Größe

$$S_{h \kappa}^{(1)} = \frac{\varepsilon_h \varepsilon_{\kappa}}{\sqrt{m_h m_{\kappa}}} (A_h - A_{\kappa}) \left[U_{h \kappa} \sum_p (\overset{0}{\beta}_{h h_p} \bar{\gamma}_{\kappa h_p} - \overset{0}{\gamma}_{h h_p} \bar{\beta}_{\kappa h_p}) + + \right]$$

verstehen. Durch Wegschaffung der überstrichenen Größen mit Hilfe von (38) wird daraus

$$\begin{aligned} S_{h \kappa}^{(1)} = \frac{\varepsilon_h \varepsilon_{\kappa}}{\sqrt{m_h m_{\kappa}}} & \left[U_{h \kappa} \left(F_{\kappa h} \sum_p \overset{0}{\alpha}_{h h_p} \overset{0}{\beta}_{h h_p} - G_{\kappa h} \sum_p \overset{0}{\alpha}_{h h_p} \overset{0}{\gamma}_{h h_p} \right. \right. \\ & - B_{\kappa h} \sum_p \overset{0}{\beta}_{h h_p} \overset{0}{\gamma}_{h h_p} + C_{\kappa h} \sum_p \overset{0}{\beta}_{h h_p} \overset{0}{\gamma}_{h h_p} + E_{\kappa h}^* \sum_p \overset{0}{\beta}_{h h_p}^2 \\ & \left. \left. - E_{\kappa h} \sum_p \overset{0}{\gamma}_{h h_p}^2 \right) + V_{h \kappa} (\dots) + W_{h \kappa} (\dots) \right]. \end{aligned}$$

Wegen der Orthogonalität und Normierung (39') und wegen (28') reduziert sich dies auf

$$(41) \left\{ \begin{aligned} \overset{(1)}{S}_{h\kappa} &= \frac{s_h s_\kappa}{\sqrt{m_h m_\kappa}} [U_{\kappa h}(E_{\kappa h} - E_{\kappa h}^*) + V_{\kappa h}(F_{\kappa h} - F_{\kappa h}^*) \\ &\quad + W_{\kappa h}(G_{\kappa h} - G_{\kappa h}^*)] , \end{aligned} \right.$$

so daß die hier eingeführte Größe $\overset{(1)}{S}_{h\kappa}$ mit (12') übereinstimmt. Da immer drei Wurzeln Ω_i mit einem A_h nahe zusammenfallen, hat in (7) Ψ jedes Glied der Summe (40') den gleichen Nenner $A_h - \Omega$. Führen wir also für die Summe (40') die Abkürzung $(L^{(h)} M^{(h)})$ ein, so wird

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} (L^{(h)} M^{(h)}) &= \sum_{\kappa \neq h} \frac{1}{A_h - A_\kappa} \overset{(1)}{S}_{h\kappa} , \\ \Psi &= \frac{N\pi}{3\lambda} \sum_h^{1,2,\dots} \frac{(L^{(h)} M^{(h)})}{A_h - \Omega} \end{aligned} \right.$$

übereinstimmend mit (33).

Da die $\bar{\alpha}_{\kappa h} \bar{\beta}_{\kappa h} \bar{\gamma}_{\kappa h}$ als klein gegen die $\overset{0}{\alpha}_{hh} \overset{0}{\beta}_{hh} \overset{0}{\gamma}_{hh}$ behandelt wurden, müssen in (38) die Differenzen $A_h - A_\kappa$ groß gegen die Koppelungskoeffizienten sein. Deshalb ist bei zusammenfallenden A_h das System der Näherungsgleichungen (35) (36) neu zu behandeln. Das Resultat ist aber genau wie in § 4 wieder die Gl. (42), in welcher nur alle Summenglieder einfach auszulassen sind, die durch verschwindenden Nenner $A_\kappa - A_{\kappa'}$ unendlich werden würden.

II. Teil.

§ 6. Zentralkräfte; das asymmetrische Tetraeder.

1. Zentralkoppelung und beliebige Bindung.

Die bisherigen Formeln für den Drehungsparameter Ψ sollen in dem besonders einfachen Falle der *Zentralkräfte* diskutiert werden. Dann zerfällt das gesamte Potential Φ in eine Summe von Einzelenergien $\Phi_{(\kappa)}$ und Paarenergien $\Phi_{(\kappa\kappa')}$

$$\Phi = \sum_{\kappa} \Phi_{(\kappa)} + \sum_{\kappa < \kappa'} \sum_{\kappa'} \Phi_{(\kappa\kappa')} ,$$

wobei der Summand $\Phi_{(\kappa)}$ nur von der Lage des Teilchens κ , der Summand $\Phi_{(\kappa\kappa')}$ nur von dem Abstände $R_{\kappa\kappa'}$ des κ ten Teilchens vom κ' ten abhängt. Nehmen wir als Argument von $\Phi_{(\kappa\kappa')}$ nicht den Abstand $R_{\kappa\kappa'}$, sondern $\frac{1}{2} R_{\kappa\kappa'}^2$ und

bezeichnen partielle Ableitungen nach diesem Argument durch Striche ', so wird

$$\Phi_{X_{\kappa} Y_{\kappa'}} = \Phi''_{(\kappa \kappa')} U_{\kappa' \kappa} V_{\kappa \kappa'} \quad (\kappa \neq \kappa').$$

Man hat daher für $\kappa \neq \kappa'$ nach (1) § 1

$$\begin{aligned} \sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}} \left(G_{\kappa \kappa'}^{(1)} - G_{\kappa \kappa'}^* \right) &= \Phi_{X_{\kappa} Y_{\kappa'}} - \Phi_{Y_{\kappa} X_{\kappa'}} \\ &= \Phi''_{(\kappa \kappa')} (X_{\kappa'} Y_{\kappa \kappa'} - Y_{\kappa' \kappa} X_{\kappa \kappa'}) = 0. \\ (43) \quad G_{\kappa \kappa'}^{(1)} - G_{\kappa \kappa'}^* &= 0, \quad E_{\kappa \kappa'}^{(1)} - E_{\kappa \kappa'}^* = 0, \quad F_{\kappa \kappa'}^{(1)} - F_{\kappa \kappa'}^* = 0, \\ &+ \\ S_{\kappa \kappa'}^{(1)} &= 0, \quad \sigma_1 = 0 \quad \text{neben} \quad \sigma_0 = 0. \end{aligned}$$

a) *Schwache Zentralkräfte.* — Die *angenäherte* Lösung (33) ist eine lineare Funktion aller $S_{\kappa \kappa'}^{(1)}$; es findet sich also in *erster Näherung*

$$(48') \quad \Psi = 0 \quad \text{bei schwachen Zentralkräften.}$$

b) *Starke Zentralkräfte.* — Die *strenge* Lösung (26) enthält außer σ_1 noch $\sigma_2 \dots \sigma_{3s-1}$, welche Größen im allgemeinen auch bei Zentralkräften nicht verschwinden. Es zeigt sich aber, daß, je symmetrischer das Partikelsystem gebaut ist, d. h. je weniger ein Schraubungssinn in ihm ausgeprägt ist, um so höher iterierte

Koppelungskoeffizienten $A_{\kappa \kappa'}^{(n)} E_{\kappa \kappa'}^{(n)}$ usw. die zugehörigen Größen σ_n (13') noch verschwinden lassen. Es wird z. B. außer σ_0 und σ_1 auch $\sigma_2 = 0$, wenn die einzelnen Partikel, abgesehen von der gegenseitigen Koppelung durch Zentralkräfte, für sich *isotrop* an Gleichgewichtslagen gebunden sind, wenn also die Einzelenergien $\Phi_{(\kappa)}$ invariant gegen orthogonale Koordinatentransformationen sind.

2. Zentralkoppelung und isotrope Bindung.

Beschränkt man sich auf *Zentralkraftkoppelungen* und *isotrope quasielastische Bindungen* der Partikel an Gleichgewichtslagen, so liegt es nahe, als einfachstes Modell eines optisch aktiven Moleküls vier Elektronen zu nehmen, die in den Ecken eines *regulären Tetraeders* Ruhelagen besitzen und, abgesehen von der zentralen gegenseitigen Koppelung, durch isotrope Kräfte an diese Ruhelagen gebunden sind; die Elektronen sollen sich jedoch dadurch unterscheiden, daß jedes

eine andere Bindungsfrequenz ω_{κ} hat, deren Quadrat wir mit A_{κ} ($\kappa = 1, 2, 3, 4$) bezeichnen wollen. Die schraubenförmige Asymmetrie des Modells liegt also einzig in der Verschiedenheit der A_{κ} ; der Drehungssinn muß sich bei jeder Vertauschung zweier Eigenfrequenzen A_{κ} und $A_{\kappa'}$ umkehren, weil dadurch das Modell in sein enantiomorphes Spiegelbild übergeht. Es muß daher der Drehungsparameter Ψ das alternierende Differenzenprodukt der A_{κ} zum Faktor haben¹⁾:

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi = C \cdot (A_1 - A_2)(A_1 - A_3)(A_1 - A_4) \\ \quad \quad \quad (A_2 - A_3)(A_2 - A_4)(A_3 - A_4), \end{array} \right.$$

worin der Proportionalitätsfaktor C selbst noch eine Funktion der Koppelungsstärke, der Ausmessungen des Tetraeders und der auffallenden Lichtfrequenz $\omega^2 = \Omega$ ist. Für das gespiegelte Modell muß C seinen Wert unverändert beibehalten. Wir wollen nun zeigen, daß hier von den in (25) vorkommenden Größen $\sigma_0 \sigma_1 \dots \sigma_{11}$ alle bis σ_7 einschließlich verschwinden, so daß nur die Glieder

$$f_1 \sigma_{11} + f_2 \sigma_{10} + f_3 \sigma_9 + f_4 \sigma_8$$

in (25) stehen bleiben.

$\Delta(\Omega)$ hat nämlich in unserem Falle das Aussehen von ⁽¹⁾ Δ in (30''), nur jedes Diagonalelement um Ω vermindert, aber ohne die dort eingeführte Voraussetzung, daß $A_1 A_2 \dots$ groß gegen die $A_{\kappa\kappa'}, E_{\kappa\kappa'} \dots$ sein sollten. Da die Verschiedenheit der A_1 bis A_4 die einzige Unsymmetrie des Modells ist, können bei der Ausrechnung der Determinante Δ als Polynom in Ω die Koeffizienten $d_1 \dots d_{12}$ von (21) nur *symmetrische* Funktionen der vier Eigenfrequenzen A_{κ} sein, welche bei Vertauschung zweier A_{κ} ihren Wert behalten. Dasselbe gilt also auch von den Koeffizienten f_1 bis f_{12} von (25), die sich nur aus den $d_1 \dots d_{12}$ aufbauen. Da aber Ψ eine alternierende

1) Für ein geometrisch reguläres Tetraeder, dessen Asymmetrie einzig in der Verschiedenheit der vier Massen m_1, m_2, m_3, m_4 in den vier Tetraederecken liegt, hat Ph. A. Guye 1890 die viel diskutierte entsprechende Formel

$$\Psi = C(m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_1 - m_4)(m_2 - m_3)(m_2 - m_4)(m_3 - m_4)$$

aufgestellt, welche aber durch die Erfahrung nicht gut bestätigt werden konnte. Literatur dazu bei Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 1898. 2. Aufl. Nr. 86

Funktion der A_n ist, kann der alternierende Faktor (44) nur durch die σ in Ψ hineingebracht werden, und es muß jedes σ_n entweder verschwinden oder diesen Faktor besitzen, welcher vom

6. Grade in den A_n ist. Nach (30''), wo in den iterierten A immer nur die mit der höchsten Potenz der A behafteten Glieder hingeschrieben sind, ergeben sich die

$$E_{\kappa\kappa'}^{(n)} F_{\kappa\kappa'}^{(n)} G_{\kappa\kappa'}^{(n)}$$

vom Grade $n - 1$ in den A . Es kann also frühestens $S_{\kappa\kappa'}^{(7)}$ vom 6. Grade und σ_7 eine alternierende Funktion der $A_1 \dots A_4$ sein. Aber auch σ_7 muß noch verschwinden, weil nach (31)

$$E_{\kappa\kappa'}^{(7)} - E_{\kappa\kappa'}^* = \frac{A_{\kappa}^7 - A_{\kappa'}^7}{A_{\kappa} - A_{\kappa'}} (E_{\kappa\kappa'} - E_{\kappa\kappa'}^*) + \text{(Glieder niedrigen Grades in den } A_n)$$

ist, und darin bei Zentralkräften das erste Glied wegen (43) verschwindet. Es kann also erst σ_8 wirklich den alternierenden Faktor vom 6. Grade haben. Daraus folgt, daß bei einem Tetraeder, dessen Asymmetrie nur in der Verschiedenheit der vier Bindungsfrequenzen A liegt, eine Annäherungsmethode, die nicht mindestens bis zu den Größen 7. Ordnung des Verhältnisses „Koppelungszentralkräfte zu isotropen Bindungskräften“ vordringt, stets $\Psi = 0$ ergeben muß. Für das Zustandekommen der Drehung bei diesem Modell ist es vielmehr wesentlich, daß mindestens neun verschiedene Wurzeln Ω , vorhanden sind, damit die Determinanten (14'), welchen nach § 3 so viele Reihen zu geben sind, als *verschiedene* Ω , vorhanden sind, nicht durch Nullwerden aller vorkommenden Elemente σ verschwinden. Eine Näherungsmethode, welche sich also darauf gründet (wie es in §§ 4 und 5 geschah), daß immer je drei Wurzeln Ω , nahe zusammenfallen und durch *eine* Wurzel ersetzt werden können, kann also nicht zum Ziel führen, und es bleibt zur Behandlung dieses Tetraedermodells nichts anderes übrig, als allenfalls von den zwölf Wurzeln nur neun als verschieden anzusehen und auf das dadurch ein wenig vereinfachte Modell die strenge Methode des § 3 anzuwenden, in welcher dann nach (27') nur noch die Potenzsummen bis zur $(9)^2 - 1 = 80$ sten statt der $(12)^2 - 1 = 143$ sten auftreten. Bei diesem scheinbar besonders einfachen Modelle bietet also die Berechnung des Proportionalitäts-

faktors C in dem alternierenden Ausdrücke (44) gerade die größten Schwierigkeiten.

Ähnlich kompliziert liegt der Fall, wenn dem Elektronensystem dadurch ein Schraubensinn beigelegt wird, daß man ein geometrisch schiefes Tetraeder als Ruhelagen für die vier Elektronen annimmt.

§ 7. Drehkoppelung bei anisotroper Bindung.

Zur Orientierung über die Größe und Zusammensetzung von Ψ ist es deshalb geraten, ein einfaches Modell zu behandeln, welches sich ohne Umstand vollständig durchrechnen läßt. Besonders geeignet ist dazu ein aus nur zwei Partikeln bestehendes System, in welchem die beiden optisch wirksamen Teilchen zur Erzielung eines Schraubensinns *anisotrop* an Gleichgewichtslagen gebunden und durch *nichtzentrale* Kräfte gekoppelt sein sollen; der Ansatz zu diesem Modell stammt aus einer brieflichen Mitteilung von Hrn. C. W. Oseen an Hrn. M. Born: Zwei Elektronen I und II sind im Abstand R voneinander für sich quasielastisch anisotrop gebunden, und zwar hat I als Hauptrichtungen der Anisotropie die zur x -Richtung genommene Verbindungslinie R mit dem Frequenzquadrate $\omega^2 = A_1$ und die auf R senkrecht stehenden Richtungen y mit A_2 und z mit A_3 . II soll in der Richtung R ebenfalls mit A_1 , dagegen nach y mit A_3 und z mit A_2 schwingen. Die hinzutretende *gegenseitige Koppelung* soll bewirken, daß eine

x -Verschiebung von I auf II gar nicht wirkt,

x -	„	„	II	„	I	„	„	„	„	,
y -	„	„	I	„	II	in der	z -Richtung,			
y -	„	„	II	„	I	„	„	z -	„	,
z -	„	„	I	„	II	„	„	y -	„	,
z -	„	„	II	„	I	„	„	y -	„	,

eine Kraft ausübt, welche bei gleich großen Verschiebungen stets den gleichen Betrag hat. Dieses System führt Eigenschwingungen mit der Frequenz $\omega_j^2 = \Omega_j$ aus, welche bestimmt sind durch die an Stelle von § 1 (2) auftretenden Gleichungen

$$\begin{aligned} \alpha_1 (A_1 - \Omega) &= 0, & \alpha_2 (A_1 - \Omega) &= 0, \\ \beta_1 (A_2 - \Omega) + K \gamma_3 &= 0, & \beta_2 (A_3 - \Omega) + K \gamma_3 &= 0, \\ \gamma_1 (A_3 - \Omega) + K \beta_2 &= 0, & \gamma_2 (A_2 - \Omega) + K \beta_3 &= 0, \end{aligned}$$

worin K von der gegenseitigen Koppelung herrührt.

Die Determinante

$$\Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} A_1 - \Omega & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & A_2 - \Omega & \cdot & \cdot & \cdot & K \\ \cdot & \cdot & A_3 - \Omega & \cdot & K & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & A_1 - \Omega & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & K & \cdot & A_3 - \Omega & \cdot \\ \cdot & K & \cdot & \cdot & \cdot & A_2 - \Omega \end{vmatrix}$$

verschwindet für

$$(45) \quad \begin{cases} \Omega_1 = A_1, & \Omega_2 = A_2 + K, & \Omega_4 = A_3 + K, \\ & \Omega_3 = A_2 - K, & \Omega_5 = A_3 - K, \end{cases}$$

von denen Ω_1 als Doppelwurzel auftritt. Die fünf verschiedenen Wurzeln Ω_1 bis Ω_5 genügen also der um einen Grad erniedrigten Gleichung (27')

$$\begin{aligned} \delta(\Omega) &= (\Omega - \Omega_1)(\Omega - \Omega_2)(\Omega - \Omega_3)(\Omega - \Omega_4)(\Omega - \Omega_5) = 0, \\ &= \Omega^5 + d_1 \Omega^4 + d_2 \Omega^3 + \dots + d_5 = 0, \end{aligned}$$

worin die Koeffizienten d_p sich als die elementaren symmetrischen Funktionen von Ω_1 bis Ω_5 berechnen zu

$$\begin{cases} -d_1 = A_1 + 2A_2 + 2A_3, \\ d_2 = A_1(2A_2 + 2A_3) + A_2^2 + A_3^2 + 4A_2A_3 - 2K^2 \text{ usw.} \end{cases}$$

Aus der Determinante Δ folgt durch Iteration gemäß der Vorschrift § 2 (11)

$$\begin{aligned} E_{12}^{(1)} - E_{12}^{*(1)} &= 0, & \text{alle } F_{12}^{(n)} \text{ und } G_{12}^{(n)} &= 0 \\ E_{12}^{(2)} - E_{12}^{*(2)} &= 2K(A_2 - A_3), \\ E_{12}^{(3)} - E_{12}^{*(3)} &= 3K(A_2^2 - A_3^2), \\ E_{12}^{(4)} - E_{12}^{*(4)} &= 4K(A_2^3 - A_3^3) + K^2(A_2 - A_3) \end{aligned}$$

Also wird, da $U_{12} = R$, nach (12') (13')

$$(46) \quad \begin{cases} \sigma_1 = 0, \\ \sigma_2 = \frac{s_1 s_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R 2K(A_2 - A_3), \\ \sigma_3 = \frac{s_1 s_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R 3K(A_2 - A_3)(A_2 + A_3), \\ \sigma_4 = \frac{s_1 s_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R 4K(A_2 - A_3)(A_2^2 + A_2 A_3 + A_3^2 + K^2). \end{cases}$$

Diese Werte sind in den nach (19) zu bildenden Ausdruck für Ψ einzusetzen:

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sum_j^{1, \dots, 5} \frac{1}{\Omega_j - \Omega} \frac{\frac{\partial(\sigma)}{\sigma - \Omega_j}}{\prod_{n \neq j} (\Omega_j - \Omega_n)}, \\ &= \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sum_j \frac{1}{\Omega_j - \Omega} \frac{\sigma_4 + \sigma_3(\Omega_j + d_1) + \sigma_2(\Omega_j^2 + \Omega_j d_1 + d_2) + \dots}{(\Omega_j - \Omega_1) \dots (\Omega_j - \Omega_5)}.\end{aligned}$$

Mit Hilfe von (45) (46) wird daraus nach kurzer Rechnung

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R \\ &\cdot \left\{ \frac{c_1}{A_1 - \Omega} + \frac{c_2}{A_2 + K - \Omega} + \frac{c_3}{A_2 - K - \Omega} + \frac{c_4}{A_3 + K - \Omega} + \frac{c_5}{A_3 - K - \Omega} \right\}\end{aligned}$$

mit $c_1 = 0$, $c_2 = \frac{1}{2}$, $c_3 = -\frac{1}{2}$, $c_4 = -\frac{1}{2}$, $c_5 = \frac{1}{2}$, also

$$(47) \left\{ \Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R \cdot \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{A_2 + K - \Omega} - \frac{1}{A_2 - K - \Omega} - \frac{1}{A_3 + K - \Omega} + \frac{1}{A_3 - K - \Omega} \right\} \right\},$$

Für den Verlauf von Ψ als Funktion von Ω erhält man daher folgendes Bild. Ordnet man die fünf Größen

$$A_2 \pm K, \quad A_3 \pm K, \quad \frac{A_2 + A_3}{2}$$

der Größe nach und nennt sie $A_a < A_b < A_c < A_d < A_e$, so erhält

$$\frac{A_2 + A_3}{2}$$

immer die Benennung A_c , da

$$\frac{A_2 + A_3}{2}$$

immer zwischen $A_2 + K$ und $A_3 - K$ und auch zwischen $A_2 - K$ und $A_3 + K$ liegt. Dann beginnt Ψ in $\Omega = 0$ wegen des Faktors π/λ mit dem Werte $\Psi = 0$, steigt bis $\Omega = A_a$

nach $+\infty$, springt dort nach $-\infty$ und geht über endliche negative Werte bei A_2 nochmals nach $-\infty$, springt dort auf $+\infty$, geht bei A_2 stetig durch 0 hindurch, um bei A_4 wieder $-\infty$ zu erreichen. Dort springt Ψ wieder nach $+\infty$, geht über positive unendliche Werte bei A_4 nochmals ins $+\infty$, springt dort nach $-\infty$ und nähert sich im weiteren Verlaufe von der negativen Seite asymptotisch dem Werte $\Psi = 0$. Bei dem enantiomorphen Molekül gilt derselbe Verlauf, nur ist positive mit negativer Drehung vertauscht. Für kleine Frequenzen ω und schwache Koppelung K erhält man die Entwicklung

$$(47') \quad \Psi = \frac{N}{3} \frac{s^2}{m} R K \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \left(\frac{1}{A_3^2} - \frac{1}{A_2^2} \right) + 2\omega^2 \left(\frac{1}{A_4^2} - \frac{1}{A_3^2} \right) + \dots \right\}$$

aus welcher man noch den alternierenden Faktor $A_2 - A_3$ absondern kann.

§ 8. Zentralkoppelung und anisotrope Bindung.

1. Beliebige vier Eigenfrequenzen.

Um an einem Beispiele zu zeigen, daß auch Koppelung durch sehr schwache, nur in 1. Näherung zu berücksichtigende Zentralkräfte genügt, um ein optisch aktives Molekül zustande zu bringen, wollen wir folgendes System untersuchen. Zwei Elektronen I und II liegen in der Entfernung R anisotrop an Gleichgewichtslagen gebunden. Die Verbindungslinie R werde zur x -Achse gemacht. I habe als Hauptachsen der Anisotropie die x -, y - und z -Achse mit den drei Hauptfrequenzquadraten A_{Ix} , A_{Iy} und A_{Iz} . Die Hauptachsen der Anisotropie von II seien die x -Achse und eine η - und ζ -Achse, welche gegen die y - und z -Achse um den Winkel χ gedreht sind, mit den zugehörigen Hauptwerten A_{IIx} , $A_{II\eta}$, $A_{II\zeta}$. Die Koppelung werde vermittelt durch ein nur von der Entfernung abhängiges Potential $\Phi (R^2/2)$. Die beiden Partikel für sich, bei fehlender Koppelung, erfüllen die Gleichungen:

$$(A_{Ix} - \Omega) x_1 = 0, \quad (A_{IIx} - \Omega) \xi_2 = 0 \quad \xi = x,$$

$$(A_{Iy} - \Omega) y_1 = 0, \quad (A_{II\eta} - \Omega) \eta_2 = 0 \quad \eta = y \cos \chi + z \sin \chi,$$

$$(A_{Iz} - \Omega) z_1 = 0, \quad (A_{II\zeta} - \Omega) \zeta_2 = 0 \quad \zeta = -y \sin \chi + z \cos \chi.$$

Die Ableitungen des Koppelungspotentials Φ ($R^2/2$) sind
 $\Phi_{x_1} = \Phi' \cdot (X_1 - X_2) = -\Phi_{x_2}$, $\Phi_{y_1} = 0 = \Phi_{y_2}$, $\Phi_{z_1} = 0 = \Phi_{z_2}$,
 $\Phi_{x_1 x_1} = \Phi' + R^2 \Phi'' = \Phi_{x_2 x_2} = -\Phi_{x_1 x_2}$,

$$\Phi_{y_1 y_1} = \Phi' = \Phi_{y_2 y_2} = \Phi_{z_1 z_1} = \Phi_{z_2 z_2} = -\Phi_{y_1 z_1} = -\Phi_{z_1 y_1},$$

während alle übrigen zweiten Differentiationen nach den Koordinaten Null ergeben. Führt man die Abkürzungen ein

$$(48) \quad \begin{cases} M = \frac{1}{m} (\Phi' + R^2 \Phi''), & P = \frac{1}{m} \Phi', \\ B_2 = A_{II_\eta} \cos^2 \chi + A_{II_\zeta} \sin^2 \chi, & C_2 = A_{II_\eta} \sin^2 \chi + A_{II_\zeta} \cos^2 \chi, \\ & E_2 = (A_{II_\eta} - A_{II_\zeta}) \cos \chi \sin \chi, \end{cases}$$

so ergibt sich die Determinante $\Delta(\Omega)$ des schwingenden Systems

$$\Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} A_{I_x} + M - \Omega & \cdot & \cdot & -M & \cdot & \cdot \\ \cdot & A_{I_y} + P - \Omega & \cdot & \cdot & -P & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_{I_z} + P - \Omega & \cdot & \cdot & -P \\ -M & \cdot & \cdot & A_{II_\zeta} + M - \Omega & \cdot & \cdot \\ \cdot & -P & \cdot & \cdot & B_2 + P - \Omega & E_2 \\ \cdot & \cdot & -P & \cdot & E_2 & C_2 + P - \Omega \end{vmatrix}.$$

Die Iterationen der Koeffizienten ergeben nach der Vorschrift § 2 (11) durch elementare Rechnung

$$\begin{aligned} E_{12}^{(1)} &= 0 = E_{12}^{(1)*}, \\ E_{12}^{(2)} - E_{12}^{(2)*} &= 0, \\ E_{12}^{(3)} - E_{12}^{(3)*} &= P(A_{I_y} - A_{I_z})(A_{II_\eta} - A_{II_\zeta}) \sin \chi \cos \chi, \end{aligned} \quad \text{alle } F \text{ und } G = 0$$

also nach (13')

$$(49) \quad \begin{cases} \sigma_1 = 0, & \sigma_2 = 0, \\ \sigma_3 = \frac{s^2}{m} R P (A_{I_y} - A_{I_z})(A_{II_\eta} - A_{II_\zeta}) \sin \chi \cos \chi. \end{cases}$$

2. Zwei Eigenduplets und schwache Koppelung.

Wir machen nun die Voraussetzung, daß A_{I_x} sehr nahe mit A_{I_y} und A_{I_z} sehr nahe mit A_{II_η} zusammenfällt, und daß die Koppelung so schwach ist, daß P und M (48) in 2. Ordnung neben Quadraten der Δ fortgelassen werden können.

a) *Beliebige Lage der 4 Eigenfrequenzen.* — Dann fallen die sechs Wurzeln Ω_1 bis Ω_6 von $\Delta(\Omega) = 0$ näherungsweise mit den vier Werten $A_{I_y} A_{I_z} A_{II_\eta} A_{II_\zeta}$ zusammen, welche Wurzeln der Gleichung (27')

$$\begin{aligned}\delta(\Omega) &= (\Omega - A_{I_y})(\Omega - A_{I_z})(\Omega - A_{II_\eta})(\Omega - A_{II_\zeta}) \\ &= \Omega^4 + d_1 \Omega^3 + d_2 \Omega^2 + d_3 \Omega + d_4\end{aligned}$$

sind. Daher wird in dieser Näherung nach § 3 und (19)

$$\Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \frac{1}{A_{I_y} - \Omega} \cdot \frac{\frac{\delta(\sigma)}{\sigma - A_{I_y}}}{\delta'(A_{I_y})} + + + \frac{1}{A_{II_\zeta} - \Omega} \cdot \frac{\frac{\delta(\sigma)}{\sigma - A_{II_\zeta}}}{\delta'(A_{II_\zeta})} \right\}.$$

Darin ist aber wegen (49)

$$\frac{\delta(\sigma)}{\sigma - A_{I_y}} = \sigma_3 + \sigma_2(A_{I_y} + d_1) + \dots = \sigma_3,$$

also

$$(50) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi &= \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \frac{s^2}{m} R P (A_{I_y} - A_{I_z})(A_{II_\eta} - A_{II_\zeta}) \sin \chi \cos \chi \\ &\times \left\{ \frac{1}{A_{I_y} - \Omega} \cdot \frac{1}{(A_{I_y} - A_{I_z})(A_{I_y} - A_{II_\eta})(A_{I_y} - A_{II_\zeta})} + + + \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ψ hat also als Faktor die Größe σ_3 , welche proportional ist der Koppelungsstärke (48)

$$P = \frac{\Phi'}{m}$$

Ψ hat ferner den Faktor $(A_{I_y} - A_{I_z})(A_{II_\eta} - A_{II_\zeta})$, welcher verschwindet, wenn eines der beiden Elektronen isotrop gebunden wird, ferner den alternierenden Faktor $\sin \chi \cos \chi$, welcher bei Spiegelung des Modells sein Vorzeichen umkehrt und für $\chi = 0$ und $\chi = 90^\circ$ verschwindet. Durch den Ausdruck in der geschweiften Klammer (50) wird Ψ unendlich, wenn Ω einen der Werte $A_{I_y} A_{I_z} A_{II_\eta} A_{II_\zeta}$ passiert; dagegen wird Ψ gleich Null, wenn gleichzeitig

$$\begin{aligned}A_{I_y} &= A_{I_z} \quad \text{und} \quad A_{II_\eta} = A_{II_\zeta}, \quad \text{oder} \\ A_{I_y} &= A_{II_\eta} \quad \text{und} \quad A_{I_z} = A_{II_\zeta}, \quad \text{oder} \\ A_{I_y} &= A_{II_\zeta} \quad \text{und} \quad A_{I_z} = A_{II_\eta} \quad \text{wird.}\end{aligned}$$

b) *Getrennte Duplets*. — Wir wollen speziell annehmen, daß

$$(51) \quad A_{I_y} - A_{I_x} \text{ und } A_{II_\eta} - A_{II_\zeta} \text{ klein gegen } A_I - A_{II}$$

ist, d. h. daß die Anisotropie der Bindungsfrequenzen bei beiden Elektronen je ein Duplet ergibt, welches schmal ist gegen den Abstand der beiden Duplets voneinander (gemessen in Quadraten von Frequenzen). Dann können wir die anisotropen Bindungsfrequenzen auffassen als zusammengesetzt aus *isotropen* Frequenzen A_I und A_{II} , welche mit kleinen Korrekturen $D_{I_y} D_{I_x}$ bzw. $D_{II_\eta} D_{II_\zeta}$ behaftet sind. Also

$$A_{I_y} = A_I + D_{I_y}, \quad A_{I_x} = A_I + D_{I_x}, \quad D_{I_y} - D_{I_x} = D_I, \\ A_{II_\eta} = A_{II} + D_{II_\eta}, \quad A_{II_\zeta} = A_{II} + D_{II_\zeta}, \quad D_{II_\eta} - D_{II_\zeta} = D_{II}.$$

Es wird dann bei Vernachlässigung von Quadraten dieser Korrekturen

$$\Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sigma_3 \left\{ \left(\frac{1}{A_I + D_{I_x} - \Omega} - \frac{1}{A_I + D_{I_y} - \Omega} \right) \frac{1}{D_I (A_I - A_{II})^2} \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{A_{II} + D_{II_\zeta} - \Omega} - \frac{1}{A_{II} + D_{II_\eta} - \Omega} \right) \frac{1}{D_{II} (A_I - A_{II})^2} \right\}$$

und schließlich wegen (48)

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi &= \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \frac{s^2}{m} R P \sin \chi \cos \chi D_I D_{II} \\ &\quad \cdot \frac{1}{(A_I - A_{II})^2} \left[\frac{1}{(A_I - \Omega)^2} + \frac{1}{(A_{II} - \Omega)^2} \right] \\ &\quad \text{für } \frac{D_I}{D_{II}} \ll A_I - A_{II}. \end{aligned} \right.$$

Bei kleinen Frequenzen ω gilt die Entwicklung

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi &= \frac{N}{3} \frac{s^2}{m} R P \frac{\sin \chi \cos \chi D_I D_{II}}{(A_I - A_{II})^2} \\ &\quad \cdot \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \left(\frac{1}{A_I^2} + \frac{1}{A_{II}^2} \right) + 2\omega^2 \left(\frac{1}{A_I^3} + \frac{1}{A_{II}^3} \right) \dots \right\} \end{aligned} \right.$$

im Gegensatz zu (47).

§ 9. Anwendung auf das Tetraeder.

Das Modell aus zwei anisotrop gebundenen und durch Zentralkräfte gekoppelten Partikeln (§ 8) kann als Repräsentant für ein optisch aktives *Tetraeder* dienen, dessen vier Partikel

mit vier *isotropen* Frequenzquadraten $\Lambda_I \Lambda_{II} \Lambda_{III} \Lambda_{IV}$ an Ruhelagen gebunden und gegenseitig durch schwache Kräfte gekoppelt sind. Sind nämlich die Bindungsfrequenzen Λ_{III} und Λ_{IV} groß gegen Λ_I und Λ_{II} , so haben sie auf Ψ nur geringen Einfluß, und man kann das Schwingungsproblem des Tetraeders durch das einfachere Problem ersetzen, die Schwingungen der Partikel *I* und *II* zu suchen, wenn *I* und *II* durch die *isotropen* Bindungen Λ_I und Λ_{II} an Ruhelagen im Abstände R gebunden und gegenseitig zentral gekoppelt sind, wobei aber durch die elektrostatische Wirkung der *festen* Partikel *III* und *IV* die Schwingungen von *I* und *II* in einem schwach inhomogenen Felde vor sich gehen; durch letzteres Feld werden die Bindungen Λ_I und Λ_{II} eine schwache Anisotropie erhalten, d. h. es werden Λ_I und Λ_{II} in Triplets gespalten, deren ungefähre Breite D_I und D_{II} wir überschlagsweise berechnen wollen, ohne dabei einen Anspruch auf Strenge zu erheben. Stellen wir uns zunächst vor, daß die vier Partikel ein *reguläres* Tetraeder mit der Kante R bilden, so wird das von *III* und *IV* allein herrührende anisotrope Feld bewirken, daß sich folgende Hauptachsen für die anisotropen Schwingungen des Partikels *I* ergeben: 1. Die Halbierungslinie des $\triangle III I IV$, die wir als X -Richtung mit *I* als Nullpunkt nehmen wollen; 2. die Parallele durch *I* zu der Verbindung *III IV*, welche Y -Richtung werden soll; 3. die Senkrechte auf der gleichseitigen Dreiecksfläche $III IV$, welche Z -Richtung sein soll. *I* hat dann die Koordinaten

$$X_1 = Y_1 = Z_1 = 0,$$

III und *IV* die Koordinaten

$$X_3 = R \cos 30^\circ = \frac{R\sqrt{3}}{2} = X_4, \quad Y_3 = R \sin 30^\circ = \frac{R}{2} = -Y_4, \\ Z_3 = Z_4 = 0.$$

Ist also $\Phi_3 + \Phi_4$ mit den Argumenten $R^2/2$ das Potential der von *III* und *IV* auf *I* wirkenden Kräfte, so wird im Punkte *I*

$$\Phi_{(3)} = \Phi_{(4)}, \quad \Phi'_{(3)} = \Phi'_{(4)}, \quad \Phi''_{(3)} = \Phi''_{(4)} \text{ usw.}$$

und man hat, falls $\mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y, \mathfrak{R}_z$ die Komponenten der auf *I* wirkenden Kraft sind,

$$\mathfrak{R}_x = -\Phi'_{(3)}(X_1 - X_3) - \Phi'_{(4)}(X_1 - X_4) + \Phi \cdot R\sqrt{3} \\ \mathfrak{R}_y = -\Phi'_{(3)}(Y_1 - Y_3) - \Phi'_{(4)}(Y_1 - Y_4) = 0 \\ \mathfrak{R}_z = -\Phi'_{(3)}(Z_1 - Z_3) - \Phi'_{(4)}(Z_1 - Z_4) = 0.$$

Diese Kräfte werden im Ruhezustande durch die isotropen Bindungskräfte aufgehoben, so daß eine nur wenig verschobene Gleichgewichtslage resultiert. Erhält aber das Partikel I eine Elongation X_1 bzw. Y_1, Z_1 , so treten zu den Bindungskräften noch Zusatzkräfte $\delta \mathfrak{R}$ proportional den Elongationen auf:

$$\delta \mathfrak{R}_x = \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial X_1} X_1 + \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial Y_1} Y_1 + \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial Z_1} Z_1, \text{ usw.}$$

worin aber alle partiellen Ableitungen von $\mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y, \mathfrak{R}_z$ verschwinden, außer

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial X_1} = -(\Phi_{(3)}'' X_3^2 + \Phi_{(4)}'' X_4^2 + \Phi_3' + \Phi_4') = -2(\Phi'' \frac{3R^2}{4} + \Phi'),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_y}{\partial Y_1} = -(\Phi_{(3)}'' Y_3^2 + \Phi_{(4)}'' Y_4^2 + \Phi_3' + \Phi_4') = -2(\Phi'' \frac{R^2}{4} + \Phi'),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_z}{\partial Z_1} = -(\Phi_3' + \Phi_4') = -2\Phi'.$$

Sind also m die Massen der Elektronen I und II, so erhält man statt der isotropen Bindungsfrequenz Λ_I

$$(53) \quad \begin{cases} \Lambda_{IX} = \Lambda_I + \frac{2}{m}(\Phi' + \frac{3R^2}{4}\Phi''), \\ \Lambda_{IY} = \Lambda_I + \frac{2}{m}(\Phi' + \frac{R^2}{4}\Phi''), \\ \Lambda_{IZ} = \Lambda_I + \frac{2}{m}\Phi'. \end{cases}$$

Ein entsprechendes Triplet ergibt sich an Stelle von Λ_{II} , nur haben bei II die Hauptachsen X und Z der Anisotropie andere Richtungen als bei I, während die Y-Richtungen beide Male zusammenfallen.

Elektrostatistische Koppelung. — Setzt man darin die Werte für elektrostatische Kräfte

$$(54) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \left(\frac{R^2}{2} \right)^{-1/2} = \frac{e^2}{R}, \\ \Phi' = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{2} \right) \left(\frac{R^2}{2} \right)^{-3/2} = -\frac{e^2}{R^3}, \\ \Phi'' = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{R^2}{2} \right)^{-5/2} = +\frac{3e^2}{R^5}. \end{cases}$$

ein, so erhält man

$$A_{IX} = A_I - \frac{s^2}{m R^3} \cdot \frac{5}{2}, \quad A_{IY} = A_I + \frac{s^2}{m R^3} \cdot \frac{1}{2},$$

$$A_{IZ} = A_I - \frac{s^2}{m R^3} \cdot \frac{4}{2}$$

und als eine mittlere Aufspaltung rund

$$(58') \quad D_I = \frac{s^2}{m R^3} \cdot 2, \quad \text{ebenso} \quad D_{II} = \frac{s^2}{m R^3} \cdot 2.$$

Trotzdem die Hauptachsen dieser Anisotropien nicht senkrecht auf der Verbindungslinie stehen, können diese Werte von D_I und D_{II} zur Abschätzung der Schraubungsstärke σ_s in unser obiges Modell § 8 (52) eingesetzt werden, wenn dieses die komplizierten Verhältnisse beim Tetraeder repräsentieren soll. Liegen die Partikel *I III III IV* in den Ecken eines regulären Tetraeders, so wäre für den dortigen Winkel χ der Wert Null zu setzen, weil dann die Lage der anisotropen Hauptachsen von *I* und *II* keinen Drehungssinn ergeben, da die durch *III* und *IV* und die Mitte von R_{12} gelegte Ebene Symmetrieebene des Systems ist. Denkt man sich aber die Ruhelagen von *III* und *IV* ein wenig schief verschoben, so kann man einen kleinen Winkel χ in Rechnung setzen, entsprechend dem Fehlen einer Symmetrieebene in dem so erhaltenen schiefen Tetraeder.

Gehen wir mit den erhaltenen Überschlagswerten D_I , D_{II} , Φ' , $\chi \ll \pi$ in (52) ein, so wird

$$(55) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{4} \left(\frac{s^2}{m} \right)^3 \cdot \frac{4}{R^3} \cdot \chi \cdot \frac{1}{(A_I - A_{II})^2} \left[\frac{1}{(A_I - \Omega)^2} \right. \\ \left. + \frac{1}{(A_{II} - \Omega)^2} \right]. \end{aligned} \right.$$

Charakteristisch in dieser Formel ist die ungeheuer starke Abhängigkeit von den Abständen R der Partikel, welche davon herrührt, daß die elektrostatische Wirkung der Partikel dreifach in dem Modell auftritt, nämlich durch die Koppelung Φ' der beiden Partikel *I* und *II* miteinander und durch die Feldwirkung von *III* und *IV*, welche in den Aufspaltungen D_I und D_{II} zutage tritt; jede der drei Wirkungen gibt einen Faktor R^{-3} ab; im Zähler von (52) steht nur ein R in der 1. Potenz, davon herrührend, daß die Aktivität, vermittelt durch die Drehmomente (5') des Moleküls, außer den inneren Eigenschaften noch die lineare Ausdehnung des Moleküls als Faktor hat.

Würden also die anisotropen Felder nicht auf rein elektrostatischen Fernwirkungen beruhen, sondern jedes Partikel für sich aus anderen Gründen sich so verhalten, als ob es quasielastisch anisotrop gebunden sei, so braucht der Drehungsparameter Ψ nur proportional $R \cdot R^{-3} = R^{-2}$ zu sein, in größerer Übereinstimmung mit der Erfahrung, als die Beziehung $\Psi = \text{const.} \cdot R^{-2}$. Nun wird aber derselbe Effekt wie anisotrope quasielastische Bindung hervorgebracht durch die quantenhaft stabilisierten Kreiselbahnen der Dispersionselektronen, welche in dem Debyeschen Wasserstoffmolekül und verwandten Modellen auftreten. Daher bietet die Behandlung der gegenseitigen Beeinflussung von kreisenden Elektronenringen Aussicht, zur Klärung der optischen Aktivität beizutragen. Über dahinzielende Versuche wird Verfasser demnächst an anderer Stelle berichten.'

(Eingegangen 9. März 1918.)