

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Quantisierung als Eigenwertproblem;* *von E. Schrödinger*

(Dritte¹⁾ Mitteilung: Störungstheorie, mit Anwendung auf den Starkeffekt der Balmerlinien.)

Einleitung. Inhaltsübersicht

Wie schon am Ende der letzten Mitteilung²⁾ angegeben, läßt sich das praktisch zugängliche Anwendungsgebiet der Eigenwerttheorie schon mittels verhältnismäßig elementarer Methoden ziemlich bedeutend über das Gebiet der „direkt lösbaren“ Probleme hinaus erweitern, indem man sich überlegt, daß sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen auch für *solche* Randwertprobleme leicht näherungsweise angeben lassen, die einem direkt lösbaren Problem hinreichend benachbart sind. Wir wollen das, in Analogie zur Mechanik, die *Störungstheorie* für das Eigenwertproblem nennen. Sie beruht auf der wichtigen *Stetigkeitseigenschaft* der Eigenwerte und Eigenfunktionen³⁾, wobei für uns hauptsächlich die *stetige* Abhängigkeit von den *Koeffizienten* der Differentialgleichung, weniger diejenige von der Ausdehnung des Grundgebietes und von den Randbedingungen in Betracht kommt, da ja in unserem Falle das Grundgebiet („ganzer q -Raum“) und die Randbedingungen („Endlichbleiben“) im allgemeinen beim ungestörten und beim gestörten Problem übereinstimmen werden.

Die Methode ist im wesentlichen schon von Lord Rayleigh benützt worden, der in der „Theory of sound“ (2. Aufl. Bd. I, S. 115—118. London 1894) die Schwingungen einer Saite mit *kleinen Unhomogenitäten* untersucht.⁴⁾ Hier liegt der besonders einfache Fall vor, daß die Differentialgleichung des ungestörten Problems *konstante* Koeffizienten hat und nur die Störungs-

1) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 361, 489. 1926; ferner auch ebendort S. 734.

2) a. a. O. S. 526.

3) „Courant-Hilbert“ Kap. VI. § 2, 4. S. 337.

4) Courant-Hilbert, Kap. V, § 5, 2. S. 241.

glieder beliebige Funktionen entlang der Saite sind. Nicht nur in diesem Punkt ist eine vollkommene Verallgemeinerung möglich, sondern wichtig ist insbesondere die Verallgemeinerung auf *mehrere* unabhängige Variable, d. h. auf *partielle* Differentialgleichungen, wobei dann das Auftreten *mehrfacher Eigenwerte* beim ungestörten Problem und das *Aufspalten* eines solchen mehrfachen Eigenwertes beim Hinzufügen eines Störungsgliedes von allergrößtem Interesse für wohlbekanntes spektroskopische Fragen ist (Zeemaneffekt, Starkeffekt, Multipletts). — Ich lege bei der Darstellung der Störungstheorie im folgenden *I. Teil*, der übrigens dem Mathematiker kaum wirklich neues bringen dürfte, weniger Wert auf *größtmögliche* Allgemeinheit als auf ein möglichst klares Hervortreten der äußerst einfachen Grundlagen. Aus ihnen ergibt sich jede wünschenswerte Verallgemeinerung im Bedarfsfall ganz von selbst. Im *zweiten Teil* wird als Anwendungsbeispiel der Stark-effekt behandelt, und zwar nach *zwei* Methoden, deren *erste* das Analogon zu der Epsteinschen Methode ist, durch welche dieser Forscher vom Boden der durch Quantenbedingungen ergänzten klassischen Mechanik aus das Problem zum erstenmal gelöst hat¹⁾, während die *zweite*, viel allgemeinere, das Analogon zur Methode der säkulären Störungen²⁾ bildet. Bei der *ersten* hier dargelegten Methode wird nämlich davon Gebrauch gemacht, daß sich auch hier, in der Wellenmechanik, das gestörte Problem in *parabolischen* Koordinaten „separieren“ läßt, und es wird erst auf die totalen Differentialgleichungen, in welche die ursprüngliche Schwingungsgleichung zerfällt, die Störungstheorie angewendet. Letztere übernimmt dabei lediglich die Aufgabe, die in der älteren Theorie dem eleganten Sommerfeldschen komplexen Integrationsverfahren zur genäherten Ausrechnung der Quantenintegrale³⁾ zufiel. — Bei der *zweiten* Methode wird davon abgesehen, daß sich im Falle des Stark-effektes gerade zufällig auch für das gestörte Problem ein exaktes Separationskoordinatensystem angeben läßt, und es wird die Störungstheorie direkt auf die *partielle* Differentialgleichung angewendet. Dieses letztere Verfahren, obgleich

1) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50. S. 489. 1916.

2) N. Bohr, Kopenhagener Akademie (8) IV. 1, 2. S. 69 ff. 1918.

3) A. Sommerfeld, „Atombau“ 4. Aufl. S. 772.

theoretisch schöner, weil verallgemeinerungsfähiger, erweist sich aber hier, in der Wellenmechanik, als das mühevollere.

Auch zum Intensitätenproblem der Starkeffektcomponenten wird im II. Teil einiges beigebracht; es werden Aufspaltungsbilder berechnet, die sogar im ganzen genommen etwas besser mit der Erfahrung übereinstimmen als die wohlbekannten von Kramers¹⁾ korrespondenzmäßig berechneten.

Wesentlich größeres Interesse wird natürlich die (hier noch nicht durchgeführte) Anwendung auf den *Zeemaneffekt* bieten. Diese erscheint mir unlöslich geknüpft an eine korrekte Formulierung des *relativistischen* Problems in der Sprache der Wellenmechanik, weil bei vierdimensionaler Formulierung das Vektorpotential von selbst dem skalaren ebenbürtig an die Seite tritt. Schon in der ersten Mitteilung wurde erwähnt, daß das relativistische Wasserstoffatom sich zwar ohne weiteres behandeln läßt, aber zu „halbzahligen“ Azimutalquanten, also zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führt. Es mußte also noch „etwas fehlen“. Seither habe ich aus den äußerst wichtigen Publikationen von G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit²⁾, dann aus mündlichen und brieflichen Mitteilungen von Paris (P. Langevin) und Kopenhagen (W. Pauli) gelernt, was fehlt: in der Sprache der Elektronenbahentheorie der *Drehimpuls* des Elektrons um seine Achse, der ihm ein *magnetisches Moment* verleiht. Die Äußerungen der genannten Forscher, zusammen mit zwei sehr bedeutungsvollen Arbeiten von Slater³⁾ und Sommerfeld und Unsöld⁴⁾ über das Balmerpektrum lassen keinen Zweifel, daß durch die Einführung der ebenso paradoxen als glücklichen Konzeption des Elektroneneigenimpulses die Elektronenbahentheorie der beängstigenden Fülle von Schwierigkeiten, welche sich in letzter Zeit zu häufen begannen, Herrin zu werden vermag (anomaler Zeemaneffekt; Paschen-Backeffekt der Balmerlinien; irreguläre und reguläre Röntgendubletts; Analogie der letzteren mit den Alkali-

1) H. A. Kramers, Kopenhagener Akademie (8) III, 3. S. 287. 1919.

2) G. E. Uhlenbeck u. S. Goudsmit, *Physica* 1925; *Die Naturwissenschaften* 1926; *Nature*, 20. Febr. 1926; vgl. auch L. H. Thomas, *Nature*, 10. April 1926.

3) J. C. Slater, *Proc. Americ. Nat. Acad.* 11. S. 732. 1925.

4) A. Sommerfeld u. A. Unsöld, *Ztschr. f. Phys.* 36. S. 259. 1926.

dubletts u. a.). Man wird versuchen müssen, den Uhlenbeck-Goudsmitschen Gedanken in die Wellenmechanik aufzunehmen. Ich glaube, daß sie diesem Gedanken einen sehr geeigneten Nährboden darbietet, da in ihr das Elektron nicht mehr eine Punktladung ist, sondern kontinuierlich den Raum durchflutet¹⁾, so daß die unangenehme Vorstellung des „rotierenden Massenpunktes“ vermieden wird. In der vorliegenden Mitteilung ist aber die Aufnahme dieses Gedankens noch nicht versucht.

In den *dritten Teil*, als „mathematischen Anhang“ sind eine größere Zahl uninteressanter Ausrechnungen verwiesen, hauptsächlich Quadraturen über Produkte von Eigenfunktionen, die im zweiten Teil benötigt werden. *Die Formeln des Anhangs sind mit (101), (102) usw. numeriert.*

I. Störungstheorie

§ 1. Eine einzige unabhängige Variable

Wir betrachten einen linearen homogenen Differentialausdruck zweiter Ordnung, den wir unbeschadet der Allgemeinheit in selbstadjungierter Form annehmen dürfen

$$(1) \quad L[y] = p y'' + p' y' - q y.$$

y ist die abhängige Funktion, p , p' und q sind stetige Funktionen der unabhängigen Variablen x , und es sei $p \geq 0$; ein Strich bedeutet die Ableitung nach x (es ist also p' die Ableitung von p , was die Bedingung für Selbstadjungiertheit ist).

Nun sei $\rho(x)$ eine weitere stetige Funktion von x , die nicht negativ wird und im allgemeinen auch nicht verschwindet. Wir betrachten das Sturm-Liouvillesche Eigenwertproblem²⁾:

$$(2) \quad L[y] + E \rho y = 0.$$

Es besteht erstens darin, alle *diejenigen* Werte der Konstante E („Eigenwerte“) aufzufinden, für welche die Gleichung (2) Lösungen $y(x)$ besitzt, die innerhalb eines gewissen Grundgebietes stetig sind, nicht identisch verschwinden und in den Randpunkten gewissen „Randbedingungen“ genügen; zweitens in der Auffindung dieser Lösungen („Eigenfunktionen“) selbst. In den Fällen, um die es sich in der Atommechanik handelt, sind

1) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 755. 1926.

2) Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 5, 1. S. 238 f.

Grundgebiet und Randbedingungen stets „natürliche“, ersteres reicht z. B. von 0 bis ∞ , wenn x den Betrag des Radiusvektors oder eine ihrer Natur nach positive parabolische Koordinate bedeutet, und die Randbedingungen sind in diesen Fällen: *Endlichbleiben*. Oder, wenn z. B. x ein Azimut bedeutet, so ist das Grundgebiet das Intervall 0 bis 2π und die Randbedingung: Wiederkehr des Anfangswertes von y und von y' am Ende des Intervalls („Periodizität“).

Nur im Falle der Periodizitätsbedingung treten auch bei einer unabhängigen Variablen *mehrfache* und zwar doppelte Eigenwerte auf; worunter man versteht, daß zu demselben Eigenwert *mehrere* (im besonderen zwei) linear unabhängige Eigenfunktionen gehören. Wir wollen diesen Fall einfachheitshalber jetzt ausschließen, da er sich an Hand der Entwicklungen des folgenden Paragraphen leicht nachtragen läßt. Ebenso werden wir, zur Erleichterung der Formeln, der bei unendlichem Grundgebiet bestehenden Möglichkeit, daß auch ein „Streckenspektrum“ (d. h. ein *Kontinuum* von Eigenwerten) vorliegen kann, in der Schreibweise nicht ausdrücklich Rechnung tragen.

Sei nun $y = u_i(x)$, $i = 1, 2, 3 \dots$, die Reihe der Sturm-Liouvilleschen Eigenfunktionen; dann bildet die Reihe der Funktionen $u_i(x)\sqrt{\rho(x)}$, $i = 1, 2, 3 \dots$, ein *vollständiges Orthogonalsystem* für das Grundgebiet; d. h. erstens, wenn $u_i(x)$ und $u_k(x)$ die zu den Eigenwerten E_i bzw. E_k gehörigen Eigenfunktionen sind, so ist

$$(3) \quad \int \rho(x) u_i(x) u_k(x) dx = 0 \quad \text{für } i \neq k$$

(Integrale ohne Grenzen beziehen sich in dieser ganzen Abhandlung stets auf das Grundgebiet.) Der Ausdruck „vollständig“ bedeutet: eine zunächst willkürliche stetige Funktion wird durch die bloße Forderung, daß sie auf *allen* Funktionen $u_i(x)\sqrt{\rho(x)}$, orthogonal sein soll, zu identischem Verschwinden verurteilt. (Kürzer: „es gibt keine weitere Orthogonalfunktion zu dem System.“) Die Eigenfunktionen $u_i(x)$ können und wollen wir bei allgemeinen Überlegungen stets als „normiert“ ansehen, d. h. wir denken den konstanten Faktor, der in jeder von ihnen, wegen der Homogenität von (2), noch willkürlich ist, so

bestimmt, daß das Integral (3) für $i = k$ den Wert Eins erhält. — Endlich erinnern wir noch daran, daß die Eigenwerte von (2) sicherlich alle *reell* sind.

Seien nun die Eigenwerte E_i und die Eigenfunktionen $u_i(x)$ von (2) *bekannt*. Wir richten fortan auf einen *bestimmten* Eigenwert, sagen wir E_k und die zugehörige Eigenfunktion $u_k(x)$ das spezielle Augenmerk und fragen uns: wie ändern sich dieselben, wenn wir an dem Problem weiter nichts ändern, als daß wir auf der linken Seite von (2) ein kleines „Störungsglied“ hinzufügen, dem wir vorerst die Form

$$(4) \quad -\lambda r(x)y$$

geben wollen? Dabei soll λ eine kleine Größe (Störungsparameter) sein, $r(x)$ eine beliebige stetige Funktion von x . Es handelt sich also einfach um eine leichte Abänderung des Koeffizienten q in dem Differentialausdruck (1). — Aus den in der Einleitung erwähnten Stetigkeitseigenschaften der Eigengrößen wissen wir nun, daß das abgeänderte Sturm-Liouvillesche Problem

$$(2') \quad L[y] - \lambda r y + E_k y = 0$$

jedenfalls für hinreichend kleines λ Eigengrößen in der unmittelbaren Nachbarschaft von E_k , u_k haben muß, die wir versuchsweise in der Form ansetzen

$$(5) \quad E_k^* = E_k + \lambda \varepsilon_k ; \quad u_k^* = u_k(x) + \lambda v_k(x).$$

Gehen wir mit diesem Ansatz in die Gleichung (2'), so ergibt sich mit Rücksicht darauf, daß u_k der Gleichung (2) genügt, unter konsequenter Vernachlässigung von λ^2 und nach Fortkürzen eines Faktors λ :

$$(6) \quad L[v_k] + E_k \rho v_k = (r - \varepsilon_k \rho) u_k.$$

Zur Bestimmung der Störung v_k der *Eigenfunktion* erhalten wir also, wie der Vergleich von (2) und (6) lehrt, eine *inhomogene* Gleichung, welche gerade zu *derjenigen* homogenen Gleichung gehört, der unsere ungestörte Eigenfunktion u_k genügt (denn in (6) steht ja an der Stelle von E der spezielle Eigenwert E_k). Auf der rechten Seite dieser inhomogenen Gleichung kommt, außer Bekanntem, noch die unbekannte Störung ε_k des *Eigenwertes* vor.

Dieses Vorkommen von ε_k dient gerade zur Berechnung dieser Größe, noch *vor* der Berechnung von v_k . Bekanntlich hat nämlich — und dies ist nun der *springende Punkt der ganzen Störungstheorie* — die inhomogene Gleichung, für einen *Eigenwert* der homogenen, überhaupt *nur dann* und immer dann eine Lösung, wenn ihre rechte Seite auf der zugehörigen Eigenfunktion (im Falle mehrfacher Eigenwerte: auf allen zugehörigen Eigenfunktionen) *orthogonal* ist.¹⁾ (In der physikalischen Interpretation als Saitenschwingung bedeutet dieser mathematische Satz: wenn die Kraft mit einer Eigenschwingung in Resonanz ist, muß sie in ganz besonderer Weise über die Saite verteilt sein, nämlich so, daß sie an der betreffenden Eigenschwingung keine Arbeit leistet; sonst wächst die Amplitude über alle Grenzen, ein stationärer Zustand ist unmöglich.)

Die rechte Seite von (6) muß also auf u_k orthogonal sein, d. h. es muß

$$(7) \quad \int (r - \varepsilon_k \varrho) u_k^2 dx = 0$$

oder

$$(7') \quad \varepsilon_k = \frac{\int r u_k^2 dx}{\int \varrho u_k^2 dx}$$

oder, wenn wir die u_k bereits normiert denken, noch einfacher:

$$(7'') \quad \varepsilon_k = \int r u_k^2 dx.$$

Diese einfache Formel drückt die Eigenwertstörung (erster Ordnung) durch die Störungsfunktion $r(x)$ und durch die ungestörte Eigenfunktion $u_k(x)$ aus. Wenn man bedenkt, daß bei unseren Problemen der Eigenwert die mechanische Energie bedeutet, oder doch zu ihr in Parallele tritt, und daß die Eigenfunktion u_k in Parallele tritt zu der „Bewegung mit der Energie E_k “ so erkennt man in (7'') die vollständige Parallele des wohlbekannten Satzes aus der Störungstheorie der klassischen Mechanik: die Energiestörung ist in erster Näherung gleich der Störungsfunktion, gemittelt über die ungestörte Bewegung. — Etwas rein Äußerliches betrifft folgende Bemerkung: es ist in der Regel sinngemäß oder mindestens ästhetisch,

1) Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 10, 2. S. 277.

in *allen* über das Grundgebiet erstreckten Integralen den Faktor $\varrho(x)$ im Integranden explizite hervortreten zu lassen. Will man das auch im Integral (7') tun, so hat man als Störungsfunktion nicht $r(x)$ sondern $r(x)/\varrho(x)$ anzusprechen und den Ansatz (4) dementsprechend umzuschreiben. Wir bleiben aber, da es ganz belanglos ist, bei der einmal gewählten Bezeichnung.

Wir haben noch $v_k(x)$, die Störung der *Eigenfunktion*, aus (6) zu bestimmen. Die inhomogene Gleichung (6) löst man¹⁾, indem man für v_k eine Reihe nach *Eigenfunktionen* ansetzt

$$(8) \quad v_k(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{ki} u_i(x)$$

und die durch $\varrho(x)$ dividierte rechte Seite gleichfalls in eine Reihe nach den *Eigenfunktionen* entwickelt

$$(9) \quad \left(\frac{r(x)}{\varrho(x)} - \varepsilon_k \right) u_k(x) = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ki} u_i(x),$$

wobei

$$(10) \quad \begin{cases} c_{ki} = \int (r - \varepsilon_k \varrho) u_k u_i dx \\ \quad = \int r u_k u_i dx & \text{für } i \neq k \\ \quad = 0 & \text{für } i = k, \end{cases}$$

letzteres wegen (7). Geht man mit (8) und (9) in (6) ein, so kommt:

$$(11) \quad \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{ki} (L[u_i] + E_k \varrho u_i) = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ki} \varrho u_i.$$

Da nun u_i der Gleichung (2) mit $E = E_i$ genügt, kommt:

$$(12) \quad \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{ki} \varrho (E_k - E_i) u_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ki} \varrho u_i.$$

Durch Gleichsetzen der Koeffizienten rechts und links sind alle γ_{ki} bestimmt, außer γ_{kk} . Es ist

$$(13) \quad \gamma_{ki} = \frac{c_{ki}}{E_k - E_i} = \frac{\int r u_k u_i dx}{E_k - E_i} \quad \text{für } i \neq k,$$

1) Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 5, 1. S. 240 u. § 10. S. 279.

während γ_{kk} begreiflicherweise vollkommen unbestimmt bleibt. Diese Unbestimmtheit entspricht dem Umstand, daß uns auch für die gestörte Eigenfunktion noch die Normierungsforderung freisteht. Trägt man (8) in (5) ein und verlangt für $u_k^*(x)$ dieselbe Normierung wie für $u_k(x)$, (wobei Größen von der Ordnung λ^2 grundsätzlich zu vernachlässigen sind), so erkennt man unmittelbar $\gamma_{kk} = 0$. Mit (13) erhält man nun für die *gestörte Eigenfunktion*

$$(14) \quad u_k^*(x) = u_k(x) + \lambda \sum_{i=1}^{\infty} ' u_i(x) \frac{\int r u_k u_i dx}{E_k - E_i} .$$

(Der Apostroph am Summenzeichen bedeutet, daß das Glied $i = k$ fortzubleiben hat.) Und der zugehörige gestörte Eigenwert ist nach dem früheren

$$(15) \quad E_k^* = E_k + \lambda \int r u_k^2 dx .$$

Durch Einsetzen in (2') kann man sich überzeugen, daß (14) und (15) dem Eigenwertproblem in der beabsichtigten Näherung wirklich genügen. Diese Verifikation ist notwendig, da die in (5) vorausgesetzte Entwicklung nach *ganzen* Potenzen des Störungsparameters keine notwendige Folge der Stetigkeit ist.

Das hier für den einfachsten Fall ziemlich ausführlich auseinandergesetzte Verfahren ist nach vielen Richtungen verallgemeinerungsfähig. Erstens kann man natürlich in ganz ähnlicher Weise nun auch die Störung zweiter, dann dritter usw. Ordnung in λ berücksichtigen, wobei stets zuerst der nächstgenauere Eigenwert, sodann die nächstgenauere Eigenfunktion ermittelt wird. Unter Umständen wird es dabei geboten sein — ganz wie in der mechanischen Störungstheorie — schon die Störungsfunktion selbst als eine Potenzreihe in λ aufzufassen, deren Glieder bei den einzelnen Etappen erst nach und nach ins Spiel treten. Diese Fragen werden von Hrn. E. Fues in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit im Zusammenhang mit der Anwendung auf die Theorie der *Bandenspektren* eingehend besprochen.

Zweitens kann man in ganz derselben Weise, wie wir oben eine Störung des Gliedes $-qy$ im Differentialoperator (1) betrachtet haben, nun auch eine Störung des Gliedes mit y' ins Auge fassen. Der Fall ist wichtig, denn auf eine Störung

dieser Art — freilich an einer Gleichung mit mehreren unabhängigen Variablen — führt ohne Zweifel der Zeemaneffekt. Dabei verliert die Gleichung durch die Störung ihre selbstadjungierte Form, was im Falle einer einzigen Variablen nicht sehr wesentlich ist. Bei einer partiellen Differentialgleichung aber kann dieser Verlust zur Folge haben, daß bei reellem Störungsglied die gestörten Eigenwerte nicht mehr reell sind; und natürlich auch umgekehrt: daß ein imaginäres Störungsglied eine reelle, physikalisch sinnvolle Störung zur Folge hat.

Man kann auch noch weiter gehen und eine Störung des Gliedes mit y'' betrachten. Ja, es hindert nichts, schließlich ganz allgemein einen beliebigen „unendlich kleinen“ linearen¹⁾ und homogenen Differentialoperator, auch von höherer als der zweiten Ordnung, als Störungsglied hinzuzufügen und die Störungen in ganz derselben Weise zu berechnen wie oben. Dabei würde man jedoch mit Vorteil davon Gebrauch zu machen haben, daß sich die zweiten und höheren Derivierten der Eigenfunktionen nach der Differentialgleichung selbst durch die nullte und erste ausdrücken lassen, so daß sich dieser allgemeine Fall in gewissem Sinn auf die beiden zuerst betrachteten Spezialfälle — Störung der Glieder mit y und mit y' — zurückführen läßt.

Endlich liegt es auf der Hand, daß auch die Übertragung auf Gleichungen von höherer als der zweiten Ordnung möglich ist.

Zweifellos die wichtigste Verallgemeinerung ist aber diejenige auf mehrere unabhängige Variable, d. h. auf partielle Differentialgleichungen. Denn dieses Problem liegt ja von Haus aus im allgemeinen vor; und nur in Ausnahmefällen wird es möglich sein, auch die gestörte partielle Differentialgleichung durch Einführung passender Variablen in einzelne Differentialgleichungen mit nur je einer Variablen zu zerfallen.

§ 2. Mehrere unabhängige Variable (partielle Differentialgleichung)

Wir wollen auch die mehreren unabhängigen Veränderlichen in den Formeln symbolisch durch das *eine* Zeichen x

1) Selbst die Beschränkung „linear“ dürfte nicht unbedingt nötig sein.

andeuten und kurz $\int dx$ (statt $\int \dots \int dx_1 dx_2 \dots$) für ein über das mehrfach ausgedehnte *Grundgebiet* erstrecktes Integral schreiben. Die Schreibweise ist von der Theorie der Integralgleichungen her bekannt und bietet hier wie dort den Vorteil, daß nicht die vermehrte Zahl der Variablen an und für sich, sondern nur *wesentlich* neue Vorkommnisse, die damit verbunden sein *können*, die Formelbilder abändern.

Es soll nun also $L[y]$ einen selbstadjungierten *partiellen* linearen Differentialausdruck zweiter Ordnung bedeuten, dessen explizite Form wir gar nicht anzuschreiben brauchen; ferner sei $\rho(x)$ wieder eine im allgemeinen nicht verschwindende positive Funktion der unabhängigen Variablen (Plural). Die Voraussetzung „selbstadjungiert“ ist *jetzt* nicht mehr belanglos, weil sie sich jetzt im allgemeinen nicht mehr, wie bei *einer* Variablen, durch Multiplikation mit einer passend gewählten $f(x)$ herbeiführen läßt. Speziell bei den Differentialausdrücken der Wellenmechanik ist das aber der Fall, weil sie aus einem Variationsprinzip entspringen.

Nach diesen Feststellungen bzw. Verabredungen können wir die Gleichung (2) von § 1

$$(2) \quad L[y] + E \rho y = 0$$

als die Formulierung des Sturm-Liouvilleschen Eigenwertproblems auch im Falle mehrerer Variabler ansehen. Alles dort über die Eigenwerte und Eigenfunktionen, ihre Orthogonalität, Normierung usw. Gesagte und ebenso *die ganze dort entwickelte Störungstheorie*, kurz der ganze § 1, bleibt bei der getroffenen Verabredung über die abkürzende Bezeichnungsweise *unverändert aufrecht*, wenn alle Eigenwerte *einfach* sind. Und nur das *eine* bleibt *nicht* aufrecht: daß sie einfach sein *müssen*.

Gleichwohl ist, vom rein mathematischen Standpunkt, Einfachheit der Eigenwerte auch bei mehreren Variablen als der *allgemeine* Fall anzusehen, Mehrfachheit als ein spezielles Vorkommnis, das freilich in den *Anwendungen* wegen des besonders einfachen und symmetrischen Baues der auftretenden Differentialausdrücke $L[y]$ (und der „Randbedingungen“) die *Regel* bildet. Mehrfachheit der Eigenwerte entspricht der *Ent-*

artung in der Theorie der bedingt periodischen Systeme und ist daher für die Quantentheorie von ganz besonderem Interesse.

Ein Eigenwert E_k heißt α -fach, wenn die Gleichung (2) für $E = E_k$ nicht nur *eine* sondern genau α linear unabhängige Lösungen besitzt, die den Randbedingungen genügen. Wir wollen sie mit

$$(16) \quad u_{k1}, u_{k2}, \dots, u_{k\alpha}$$

bezeichnen. Dann gilt, daß jede dieser α Eigenfunktionen jedenfalls zu jeder *anderen* Eigenfunktion, die zu einem *anderen* Eigenwert gehört, *orthogonal* ist (unter Zuziehung des Faktors $\rho(x)$, vgl. (3)). Dagegen besitzen die α Funktionen (16) *untereinander* diese Orthogonalitätseigenschaft im allgemeinen *noch nicht*, wenn von ihnen nichts weiter vorausgesetzt wird, als daß sie α linear unabhängige Eigenfunktionen zum Eigenwert E_k sind. Denn dann kann man mit gleichem Recht an ihre Stelle setzen: beliebige α linear unabhängige lineare (mit konstanten Koeffizienten) Aggregate ihrer selbst. Anders ausgedrückt: die Funktionenreihe (16) ist zunächst noch bis auf eine lineare (mit konstanten Koeffizienten) Transformation von nichtverschwindender Determinante *unbestimmt* und eine solche Transformation *zerstört* im allgemeinen die gegenseitige Orthogonalität.

Durch eine solche Transformation läßt sich aber die gegenseitige Orthogonalität auch stets *herbeiführen* und zwar noch auf unendlich viele Arten; wieweil letzteres daraus hervorgeht, daß ja eine *orthogonale* Transformation die gegenseitige Orthogonalität *nicht* zerstört. Man pflegt es nun einfach mit zur *Normierung* zu rechnen, daß die Orthogonalität bereits für *alle* Eigenfunktionen herbeigeführt ist, auch für diejenigen, die zu *demselben* Eigenwert gehören. Wir wollen unsere u_{ki} bereits auch in dieser Weise *normiert* annehmen, und zwar natürlich für *jeden* Eigenwert. Dann gilt also

$$(17) \quad \begin{cases} \int \rho(x) u_{ki}(x) u_{k'i'}(x) dx = 0 & \text{wenn } (k, i) \neq (k', i') \\ = 1 & \text{wenn sowohl } k' = k \text{ als auch } i' = i. \end{cases}$$

Jede der endlichen Reihen von Eigenfunktionen u_{ki} , die man für *konstantes* k und *variierendes* i erhält, ist dann nur noch bis auf eine *orthogonale* Transformation unbestimmt.

Wir wollen nun die Ereignisse, die beim Hinzufügen eines Störungsgliedes zu der Differentialgleichung (2) eintreten, zunächst mit Worten, ohne Formeln, besprechen. Die Hinzufügung des Störungsgliedes wird die oben erwähnte Symmetrie der Differentialgleichung, der die Mehrfachheit der (oder gewisser) Eigenwerte zu verdanken ist, im allgemeinen beseitigen. Da jedoch die Eigenwerte und Eigenfunktionen *stetig* von den Koeffizienten der Differentialgleichung abhängen, wird bei kleiner Störung an die Stelle des α -fachen Eigenwertes E_k eine Gruppe von α Stück nahe beieinander und bei E_k liegenden Eigenwerten treten. Der α -fache Eigenwert wird *aufgespalten*. Natürlich kann es, wenn die Störung die Symmetrie nicht völlig aufhebt, vorkommen, daß die Aufspaltung nicht vollständig ist, sondern bloß mehrere, zum Teil immer noch mehrfache Eigenwerte von, in summa, gleicher Vielfachheit an die Stelle von E_k treten („*teilweise* Aufhebung der Entartung“).

Was nun die gestörten *Eigenfunktionen* anbetrifft, so müssen diejenigen α Stück, die zu den α aus E_k entspringenden Eigenwerten gehören, selbstverständlich gleichfalls, wegen der Stetigkeit, den zu E_k gehörigen ungestörten Eigenfunktionen u_{ki} ; $i = 1, 2, 3 \dots \alpha$ unendlich nahe liegen. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß die letztgenannte Funktionenreihe, wie wir oben festgestellt haben, nur *bis auf eine willkürliche orthogonale Transformation* festgelegt ist. Einer der unendlich vielen Bestimmungen, deren die Eigenfunktionenreihe u_{ki} ; $i = 1, 2, 3 \dots \alpha$ fähig ist, wird die Reihe der gestörten Funktionen unendlich nahe liegen; und zwar, wenn der Eigenwert E_k völlig aufspaltet, *einer ganz bestimmten!* Denn zu den einzelnen einfachen Eigenwerten, in die er zerfällt, gehören ja dann völlig eindeutig bestimmte Eigenfunktionen.

Diese durch die Art der Störung eindeutig festgelegte spezielle Bestimmung der *ungestörten* Eigenfunktionen, die sinngemäß als die „nullte Näherung“ für die *gestörten* Eigenfunktionen zu bezeichnen ist, wird natürlich im allgemeinen *nicht* mit derjenigen Bestimmung der ungestörten Eigenfunktionen zusammenfallen, die gerade zufällig von Haus aus vorliegt. Jede zu einem bestimmten α -fachen Eigenwert E_k gehörige Gruppe der letzteren wird vielmehr zuerst einer durch die Art der Störung bestimmten orthogonalen Substitution

unterworfen werden müssen, bevor sie als Ausgangspunkt, als „nullte Näherung“, für die genauere Bestimmung der gestörten Eigenfunktionen dienen kann. Die Bestimmung dieser orthogonalen Substitutionen — je eine für jeden mehrfachen Eigenwert — ist das einzige wesentlich neue Moment, das durch die vermehrte Variablenzahl bzw. durch das Auftreten mehrfacher Eigenwerte neu hinzukommt. Die Bestimmung dieser Substitutionen bildet das genaue Gegenstück zu der Auffindung eines angenäherten Separationssystems für die gestörte Bewegung in der Theorie der bedingt periodischen Systeme. Wie wir sogleich sehen werden, läßt sich die Bestimmung der Substitutionen stets in prinzipiell einfacher Weise leisten, sie erfordert für jeden α -fachen Eigenwert lediglich die Hauptachsentransformation einer quadratischen Form von α (also endlich vielen!) Veränderlichen.

Ist die Substitution einmal vollzogen, dann verläuft die Berechnung der Näherungen *erster* Ordnung fast wörtlich genau so wie im § 1. Der einzige Unterschied ist, daß dem Apostrophen beim Summenzeichen in der Gleichung (14) die Bedeutung gegeben werden muß: es sollen bei der Summation *alle* zum Eigenwert E_k gehörigen Eigenfunktionen, d. h. also *alle* diejenigen Glieder, deren Nenner verschwinden würde, fortbleiben. Dabei ist es, beiläufig bemerkt, für die Näherungen *erster* Ordnung noch gar nicht einmal nötig, die mehrerwähnten orthogonalen Substitutionen schon für *alle* mehrfachen Eigenwerte vollzogen zu haben, sondern es genügt: für denjenigen Eigenwert E_k , für dessen Aufspaltung man sich gerade interessiert. Für die Näherungen höherer Ordnung braucht man sie dann freilich alle. Im übrigen aber verlaufen auch diese höheren Näherungen genau so wie bei, von Haus aus, einfachen Eigenwerten.

Selbstverständlich kann es vorkommen, wie schon oben erwähnt wurde, daß der Eigenwert E_k entweder überhaupt, oder doch bei den anfänglichen Näherungsstufen noch nicht vollkommen aufspaltet, sondern noch Mehrfachheiten („Entartungen“) bestehen bleiben. Das kommt so zum Ausdruck, daß den mehrerwähnten Substitutionen noch eine gewisse Unbestimmtheit anhaftet, die entweder dauernd bestehen bleibt oder bei den späteren Näherungen schrittweise behoben wird.

Gehen wir nun daran, das Gesagte formelmäßig darzustellen. Wir betrachten wie früher die durch (4), § 1, bewirkte Störung

$$(4) \quad -\lambda r(x)y$$

d. h. wir denken das zu (2) gehörige Eigenwertproblem *gelöst* und betrachten das genau entsprechende Eigenwertproblem von (2')

$$(2') \quad L[y] - \lambda r y + E_0 y = 0.$$

Wieder richten wir auf einen bestimmten Eigenwert E_k das Augenmerk, es sei (16) ein zu ihm gehöriges System von Eigenfunktionen, die wir im oben erläuterten Sinn als normiert und zueinander orthogonal annehmen, aber *noch nicht* im oben erläuterten Sinn der speziellen Störung angepaßt, denn die Substitution, die *dazu* führt, aufzufinden, ist ja gerade unsere Hauptaufgabe! An Stelle von (5), § 1, müssen wir jetzt für die gestörten Größen folgenden Ansatz machen

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{k_i}^* = E_k + \lambda \varepsilon_i; \quad u_{k_i}^*(x) = \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{i_i} u_{k_i}(x) + \lambda v_i(x) \\ (l = 1, 2, 3 \dots \alpha) \end{array} \right.$$

worin die $v_i(x)$ zu bestimmende Funktionen, die ε_i und die κ_{i_i} zu bestimmende Konstantensysteme sind, die wir vorerst keiner Einschränkung unterwerfen, wenn wir auch voraus wissen, daß das Koeffizientensystem κ_{i_i} eine orthogonale Substitution bilden muß.¹⁾ Den genannten drei Größensorten wäre je noch der Index k anzuheften, um anzuzeigen, daß die ganze Überlegung sich gerade auf den k -ten Eigenwert des ungestörten Problems bezieht. Wir verzichten darauf, dies zum Ausdruck zu bringen, um die unübersichtliche Häufung von Indizes zu vermeiden. Der Index k bleibt bei allen folgenden Überlegungen, bis auf Widerruf, *fest*.

Wählen wir nun *eine* der gestörten Eigenfunktionen und Eigenwerte aus, indem wir dem Index l in (18) einen bestimmten Wert erteilen, gehen wir dann mit dem Ansatz (18)

1) Daß das gestörte Funktionensystem $u_{k_i}^*(x)$ orthogonal sein muß, wenn die Störung die Entartung völlig aufhebt, und orthogonal angenommen werden kann, auch wenn das nicht der Fall ist, folgt aus der allgemeinen Theorie.

in die Differentialgleichung (2') ein und ordnen wir nach Potenzen von λ . Dann fallen, genau wie früher in § 1, die von λ unabhängigen Glieder aus dem Grunde fort, weil die ungestörten Eigengrößen nach Voraussetzung der Gleichung (2) genügen. Es bleiben also nur die Glieder mit der *ersten* Potenz von λ , da wir die zweite konsequent fortstreichen dürfen. Nach Fortlassen des Faktors λ erhält man

$$(19) \quad L[v_i] + E_k \rho v_i = \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} (r - \varepsilon_i \rho) u_{ki}$$

Wir erhalten also zur Bestimmung der *Eigenfunktionsstörung* v_i wieder eine *inhomogene* Gleichung, zu der als homogene Gleichung wieder die Gleichung (2) mit dem speziellen Wert $E = E_k$ gehört, also diejenige homogene Gleichung der sämtliche u_{ki} ; $i = 1, 2 \dots \alpha$ genügen. Die Form der linken Seite der Gleichung (19) ist vom Index l unabhängig.

Auf der rechten Seite kommen die zu bestimmenden Konstanten ε_i und κ_{li} vor, und dieses Vorkommen dient zu ihrer Berechnung, noch *vor* der Berechnung von v_i . Denn damit Gleichung (19) überhaupt eine Lösung habe, ist nötig und hinreichend, daß ihre rechte Seite auf *allen* zu E_k gehörigen Eigenfunktionen der homogenen Gleichung (2) senkrecht stehe. Es muß also

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int (r - \varepsilon_i \rho) u_{ki} u_{km} dx = 0 \\ (m = 1, 2, 3 \dots \alpha) \end{array} \right.$$

d. h. wegen der Normierung (17)

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \kappa_{lm} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int r u_{ki} u_{km} dx \\ (m = 1, 2, 3 \dots \alpha). \end{array} \right.$$

Schreiben wir abkürzend für die durch Quadraturen berechenbare *symmetrische* Konstantenmatrix

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int r u_{ki} u_{km} dx = \varepsilon_{im} \\ (i, m = 1, 2, 3 \dots \alpha), \end{array} \right.$$

so erkennen wir in

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \kappa_{lm} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \varepsilon_{im} \\ (m = 1, 2, 3 \dots \alpha) \end{array} \right.$$

ein System von α linearen homogenen Gleichungen zur Berechnung der α -Konstanten $\kappa_{i,m}$; $m = 1, 2 \dots \alpha$, wobei allerdings in den Koeffizienten noch die Eigenwertstörung ε_l vorkommt, die selbst unbekannt ist. Allein dieses Vorkommen dient gerade zur Berechnung von ε_l noch vor derjenigen der $\kappa_{i,m}$. Denn bekanntlich hat das lineare homogene Gleichungssystem (21') nur dann und immer dann Lösungen, wenn seine Determinante verschwindet. Das liefert folgende algebraische Gleichung α -ten Grades für ε_l :

$$(23) \quad \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon_l & \varepsilon_{12} & \dots & \varepsilon_{1\alpha} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} - \varepsilon_l & \dots & \varepsilon_{2\alpha} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{\alpha 1} & \varepsilon_{\alpha 2} & \dots & \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon_l \end{vmatrix} = 0.$$

Man erkennt, daß das Problem völlig identisch ist mit dem der Transformation der quadratischen Form in α Variablen, mit den Koeffizienten $\varepsilon_{m,i}$, auf ihre Hauptachsen. Die „Säkulargleichung“ (23) liefert α , im allgemeinen Fall verschiedene und, wegen der Symmetrie der $\varepsilon_{m,i}$, stets reelle Wurzeln für ε_l , die „reziproken Quadrate der Hauptachsen“. Wir erhalten so alle α Eigenwertstörungen ($l = 1, 2 \dots \alpha$) gleichzeitig und würden das Aufspalten eines α -fachen Eigenwertes in genau α Stück, im allgemeinen Fall verschiedene, einfache Eigenwerte erschlossen haben, auch wenn wir es nicht, als ziemlich selbstverständlich, von vornherein vorausgesetzt hätten. Zu jedem dieser ε_l -Werte liefern die Gleichungen (21') dann ein System von Größen $\kappa_{i,i}$; $i = 1, 2 \dots \alpha$, und zwar bekanntlich (von einem konstanten gemeinsamen Faktor abgesehen) nur eines, wofern alle ε_l wirklich verschieden sind. Ferner ist bekannt, daß das ganze System der α^2 Größen $\kappa_{i,i}$ ein orthogonales Koeffizientensystem bildet, da es für das Hauptachsenproblem die Richtungen der neuen Koordinatenachsen bezüglich der alten in der gewöhnlichen Weise festlegt. Die eben erwähnten unbestimmten Faktoren können und wollen wir dazu verwenden, um die $\kappa_{i,i}$ vollkommen als „Richtungskosinusse“ zu normieren, wodurch, wie man sich leicht überzeugt, die gestörten Eigenfunktionen $u_{k,i}^*(x)$ nach (18) zunächst einmal „in nullter Näherung“ (d. h. abgesehen von den λ -Gliedern) wieder normiert ausfallen.

Hat die Gleichung (23) mehrfache Wurzeln, so liegt der früher erwähnte Fall vor, daß die Störung die Entartung noch nicht völlig aufhebt. Es hat dann auch die gestörte Gleichung noch mehrfache Eigenwerte und die Bestimmung der Konstanten α_{ii} wird teilweise willkürlich. Das hat keine anderen Konsequenzen, als daß man sich auch *nach* der Störung, wie *immer* bei Mehrfachheit der Eigenwerte, mit einem noch in mancher Hinsicht willkürlichen System von Eigenfunktionen zufrieden geben muß und kann.

Mit der Hauptachsentransformation ist die Hauptaufgabe geleistet und man wird auch für die quantentheoretische Anwendung sehr oft mit der Bestimmung der Eigenwerte in erster und der Eigenfunktionen in nullter Näherung das Auslangen finden. Die Ausrechnung der Konstanten α_{ii} und ε_i läßt sich natürlich nicht allgemein abgeben, da sie ja von der Lösung einer algebraischen Gleichung α -ten Grades abhängt. Für den schlimmsten Fall gibt es Methoden, um die Ausrechnung mit beliebiger Näherung in rationaler Weise zu leisten.¹⁾ Wir dürfen also jetzt diese Konstanten als bekannt ansehen und wollen noch der Vollständigkeit halber die Berechnung der Eigenfunktionen in *erster* Näherung angeben. Sie verläuft übrigens genau wie im § 1.

Wir haben die Gleichung (19) zu lösen und setzen dazu v_i als eine Reihe nach *sämtlichen* Eigenfunktionen von (2) an

$$(24) \quad v_i(x) = \sum_{(k', i')} \gamma_{l, k' i'} u_{k' i'}(x).$$

Die Summation ist zu erstrecken nach k' von 0 bis ∞ , und für jedes feste k' nach i' über die endliche Zahl von Eigenfunktionen, die zu $E_{k'}$ gehören. (Jetzt treten also zum ersten Male auch die Eigenfunktionen ins Spiel, die *nicht* zu dem hervorgehobenen α -fachen Eigenwert E_k gehören.) — Zweitens entwickeln wir die durch $\varrho(x)$ dividierte rechte Seite von (19) in eine Reihe nach den sämtlichen Eigenfunktionen:

$$(25) \quad \sum_{i=1}^{\alpha} \alpha_{ii} \left(\frac{r}{\varrho} - \varepsilon_i \right) u_{ki} = \sum_{(k' i')} c_{l, k' i'} u_{k' i'},$$

1) Courant-Hilbert, Kap. I, § 3, S. 14.

wobei

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{l, k' i'} &= \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int (r - \varepsilon_i \rho) u_{ki} u_{k' i'} dx \\ &= \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int r u_{ki} u_{k' i'} dx && \text{für } k' \neq k \\ &= 0 && \text{für } k' = k \end{aligned} \right.$$

(die beiden letzten Gleichsetzungen folgen aus (17) bzw. (20)).
Geht man mit (24) und (25) in (19) ein, so kommt

$$(27) \quad \sum_{(k' i')} \gamma_{l, k' i'} (L[u_{k' i'}] + E_k \rho u_{k' i'}) = \sum_{(k' i')} c_{l, k' i'} \rho u_{k' i'}.$$

Da nun $u_{k' i'}$ der Gleichung (2) mit $E = E_{k'}$ genügt, kommt:

$$(28) \quad \sum_{(k' i')} \gamma_{l, k' i'} \rho (E_k - E_{k'}) u_{k' i'} = \sum_{(k' i')} c_{l, k' i'} \rho u_{k' i'}.$$

Durch Gleichsetzen der Koeffizienten rechts und links sind alle $\gamma_{l, k' i'}$ bestimmt, mit Ausnahme derjenigen, für welche $k' = k$. Es ist

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} \gamma_{l, k' i'} &= \frac{c_{l, k' i'}}{E_k - E_{k'}} = \frac{1}{E_k - E_{k'}} \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int r u_{ki} u_{k' i'} dx \\ &\text{(für } k' \neq k), \end{aligned} \right.$$

während diejenigen γ , für welche $k' = k$ ist, natürlich durch die Gleichung (19) nicht festgelegt werden. Es entspricht dies wieder dem Umstand, daß wir die gestörten Eigenfunktionen u_{ki}^* , Ansatz (18), vorläufig erst in nullter Näherung (durch Normierung der κ_{li}) normiert haben, und man erkennt wieder leicht, daß man die in Rede stehenden γ -Größen sämtlich Null zu setzen hat, um die Normierung der u_{ki}^* auch in erster Näherung herbeizuführen. — Durch Eintragen von (29) in (24) und dann von (24) in (18) erhält man schließlich für die *gestörten Eigenfunktionen in erster Näherung*

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} u_{ki}^*(x) &= \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \left(u_{ki}(x) + \lambda \sum_{(k' i')} \frac{u_{k' i'}(x)}{E_k - E_{k'}} \int r u_{ki} u_{k' i'} dx \right) \\ &\quad (l = 1, 2 \dots \alpha). \end{aligned} \right.$$

Der Apostroph am zweiten Summenzeichen zeigt an, daß *alle* Glieder mit $k' = k$ fortzubleiben haben. Bei Anwendung der Formel für ein beliebiges k ist zu beachten, daß sowohl die κ_{li}

als auch, selbstverständlich, die Vielfachheit α des Eigenwertes E_k , den wir speziell ins Auge gefaßt hatten, noch vom Index k abhängen, was in der Bezeichnung nicht zum Ausdruck kommt. Die x_{ki} sind, um das hier zu wiederholen, als ein auf die Quadratsumme Eins normiertes Lösungssystem aus den Gleichungen (21') zu berechnen, deren Koeffizienten durch (22) gegeben sind, während für die Größe ϵ_i in (21') eine der Wurzeln von (23) zu nehmen ist. Diese Wurzel gibt dann den zugehörigen gestörten Eigenwert nach

$$(31) \quad E_{ki}^* = E_k + \lambda \epsilon_i.$$

Die Formeln (30) und (31) sind die Verallgemeinerung der Formel (14) und (15) von § 1.

Es braucht kaum gesagt zu werden, daß die am Ende von § 1 erwähnten Erweiterungen und Verallgemeinerungen natürlich hier wieder Platz greifen können. Es verlohnt aber wohl kaum, die Entwicklungen allgemein durchzuführen. Man kommt im speziellen Fall am besten ans Ziel, wenn man keine fertigen Formeln benützt, sondern direkt nach den einfachen Grundsätzen vorgeht, die wir im Vorstehenden, vielleicht schon allzu ausführlich, auseinandergesetzt haben. — Nur des, schon am Ende von § 1 erwähnten Vorkommnisses möge noch kurz gedacht werden, daß die Gleichung (2) eventuell ihren selbstadjungierten Charakter einbüßt, und zwar bei mehreren Variablen eventuell unwiederbringlich einbüßt, wenn die Störungsglieder auch Derivierte der unbekanntten Funktion enthalten. Nach allgemeinen Sätzen brauchen die Eigenwerte der gestörten Gleichung dann nicht mehr reell zu sein. Wir können das jetzt näher erläutern. Man erkennt nämlich beim Durchgehen der Entwicklungen dieses Paragraphen unschwer, daß, wenn die Störungsglieder Derivierte enthalten, die Elemente der Determinante (23) *nicht mehr symmetrisch* sind. Es ist bekannt, daß in diesem Falle die Wurzeln der Gleichung (23) nicht mehr reell zu sein brauchen.

Daß man, um über die erste bzw. nullte Näherung der Eigenwerte bzw. Eigenfunktionen hinauszukommen, die Reihenentwicklungen gewisser Funktionen nach den Eigenfunktionen benötigt, kann recht unbequem werden und die Rechnung mindestens bedeutend verkomplizieren in den Fällen, wo neben

dem Punktspektrum auch ein Streckenspektrum vorliegt und das Punktspektrum eine Häufungsstelle im Endlichen aufweist. Das ist nun gerade bei den in der Quantentheorie auftretenden Problemen der Fall. Glücklicherweise ist es manchmal — vielleicht immer — möglich, sich für die Zwecke der Störungstheorie von dem, überhaupt recht lästigen, Streckenspektrum zu befreien und die Störungstheorie an einer Gleichung durchzuführen, die *kein* Streckenspektrum besitzt und deren Eigenwerte sich *nicht* im Endlichen häufen, sondern mit wachsendem Index über alle Grenzen wachsen. Wir werden im nächsten Paragraphen ein Beispiel kennen lernen. Selbstverständlich bietet sich diese Erleichterung nur dann dar, wenn man sich nicht gerade für einen Eigenwert des Streckenspektrums selbst interessiert.

II. Anwendung auf den Starkeffekt

§ 3. Berechnung der Frequenzen nach der Methode, die der Epsteinschen entspricht

Indem wir der Wellengleichung des Keplerproblems, Gleichung (5), S. 362, Bd. 79 dieser Annalen, eine potentielle Energie $+ e F z$ hinzufügen, wie es der Einwirkung eines elektrischen Feldes in der positiven z -Richtung von der Stärke F auf ein negatives Elektron vom Ladungsbetrag e entspricht, erhalten wir folgende Wellengleichung für den Starkeffekt des Wasserstoffatoms

$$(32) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} - e F z \right) \psi = 0$$

welche die Grundlage des restlichen Teiles dieser Abhandlung bildet. Im § 5 werden wir auf diese partielle Differentialgleichung direkt die allgemeine Störungstheorie von § 2 anwenden. Jetzt hingegen erleichtern wir uns die Aufgabe, indem wir räumliche Parabelkoordinaten $\lambda_1, \lambda_2, \varphi$ einführen durch folgende Gleichungen

$$(33) \quad \begin{cases} x = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2} \cos \varphi \\ y = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2} \sin \varphi \\ z = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2). \end{cases}$$

λ_1 und λ_2 laufen je von 0 bis ∞ , als Koordinatenflächen gehören dazu die beiden Scharen konfokaler Rotationsparaboloide mit dem Ursprung als Brennpunkt und der positiven (λ_2) bzw. negativen (λ_1) z -Achse als Achse. φ läuft von 0 bis 2π , als Koordinatenflächen gehört dazu die Schar der von der z -Achse begrenzten Halbebenen. Die Koordinatenzuordnung ist *eindeutig*. Für die Funktionaldeterminante erhält man

$$(34) \quad \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\lambda_1, \lambda_2, \varphi)} = \frac{1}{4}(\lambda_1 + \lambda_2).$$

Das *Raumelement* ist also

$$(35) \quad dx dy dz = \frac{1}{4}(\lambda_1 + \lambda_2) d\lambda_1 d\lambda_2 d\varphi.$$

Wir notieren noch als Folge von (33)

$$(36) \quad x^2 + y^2 = \lambda_1 \lambda_2; \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2).$$

Die Ausrechnung von (32) in den gewählten Koordinaten ergibt, wenn wir (zur Herstellung der selbstadjungierten Gestalt gleich mit (34) multiplizieren¹⁾:

$$(32') \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left(\lambda_1 \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_1} \right) + \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \left(\lambda_2 \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_2} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \\ + \frac{2\pi^2 m}{\hbar^2} [E(\lambda_1 + \lambda_2) + 2e^2 - \frac{1}{2} e F(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)] \psi = 0. \end{array} \right.$$

Hier kann man nun wieder — das ist ja das Um und Auf aller „Methoden“ zur Lösung linearer partieller Differentialgleichungen — die Funktion ψ als Produkt dreier eingriffiger Funktionen ansetzen

$$(37) \quad \psi = A_1 A_2 \Phi,$$

die nur je von *einer* Koordinate abhängen. Man erhält für sie die gewöhnlichen Differentialgleichungen

1) Rechnerisch am einfachsten gewinnt man (32'), sowie überhaupt die Wellengleichung in irgendwelchen speziellen Koordinaten, indem man nicht sie selbst, sondern das ihr entsprechende Variationsproblem (vgl. „Erste Mitteilung“ S. 376) umrechnet und daraus die Wellengleichung als Eulersche Variationsgleichung neu gewinnt. Man erspart so das mühsame Umrechnen der *zweiten* Derivierten. Vgl. „Courant-Hilbert“ Kap. IV, § 7, S. 193.

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -n^2 \Phi \\ \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left(\lambda_1 \frac{\partial A_1}{\partial \lambda_1} \right) + \frac{2\pi^2 m}{h^2} \left(-\frac{1}{2} e F \lambda_1^2 + E \lambda_1 + e^2 - \beta - \right. \\ \left. - \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{\lambda_1} \right) A_1 = 0 \\ \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \left(\lambda_2 \frac{\partial A_2}{\partial \lambda_2} \right) + \frac{2\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{1}{2} e F \lambda_2^2 + E \lambda_2 + e^2 + \beta - \right. \\ \left. - \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{\lambda_2} \right) A_2 = 0, \end{array} \right.$$

worin n und β zwei weitere, erst zu bestimmende „eigenwertartige“ Integrationskonstanten (neben E) sind. Bei der Wahl der Bezeichnung für die erstere haben wir schon darauf Rücksicht genommen, daß die erste der Gleichungen (38) ihr einen ganzzahligen Wert aufzwingt, wenn Φ und $\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}$ als Funktion des Azimuts φ eindeutig und stetig sein sollen. Man hat dann

$$(39) \quad \Phi = \frac{\sin}{\cos} n \varphi$$

und es genügt offenbar, nichtnegative Werte von n in Betracht zu ziehen:

$$(40) \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Mit der Bezeichnung der zweiten Konstante, β , folgen wir Sommerfeld (Atombau, 4. Aufl., S. 821), um den Vergleich etwas zu erleichtern. (So auch im Folgenden mit A, B, C, D .) Die letzten beiden Gleichungen (38) behandeln wir gemeinsam in der Gestalt

$$(41) \quad \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial A}{\partial \xi} \right) + \left(D \xi^2 + A \xi + 2B + \frac{C}{\xi} \right) A = 0,$$

wobei

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} D_1 \\ D_2 \end{array} \right\} = \mp \frac{\pi^2 m e F}{h^2}, \quad A = \frac{2\pi^2 m E}{h^2}, \quad \left. \begin{array}{l} B_1 \\ B_2 \end{array} \right\} = \frac{\pi^2 m}{h^2} (e^2 \mp \beta), \\ C = -\frac{n^2}{4} \end{array} \right.$$

und das obere Vorzeichen für $A = A_1, \xi = \lambda_1$ gilt, das untere für $A = A_2, \xi = \lambda_2$. (Leider müssen wir ξ statt des näherliegenden λ schreiben, wegen der Kollision mit dem Störungsparameter λ der allgemeinen Theorie, §§ 1 und 2.)

Lassen wir nun in (41) zunächst das Starkeffektglied $D \xi^2$, das wir als Störungsglied auffassen, fort (Grenzfall ver-

schwindenden Feldes), dann hat diese Gleichung ganz denselben allgemeinen Bau wie die Gleichung (7), S. 363 der ersten Mitteilung, auch das Grundgebiet ist dasselbe, 0 bis ∞ . Die Diskussion ist fast wörtlich gleichlautend und ergibt, daß nichtidentischverschwindende, im Grundgebiet mit ihren Ableitungen stetige und endlichbleibende Lösungen nur dann existieren, wenn *entweder* $A > 0$ (Streckenspektrum, entsprechend den Hyperbelbahnen) *oder*

$$(43) \quad \frac{B}{\sqrt{-A}} - \sqrt{-C} = k + \frac{1}{2}; \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Wendet man das auf die letzten beiden Gleichungen (38) an und unterscheidet dabei die beiden k -Werte durch Indizes 1 und 2, so erhält man:

$$(44) \quad \begin{cases} \sqrt{-A} (k_1 + \frac{1}{2} + \sqrt{-C}) = B_1 \\ \sqrt{-A} (k_2 + \frac{1}{2} + \sqrt{-C}) = B_2. \end{cases}$$

Durch Addieren und Quadrieren ergibt sich mit Beachtung der Werte (42):

$$(45) \quad A = -\frac{4\pi^4 m^2 e^4}{h^4 l^2} \quad \text{bzw.} \quad E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2}.$$

Das sind die wohlbekannten Balmer-Bohrschen Ellipsenniveaus, wobei als *Hauptquantenzahl* auftritt

$$(46) \quad l = k_1 + k_2 + n + 1.$$

Einfacher als auf dem angedeuteten Weg erhält man das *diskrete* Termspektrum und die zugehörigen Eigenfunktionen unter Verwendung bereits bekannter Ergebnisse der mathematischen Literatur folgendermaßen. Man transformiert zunächst die dependente Variable A in (41) durch

$$(47) \quad A = \xi^{\frac{n}{2}} u$$

sodann die independente ξ durch

$$(48) \quad 2\xi \sqrt{-A} = \eta.$$

Man findet für u als Funktion von η die Gleichung

$$(41') \quad \frac{d^2 u}{d\eta^2} + \frac{n+1}{\eta} \frac{du}{d\eta} + \left(\frac{D}{(2\sqrt{-A})^2} \eta - \frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}} \frac{1}{\eta} \right) u = 0.$$

Diese Gleichung steht nun in einer sehr intimen Beziehung zu den nach Laguerre benannten Polynomen. Im mathematischen Anhang wird gezeigt, daß die mit $e^{-x/2}$ multiplizierte n -te Derivierte des $n + k$ -ten Laguerreschen Polynoms der Differentialgleichung genügt

$$(103) \quad y'' + \frac{n+1}{x} y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2}\right) \frac{1}{x}\right) y = 0$$

und daß für festes n die genannten Funktionen das vollständige System der Eigenfunktionen der eben angeschriebenen Gleichung bilden, wenn k alle nichtnegativen ganzen Zahlen durchläuft. Daraus folgt, daß (41') für verschwindendes D die Eigenfunktionen

$$(49) \quad u_k(\eta) = e^{-\frac{\eta}{2}} L_{n+k}^n(\eta)$$

zu den Eigenwerten

$$(50) \quad \frac{B}{\sqrt{-A}} = \frac{n+1}{2} + k \quad (k = 0, 1, 2 \dots)$$

besitzt — und keine anderen! (Über den merkwürdigen Verlust des Streckenspektrums bei der scheinbar harmlosen Transformation (48) vgl. den mathematischen Anhang; die Durchführung der Störungstheorie wird durch diesen Verlust sehr erleichtert.)

Wir haben nun die Störung der Eigenwerte (50) durch Hinzunahme des D -Gliedes in (41') nach der allgemeinen Theorie von § 1 zu berechnen. Die Gleichung erhält selbstadjungierte Gestalt durch Multiplikation mit η^{n+1} . Die Dichtefunktion $\rho(x)$ der allgemeinen Theorie wird also η^n . Als Störungsfunktion $r(x)$ tritt auf

$$(51) \quad -\frac{D}{(2\sqrt{-A})^3} \eta^{n+2}.$$

(Den Störungsparameter λ setzen wir formal = 1, wenn man wollte, könnte man D oder F damit identifizieren.) Nun ergibt die Formel (7') für die Störung des k -ten Eigenwertes

$$(52) \quad \epsilon_k = -\frac{D}{(2\sqrt{-A})^3} \frac{\int_0^\infty \eta^{n+2} e^{-\eta} [L_{n+k}^n(\eta)]^2 d\eta}{\int_0^\infty \eta^n e^{-\eta} [L_{n+k}^n(\eta)]^2 d\eta}.$$

Für das Nennerintegral, das lediglich die Normierung besorgt, ergibt Formel (115) des Anhangs

$$(53) \quad \frac{[(n+k)!]^2}{k!},$$

während das Zählerintegral an derselben Stelle zu

$$(54) \quad \frac{[(n+k)!]^2}{k!} (n^2 + 6nk + 6k^2 + 6k + 3n + 2)$$

berechnet wird. Mithin

$$(55) \quad \varepsilon_k = - \frac{D}{(2\sqrt{-A})^3} (n^2 + 6nk + 6k^2 + 6k + 3n + 2).$$

Die gestörte Eigenwertforderung für den k -ten Eigenwert der Gleichung (41) und daher natürlich auch für den k -ten diskreten Eigenwert der Ausgangsgleichung (41) lautet also

$$(56) \quad \frac{B}{\sqrt{-A}} = \frac{n+1}{2} + k + \varepsilon_k$$

(ε_k wird vorläufig als Abkürzung beibehalten).

Dieses Ergebnis wenden wir nun zweimal an, nämlich auf die letzten beiden Gleichungen (38), indem wir die beiden Wertesysteme (42) der Konstanten A, B, C, D einsetzen; wobei außerdem zu beachten ist, daß n in beiden Fällen *dieselbe* Zahl ist, während die beiden k -Werte, ebenso wie oben, durch die Indizes 1 und 2 zu unterscheiden sind. Zunächst hat man

$$(57) \quad \begin{cases} \frac{B_1}{\sqrt{-A}} = \frac{n+1}{2} + k_1 + \varepsilon_{k_1} \\ \frac{B_2}{\sqrt{-A}} = \frac{n+1}{2} + k_2 + \varepsilon_{k_2}. \end{cases}$$

Hieraus

$$(58) \quad A = - \frac{(B_1 + B_2)^2}{(l + \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2})^2}$$

(mit Verwendung der Abkürzung (46) für die Hauptquantenzahl). In der Näherung, die wir anstreben, darf man nach den kleinen Größen ε_k entwickeln

$$(59) \quad A = - \frac{(B_1 + B_2)^2}{l^2} \left[1 - \frac{2}{l} (\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2}) \right].$$

Ferner darf man bei Berechnung dieser kleinen Größen in (55)

den Näherungswert (45) für A benützen. Man erhält so, mit Beachtung der beiden D -Werte nach (42):

$$(60) \quad \begin{cases} \epsilon_{k_1} = + \frac{F h^4 l^3}{64 \pi^4 m^2 e^5} (n^2 + 6n k_1 + 6k_1^2 + 6k_1 + 3n + 2) \\ \epsilon_{k_2} = - \frac{F h^4 l^3}{64 \pi^4 m^2 e^5} (n^2 + 6n k_2 + 6k_2^2 + 6k_2 + 3n + 2). \end{cases}$$

Die Addition ergibt nach leichter Reduktion

$$(61) \quad \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} = \frac{3 F h^4 l^4 (k_1 - k_2)}{32 \pi^4 m^2 e^5} .$$

Trägt man dies und die Konstantenwerte A , B_1 und B_2 aus (42) in (59) ein, so kommt nach Reduktion

$$(62) \quad E = - \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^2 l^2} - \frac{3}{8} \frac{h^2 F l (k_2 - k_1)}{\pi^2 m e} .$$

Dies ist unser vorläufiges *Endergebnis*, die wohlbekannte Epstein'sche Formel für die Termwerte im Starkeffekt des Wasserstoffspektrums.

k_1 und k_2 entsprechen vollkommen den parabolischen Quantenzahlen, sie sind des Wertes Null fähig. Auch die ganze Zahl n , die offenbar mit der *äquatorialen* Quantenzahl zu tun hat, ist nach (40) des Wertes Null fähig. Aber nach (46) muß die Summe dieser drei Zahlen noch um eine Einheit vermehrt werden, um die Hauptquantenzahl zu liefern. Daher entspricht nicht n , sondern $n + 1$ der *äquatorialen* Quantenzahl. Der Wert Null für die *letzte* wird also durch die Wellenmechanik *automatisch* ausgeschlossen, ebenso wie durch die Heisenbergsche Mechanik.¹⁾ *Es gibt einfach keine Eigenfunktion*, d. h. keinen Schwingungszustand, der solch einer meridionalen Bahn entspricht. Dieser wichtige und erfreuliche Umstand war übrigens schon auf S. 370 der ersten Mitteilung bei der Konstantenzählung, dann auf S. 371 bei der azimutalen Quantenzahl zutage getreten in der Nichtexistenz der den *Pendelbahnen* entsprechenden Schwingungszustände; seine volle Bedeutung ist mir aber erst durch die Bemerkungen der beiden eben zitierten Autoren zur Abhebung gelangt.

1) S. W. Pauli jun., Ztschr. f. Phys. 36. S. 336. 1926; N. Bohr, Die Naturw. 1. Heft. 1926.

Für spätere Verwendung notieren wir noch das zu den Eigenwerten (62) gehörige System von Eigenfunktionen der Gleichung (32) bzw. (32') in „nullter Näherung“. Es ergibt sich aus dem Ansatz (37), aus den Ergebnissen (39) und (49), mit Beachtung der Transformationen (47) und (48) und des Näherungswertes (45) für A . Zur Abkürzung nennen wir a_0 den „Radius der ersten Wasserstoffbahn“. Es ergibt sich

$$(63) \quad \frac{1}{2l\sqrt{-A}} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = a_0.$$

Die (noch nicht normierten!) Eigenfunktionen lauten dann

$$(64) \quad \psi_{n k_1 k_2} = \lambda_1^{\frac{n}{2}} \lambda_2^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2l a_0}} L_{n+k_1}^n \left(\frac{\lambda_1}{l a_0} \right) L_{n+k_2}^n \left(\frac{\lambda_2}{l a_0} \right) \frac{\sin n \varphi}{\cos n \varphi}.$$

Sie gehören zu den Eigenwerten (62), wobei l die Bedeutung (46) hat. Zu jedem nichtnegativen ganzzahligen Wertetripel n, k_1, k_2 gehören (wegen des Doppelzeichens $\frac{\sin}{\cos}$) zwei bzw. eine Eigenfunktion, je nachdem $n > 0$ oder $n = 0$.

§ 4. Versuch einer Berechnung der Intensitäten und Polarisierungen eines Aufspaltungsbildes

Neulich habe ich gezeigt¹⁾, daß man aus den Eigenfunktionen durch Differentiationen und Quadraturen die Elemente der *Matrizen* berechnen kann, welche in der Heisenbergschen Quantenmechanik den Funktionen der verallgemeinerten Lage- und Impulskoordinaten zugeordnet werden. Z. B. findet man für das $r r'^{10}$ Element derjenigen Matrix, die nach Heisenberg zu der verallgemeinerten Lagekoordinate q selbst gehört

$$(65) \quad \left\{ \begin{array}{l} q^{r r'} = \int q \varrho(x) \psi_r(x) \psi_{r'}(x) dx \\ \cdot \left\{ \int \varrho(x) [\psi_r(x)]^2 dx \cdot \int \varrho(x) [\psi_{r'}(x)]^2 dx \right\}^{-\frac{1}{2}}. \end{array} \right.$$

Hier vertreten, für unseren Fall, die Einzelindizes r, r' je ein Indextripel n, k_1, k_2 , ferner vertritt x die drei Koordinaten r, ϑ, φ ; $\varrho(x)$ ist die Dichtefunktion, in unserem Fall die Größe (34).

1) Ann. d. Phys. 79. S. 734. 1926.

(Man vergleiche die selbstadjungierte Gleichung (32) mit der allgemeinen Gestalt (2)]. Der Nenner, $(\dots)^{-1/2}$, in (65) mußte hinzugefügt werden, weil unser Funktionensystem (64) noch nicht normiert ist.

Nach Heisenberg¹⁾ soll nun, wenn q eine rechtwinkelige kartesische Koordinate bedeutet, das Quadrat des Matrixelementes (65) ein Maß für die „Übergangswahrscheinlichkeit aus dem r^{ten} in den r'^{ten} Zustand“ sein, genauer gesprochen für die Intensität desjenigen Teils der mit diesem Übergang verbundenen Strahlung, der in der q -Richtung polarisiert ist. Hieran anknüpfend habe ich a. a. O. gezeigt, daß unter gewissen einfachen Annahmen über die elektrodynamische Bedeutung des „mechanischen Feldskalars“ ψ das in Rede stehende Matrixelement in der Wellenmechanik einen sehr anschaulichen Sinn bekommt, nämlich *wirklich*: Komponente der Amplitude des periodisch schwankenden elektrischen Moments des Atoms, und zwar *Komponente* im doppelten Sinn: 1. Komponente in der q -Richtung, d. h. in der betreffenden Raumrichtung, 2. von dieser räumlichen Komponente nur derjenige Teil, der zeitlich sinusförmig mit genau der Frequenz des ausgesandten Lichtes, $|E_r - E_{r'}|/h$, wechselt. (Es handelt sich also um eine Art Fourierzerlegung, aber nicht nach harmonischen Frequenzen, sondern nach den wirklichen Emissionsfrequenzen.) Dabei liegt jedoch der Wellenmechanik überhaupt nicht die Vorstellung eines plötzlichen Überganges aus dem einen in den anderen Schwingungszustand zugrunde, sondern das betreffende Partialmoment — wie ich es kurz nennen will — entspringt nach ihr aus dem *Zusammenbestehen* der beiden Eigenschwingungen und dauert so lange an, als beide gleichzeitig angeregt sind.

Insofern muß auch obige Behauptung, die $q^{r'r'}$ seien den Partialmomenten proportional, genauer präzisiert werden: das Verhältnis von z. B. $q^{r'r'}$ zu $q^{r''r''}$ ist gleich dem Verhältnis der Partialmomente, die auftreten, wenn die Eigenfunktion ψ_r mit *irgendwelcher* Stärke und die beiden Eigenfunktionen $\psi_{r'}$ und $\psi_{r''}$ unter sich *gleich stark* — d. h. der Normierung ent-

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 33. S. 879. 1925; M. Born u. P. Jordan, Ztschr. f. Phys. 34. S. 867, 886. 1925.

sprechend — angeregt sind. Zur Berechnung des *Intensitätsverhältnisses* muß der q -Quotient erstens quadriert und zweitens mit dem Quotienten der vierten Potenzen der Emissionsfrequenzen multipliziert werden. Für das Intensitätsverhältnis der Starkeffektcomponenten spielt letzteres aber keine Rolle, weil dabei ja immer nur Linien von nahezu gleicher Frequenz ihrer Intensität nach verglichen werden.

Die bekannten *Auswahl- und Polarisationsregeln* der Stark-effektcomponenten lassen sich aus den Zählerintegralen in (65) und aus der Gestalt der Eigenfunktionen (64) fast ohne Rechnung ablesen. Sie folgen aus dem Verschwinden bzw. Nichtverschwinden des Integrals über $d\varphi$. Die Komponenten, deren elektrischer Vektor *parallel* zum Feld, d. h. zur z -Richtung schwingt, erhält man ja, indem man in (65) das q durch z nach (33) ersetzt. Der Ausdruck für z d. i. $\frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)$ enthält das Azimut φ *nicht*. Daher erkennt man aus (64) unmittelbar, daß ein nichtverschwindendes Resultat bei der Integration über $d\varphi$ nur dann zustande kommen kann, wenn man Eigenfunktionen mit *gleichem* n , d. h. also mit gleicher äquatorialer Quantenzahl, welche ja gleich $n + 1$ ist, kombiniert. — Für die *senkrecht* zum Feld schwingenden Komponenten hat man q gleich x oder gleich y zu setzen, siehe Gleichung (32). Hier tritt $\cos \varphi$ bzw. $\sin \varphi$ auf und man erkennt fast ebenso leicht, wie früher, daß die n -Werte der beiden kombinierten Eigenfunktionen sich genau um eine Einheit unterscheiden müssen, wenn die Integration über $d\varphi$ ein nichtverschwindendes Ergebnis liefern soll. Damit sind die bekannten Auswahl- und Polarisationsregeln bewiesen. Ferner sei hier nochmals daran erinnert, daß wir keinen n -Wert durch eine Zusatzüberlegung auszuschließen brauchen, wie es in der älteren Theorie nötig war, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erzielen. Unser n ist um 1 kleiner als die äquatoriale Quantenzahl und ist schon von Haus aus keiner negativen Werte fähig. (Ganz derselbe Sachverhalt liegt bekanntlich auch in der Heisenbergschen Theorie vor.¹⁾)

Die numerische Ausrechnung der in (65) auftretenden Integrale über $d\lambda_1$ und $d\lambda_2$ ist außergewöhnlich langweilig,

1) W. Pauli jun., Ztschr. f. Phys. 36. S. 336. 1926.

besonders im Zähler. Es tritt derselbe Rechenapparat in Funktion, der schon zur Ausrechnung von (52) diente, nur liegt die Sache jetzt dadurch etwas umständlicher, daß die beiden (verallgemeinerten) Laguerreschen Orthogonalfunktionen, über deren Produkt zu integrieren ist, nicht das gleiche Argument haben. Zum guten Glück ist für die *Balmerlinien*, die hauptsächlich interessieren, das eine der beiden Polynome L_{n+k}^n , nämlich das auf den zweiquantigen Zustand bezügliche, stets entweder eine Konstante oder eine lineare Funktion seines Arguments. Der Weg, auf dem gerechnet wurde, ist etwas genauer im mathematischen Anhang beschrieben. Die folgenden Tabellen und Schaubilder geben die Resultate für die ersten vier Balmerlinien im Vergleich mit den bekannten Messungen und Intensitätsschätzungen, die Stark bei einer Feldstärke von rund 100000 V/cm ausgeführt hat.¹⁾ Die erste Spalte bezeichnet den Polarisationszustand, die zweite die Termkombination in der üblichen Bezeichnungsweise; d. h. in *unseren* Zeichen: die Zahlentripel $(k_1, k_2, n + 1)$ und zwar bezieht sich das *erste* Tripel auf den höherquantigen, das *zweite* auf den zweiquantigen Zustand. Die dritte, mit Δ überschriebene Spalte gibt die Termaufspaltung in Vielfachen von $3h^2F/8\pi^2me$, s. Gleichung (62). Die nächste Spalte gibt die von Stark beobachteten Intensitäten, wobei 0 bedeutet: nicht beobachtet. Die Fragezeichen hat Stark zu solchen Linien gesetzt, die entweder mit fremden Linien oder mit möglichen „Geistern“ kollidieren und daher nicht garantiert werden können. Wegen ungleich starker Schwächung der beiden Polarisationszustände im Spektrographen sind, nach Stark, seine Angaben für die \parallel und für die \perp schwingenden Komponenten untereinander nicht direkt vergleichbar. Die letzte Spalte endlich gibt die Ergebnisse unserer Berechnung, und zwar in *Relativzahlen*, welche für die sämtlichen (\parallel - und \perp -Komponenten) einer Linie, z. B. von H_α , vergleichbar sind, dagegen nicht von H_α zu H_β usw. Diese Relativzahlen sind auf ihre *kleinsten ganzzahligen* Werte gebracht d. h. die Zahlen in jeder der vier Tabellen sind unter sich *teilerfremd*.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 48. S. 193. 1915.

Intensitäten im Starkeffekt der Balmerlinien.

Tabelle 1

 H_α

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
	(111) (011)	2	1	729
	(102) (002)	3	1,1	2304
	(201) (101)	4	1,2	1681
	(201) (011)	8	0	1
Summe:				4715
⊥	(003) (002)	0	} 2,6	4608
	(111) (002)	0		882
	(102) (101)	1	1	1936
	(102) (011)	5	0	16
	(201) (002)	6	0	18
Summe ¹⁾ :				4715

Tabelle 2

 H_β

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
	(112) (002)	0	1,4	0
	(211) (101)	2	1,2	9
	—	(4)	1	0
	(211) (011)	6	4,8	81
	(202) (002)	8	9,1	384
	(301) (101)	10	11,5	361
	—	(12)	1	0
	(301) (011)	14	0	1
Summe:				836
⊥	—	(0)	1,4	0
	(112) (011)	2	3,3	72
	(103) (002)	4	} 12,6	384
	(211) (002)	4		72
	(202) (101)	6	9,7	294
	—	(8)	1,3	0
	(202) (011)	10	1,1?	6
(301) (002)	12	1?	8	
Summe:				836

1) Unverschobene Komponente halbiert!

Tabelle 3

H_7

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
	(221) (011)	2	1,6	15 625
	(212) (002)	5	1,5	19 200
	(811) (101)	8	1	1 521
	(311) (011)	12	2,0	16 641
	(302) (002)	15	7,2	115 200
	(401) (101)	18	10,8	131 769
	(401) (011)	22	1?	729
Summe:				300 685
⊥	(113) (002)	0	7,2	115 200
	(221) (002)	0		26 450
	(212) (101)	8	3,2	46 128
	(212) (011)	7		5 808
	(203) (002)	10	4,3	76 800
	(311) (002)	10		11 250
	(302) (101)	13	6,1	33 232
	(302) (011)	17	1,1	2 592
	(401) (002)	20	1	4 050
Summe ¹⁾ :				300 685

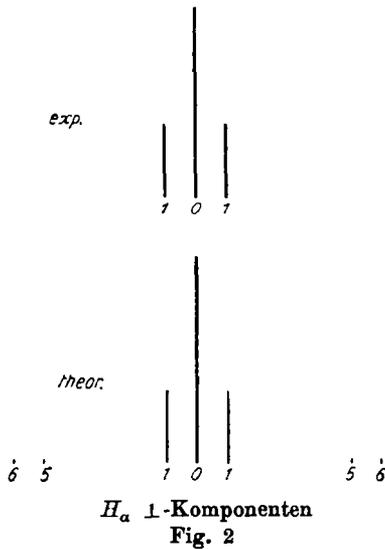
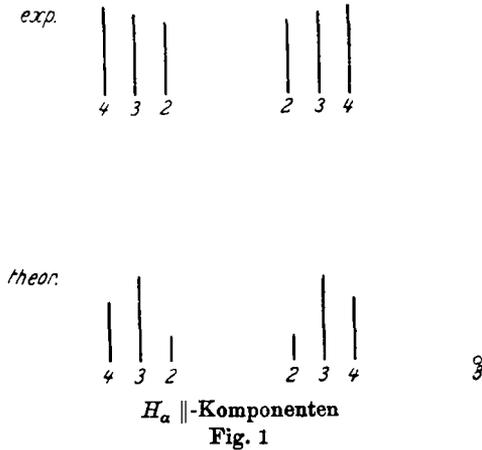
Tabelle 4

H_8

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
	(222) (002)	0	0	0
	(321) (101)	4	1	8
	(321) (011)	8	1,2	32
	(312) (002)	12	1,5	72
	(411) (101)	16	1,2	18
	(411) (011)	20	1,1	18
	(402) (002)	24	2,8	180
	(501) (101)	28	7,2	242
	(501) (011)	32	1?	2
	Summe:			
⊥	(222) (011)	2	1,3	36
	(213) (002)	6		162
	(321) (002)	6	3,2	36
	(312) (101)	10		98
	(312) (011)	14	1	2
	(303) (002)	18	2,0	90
	(411) (002)	16		9
	(402) (101)	22	2,4	125
	(402) (011)	26	1,3	5
(501) (002)	30	1?	9	
Summe:				572

1) Unverschobene Komponente halbiert!

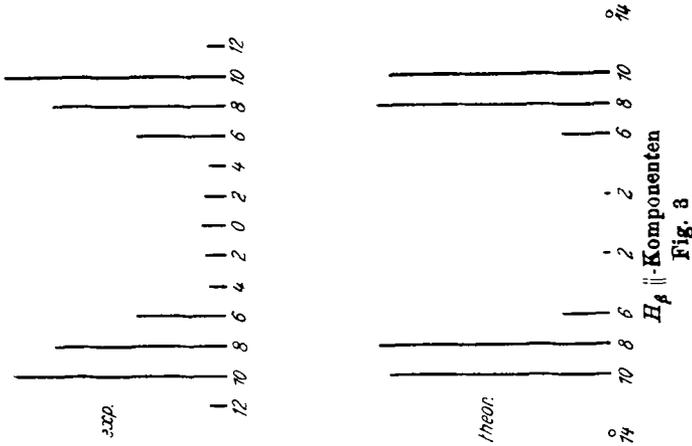
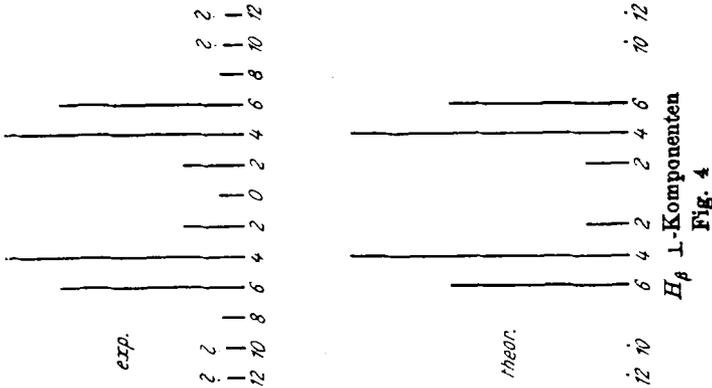
Zu den *Schaubildern* ist zu bemerken, daß wegen der ungeheuren theoretischen Intensitätsunterschiede einige theoretische Intensitäten nicht im Maßstab richtig wiedergegeben



werden konnten, weil sie viel zu klein sind. Solche sind durch *kleine Kreise* angedeutet.

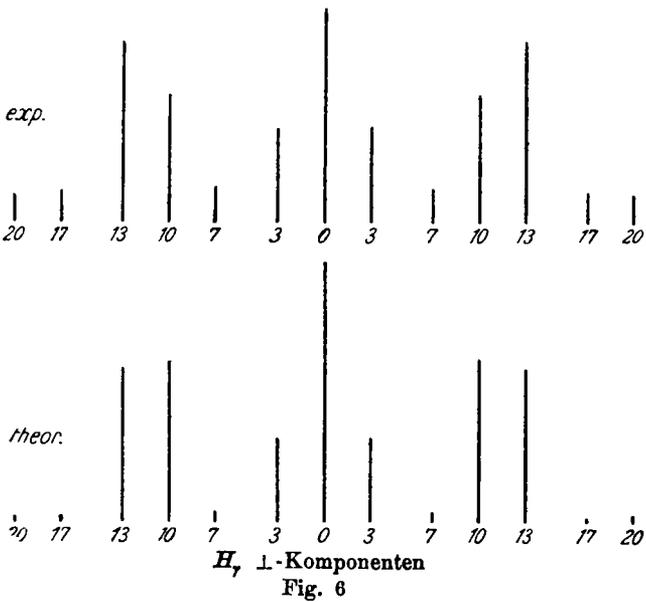
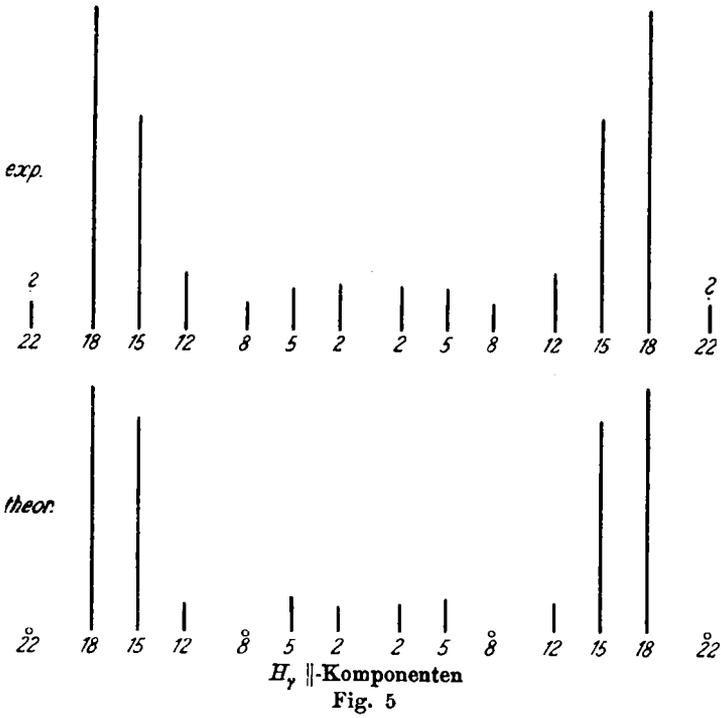
Eine Betrachtung der Schaubilder zeigt, daß die Übereinstimmung bei fast allen kräftigen Komponenten eine ziem-

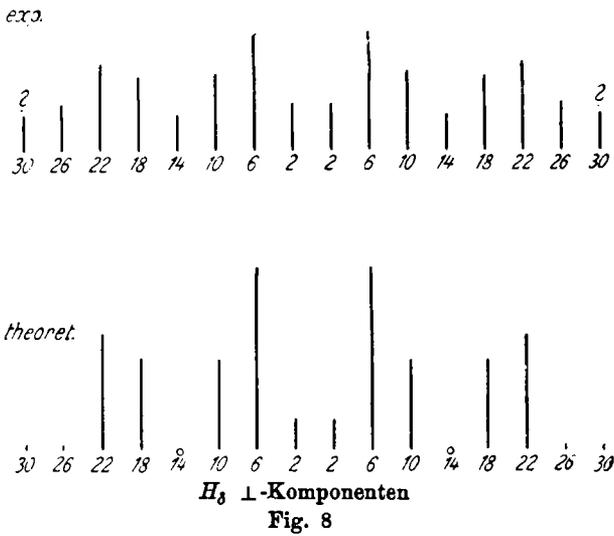
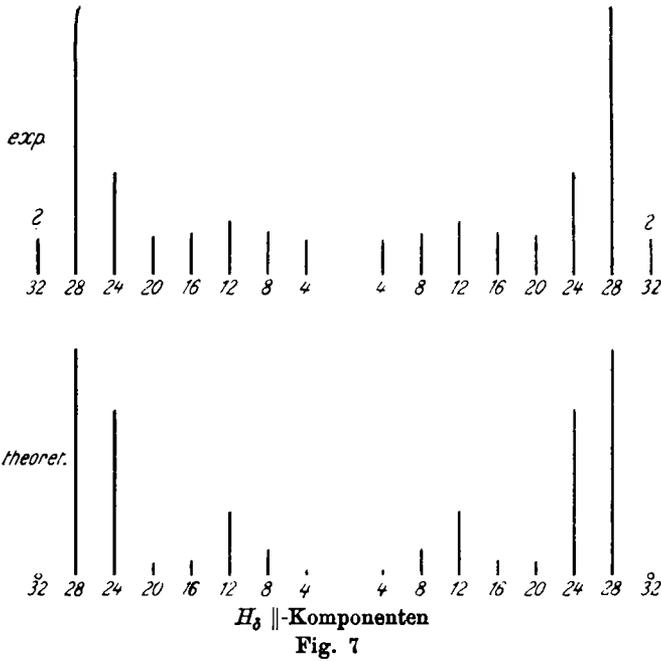
lich gute ist, alles in allem genommen wohl etwas besser als die seinerzeitige Abschätzung aus korrespondenzmäßigen Betrachtungen.¹⁾ So ist z. B. einer der ernsthaftesten Widersprüche beseitigt, der darin bestand, daß das Korrespondenz-



prinzip die beiden kräftigen \perp -Komponenten von H_p in den Abständen $\Delta = 4$ bzw. 6 gerade im verkehrten Intensitätsverhältnis geliefert hatte, und zwar sehr extrem, fast 1:2, während das Experiment rund 5:4 verlangt. Ähnlich stand es mit der experimentell weitaus überwiegenden mittleren

1) H. A. Kramers, Dänische Akademie (3) III, 3. S. 333 ff. 1919.





($\Delta = 0$) \perp -Komponente von H_γ , die das Korrespondenzprinzip *viel* zu schwach lieferte. — Auch in *unseren* Schaubildern fehlt es freilich nicht ganz an derartigen „Reziprozitäten“ zwischen dem von der Theorie und vom Experiment geforderten Intensitätsverhältnis intensiver Komponenten. Am empfindlichsten stört die theoretisch intensivste \parallel -Komponente ($\Delta = 3$) von H_α , welche dem Experiment nach an Stärke *zwischen* ihren Nachbarn stehen sollte. Auch die zwei stärksten \parallel -Komponenten von H_β und zwei \perp -Komponenten von H_γ ($\Delta = 10, 13$) liefert die Theorie „reziprok“, allerdings liegt in beiden Fällen das Stärkeverhältnis sowohl experimentell wie theoretisch ziemlich nahe an 1.

Zu den schwächeren Komponenten übergehend bemerkt man erstens, daß selbstverständlich der Widerspruch, in dem einige schwache beobachtete Komponenten von H_β zur Auswahl-Polarisationsregel stehen, auch nach der neuen Theorie erhalten bleibt, da diese ja die genannte Regel konform mit der älteren Theorie liefert. Im übrigen aber sind theoretisch extrem schwache Komponenten meistens *nicht* oder *fraglich* beobachtet. — Das Stärkeverhältnis schwacher Komponenten unter sich oder zu starken trifft die Theorie *fast niemals* auch nur angenähert richtig, man vergleiche besonders H_γ und H_β . Derartig starke Fehler bei der Bestimmung der Schwärzungen sind natürlich gänzlich ausgeschlossen.

Nach alledem könnte man geneigt sein über die These, daß die Integrale (65) bzw. ihre Quadrate ein Maß der Intensität sind, doch noch recht skeptisch zu urteilen. Ich möchte nichts weniger denn diese These als unumstößlich hinstellen, es sind noch mancherlei Abänderungen denkbar und könnten wohl bei der Weiterbildung der Theorie aus inneren Gründen gefordert werden müssen. Immerhin sei an folgendes erinnert. Unsere ganze Rechnung ist durchgeführt mit den *ungestörten* Eigenfunktionen, präziser ausgedrückt mit den *gestörten* Eigenfunktionen *nullter* Näherung (vgl. oben § 2). Sie stellt also nur eine Näherung für *verschwindende* Feldstärke dar! Nun ist aber gerade für die schwachen oder gar verschwindenden Komponenten ein ziemlich starkes Anwachsen mit zunehmender Feldstärke theoretisch zu erwarten und zwar aus folgendem Grund. Nach der am Eingang dieses Paragraphen dargelegten Auffassung der Wellenmechanik stellen

die Integrale (65) die Amplituden der elektrischen Partialmomente dar, die von den den Kern im Atombereich umflutenden Elektrizitätsmengen erzeugt werden. Wenn sich nun für eine Linienkomponente in nullter Näherung eine sehr geringe oder gar eine verschwindende Intensität ergibt, so hat das nicht etwa darin seinen Grund, daß dem Zusammenbestehen der beiden Eigenschwingungen nur eine geringfügige oder gar keine Elektrizitätsbewegung entspricht; die schwingende Elektrizitätsmenge — wenn der verschwommene Ausdruck gestattet ist — dürfte gerade auf Grund der *Normierung* in allen Komponenten als die gleiche zu bezeichnen sein. Vielmehr ist der Grund für die geringe Linienintensität ein hoher Grad von *Symmetrie* der Elektrizitätsbewegung, wodurch nur ein kleines oder gar kein Dipolmoment (sondern z. B. nur ein Quadrupolmoment) zustande kommt. Daher ist zu erwarten, daß das *Verschwinden* einer Linienkomponente gegenüber Störungen irgendwelcher Art ein verhältnismäßig *labiler* Zustand ist, da durch die Störung wahrscheinlich die Symmetrie aufgehoben werden wird. Und so ist zu erwarten, daß schwache oder verschwindende Komponenten mit wachsender Feldstärke rasch an Intensität gewinnen.

Eben dieses wird nun auch wirklich beobachtet und zwar ändern sich schon von einer Feldstärke von etwa 10000 Gauss an die Intensitätsverhältnisse ganz bedeutend mit der Feldstärke; wenn ich recht verstehe, gerade in dem aus dem vorstehenden allgemeinen Überlegungen folgenden Sinn.¹⁾ Sicherem Aufschluß, ob dies wirklich die Erklärung der auftretenden Diskrepanzen gibt, könnte natürlich nur die Fortführung der Rechnung in die nächste Näherung geben, die aber *sehr* mühsam und umständlich ist.

Die vorstehenden Betrachtungen sind selbstverständlich nichts weiter als die „Übersetzung“ sehr wohlbekannter Betrachtungen, die Bohr²⁾ an die korrespondenzmäßige Berechnung von Linienintensitäten geknüpft hat, in die Sprache der neuen Theorie.

Die in den Tabellen angegebenen theoretischen Intensitäten erfüllen eine fundamentale Forderung, die nicht nur rein ge-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 43. S. 1001f. 1914.

2) N. Bohr, Dänische Akademie (8) IV. 1. 1. S. 35. 1918.

fühlsmäßig sondern auch vom Experiment aus¹⁾ zu stellen ist: die Summe der Intensitäten für die \parallel -Komponenten ist gleich derjenigen für die \perp -Komponenten. (Vor dem Zusammenzählen müssen *unverschobene* Komponenten *halbiert* werden — als Ersatz für die *Verdoppelung* aller übrigen, die ja beiderseits auftreten). Das bildet eine sehr willkommene Kontrolle der Ziffernrechnung.

Es ist noch von Interesse, die *Gesamtintensitäten* der vier Linien auf Grund der in den Tabellen angegebenen vier „Summen“ zu vergleichen. Ich entnehme dazu aus meiner Ziffernrechnung die vier Faktoren, die fortgekürzt wurden, um die Intensitätsverhältnisse innerhalb jeder der vier Liniengruppen durch möglichst kleine ganze Zahlen darzustellen, und multipliziere damit. Ferner multipliziere ich noch jedes dieser vier Produkte mit der *vierten* Potenz der zugehörigen Emissionsfrequenz. So erhalte ich folgende vier Zahlen:

$$\text{für } H_\alpha \dots \frac{2^6 \cdot 23 \cdot 41}{3^2 \cdot 5^9} = 0,003433 \dots$$

$$\text{für } H_\beta \dots \frac{4 \cdot 11 \cdot 19}{9^{12}} = 0,001573 \dots$$

$$\text{für } H_\gamma \dots \frac{2^6 \cdot 9^6 \cdot 11^2 \cdot 71}{5 \cdot 7^{13}} = 0,0008312 \dots$$

$$\text{für } H_\delta \dots \frac{11 \cdot 13}{2^{16} \cdot 3^2} = 0,0004849 \dots$$

Ich gebe diese Zahlen aber *mit noch viel größerer Reserve* an als die früheren, weil mir die eben erwähnte *vierte* Potenz der Linienfrequenz theoretisch nicht gesichert scheint. Überlegungen, die ich neulich mitgeteilt habe²⁾, würden vielleicht eher für die *sechste* sprechen. Die obige Berechnungsweise

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 43. S. 1004. 1914.

2) Ann. d. Phys. 79. S. 755, Gleichung (38). — Die *vierte* Potenz trägt dem Umstand Rechnung, daß es für die Strahlung auf das Quadrat der *Beschleunigung*, nicht des elektrischen Momentes selbst ankommt. In der eben zitierten Gleichung (38) kommt noch ein weiterer Faktor $(E_k - E_m)/h$ explizite vor. Herbeigeführt ist dies durch das Auftreten von $\partial/\partial t$ in dem dortigen Ansatz (36). *Zusatz bei der Korrektur:* Unterdessen habe ich dieses $\partial/\partial t$, durch das ich die spätere relativistische Verallgemeinerung zu erleichtern hoffte, als fehlerhaft erkannt. Ansatz (36) a. a. O. ist durch $\psi \bar{\psi}$ zu ersetzen. Die obigen Zweifel an der *vierten* Potenz fallen daher weg.

entspricht genau den Annahmen von Born, Jordan und Heisenberg.¹⁾ Fig. 9 gibt ein Schaubild.

Zum Vergleich mit der Erfahrung können in diesem Falle natürlich nicht wirklich gemessene Intensitäten von Emissionslinien herangezogen werden, die bekanntlich sehr stark von den Anregungsbedingungen abhängen. R. Ladenburg und F. Reiche²⁾ berechnen aus Ladenburgschen Versuchen³⁾ über die Dispersion und Magnetorotation in der Umgebung

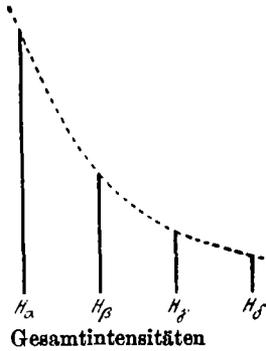


Fig. 9

von H_α und H_β für das Verhältnis der sogenannten „Elektronenzahlen“ dieser beiden Linien den Wert 4,5 (äußerste Grenzen 3 und 6). Wenn ich annehme, daß die obigen Zahlen proportional zu setzen sind mit Ladenburgs⁴⁾

$$\sum \frac{g_k}{g_i} a_{ki} \nu_0,$$

so sind sie auf (relative) „Elektronenzahlen“ zu reduzieren durch Division mit ν_0^3 , d. h. mit bzw.

$$\left(\frac{5}{36}\right)^3, \quad \left(\frac{3}{18}\right)^3, \quad \left(\frac{21}{100}\right)^3, \quad \left(\frac{2}{9}\right)^3.$$

-
- 1) Vgl. M. Born und P. Jordan, *Ztschr. f. Phys.* **34**, S. 887. 1925.
 2) R. Ladenburg und F. Reiche, *Die Naturwissenschaften* 1923, S. 584.
 3) R. Ladenburg, *Ann. d. Phys.* (4) **38**, S. 249. 1912.
 4) Vgl. Ladenburg-Reiche a. a. O., erste Formel in der zweiten Spalte S. 584. Der Faktor ν_0 im obigen Ausdruck rührt daher, daß die „Übergangswahrscheinlichkeit“ a_{ki} noch mit dem „Energiequant“ zu multiplizieren ist, um die Strahlungsintensität zu erhalten.

Dadurch erhält man die vier Zahlen

$$1,281, \quad 0,2386, \quad 0,08975, \quad 0,04418$$

Das Verhältnis der ersten zur zweiten ist 5,37 in hinreichender Übereinstimmung mit Ladenburgs Schätzung.

§ 5. Behandlung des Starkeffekts nach der Methode, die der Bohrschen entspricht

Hauptsächlich um ein *Beispiel* zur allgemeinen Störungstheorie von § 2 zu geben, möchte ich die Behandlung des Eigenwertproblems der Gleichung (32) skizzieren, die man wählen müßte, wenn man *nicht* bemerkt, daß in parabolischen Koordinaten auch die gestörte Gleichung exakt „separierbar“ ist. Wir bleiben also jetzt bei Polarkoordinaten r, ϑ, φ , ersetzen demgemäß z durch $r \cos \vartheta$, führen aber für r durch die Transformation

$$(66) \quad 2r \sqrt{-\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} = \eta$$

(welche der Transformation (46) für die parabolische Koordinate ξ sehr analog ist) die neue Variable η ein. Für einen der ungestörten Eigenwerte (45) ergibt (66)

$$(66') \quad \eta = \frac{2r}{l a_0}$$

wo a_0 dieselbe Konstante wie in (63) („Radius der innersten Wasserstoffbahn“). Führt man dies und den ungestörten Eigenwert (45) in die zu behandelnde Gleichung (32) ein, so erhält man

$$(67) \quad \Delta' \psi + \left(-\frac{1}{4} - g \eta \cos \vartheta + \frac{l}{\eta} \right) \psi = 0$$

mit der Abkürzung

$$(68) \quad g = \frac{a_0^3 F l^3}{4e}.$$

Der Apostroph am Laplaceschen Operator soll einfach nur andeuten, daß darin für den Radiusvektor der Buchstabe η zu schreiben ist.

In der Gleichung (67) fassen wir l als Eigenwert, das Glied mit g als das Störungsglied auf. Daß das Störungsglied den Eigenwert enthält, braucht uns in der ersten Näherung nicht zu kümmern. Bei Vernachlässigung des Störungsgliedes hat die Gleichung zu Eigenwerten die natürlichen Zahlen

$$(69) \quad l = 1, 2, 3, 4 \dots$$

und keine anderen. (Das Streckenspektrum ist wieder durch den Kunstgriff (66) beseitigt, was für höhere Näherungen wertvoll wäre.) Die zugehörigen (noch nicht normierten) *Eigenfunktionen* sind:

$$(70) \quad \psi_{l n m} = P_n^m(\cos \vartheta) \underset{\sin}{\cos} (m \varphi) \cdot \eta^n e^{-\frac{\eta}{2}} L_{n+l}^{2n+1}(\eta).$$

Hier bedeutet P_n^m die m -te „zugeordnete“ Kugelfunktion n -ter Ordnung, L_{n+l}^{2n+1} ist die $2n+1$ -te Derivierte des $n+l$ -ten Laguerreschen Polynoms.¹⁾ Es muß

$$n < l,$$

sonst verschwindet L_{n+l}^{2n+1} , weil die Anzahl der Differentiationen höher wird als der Grad. Mit Rücksicht darauf ergibt die Abzählung der Kugelflächenfunktionen, daß l ein l^2 -facher Eigenwert der ungestörten Gleichung. Wir studieren jetzt die *Aufspaltung eines bestimmten*, im folgenden stets festgehaltenen l bei Hinzufügung des Störungsgliedes.

Dazu haben wir nach § 2 *erstens* unsere Eigenfunktionen (70) zu normieren. Durch eine uninteressante Rechnung, welche an der Hand der Formeln des Anhangs leicht auszuführen ist²⁾, erhält man als Normierungsfaktor

$$(71) \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2n+1}{2}} \sqrt{\frac{(n-m)!}{(n+m)!}} \sqrt{\frac{(l-n-1)!}{[(n+l)!]^3}},$$

wenn $m \neq 0$, für $m = 0$ dagegen einen $\sqrt{2}$ mal kleineren Wert. — *Zweitens* haben wir die symmetrische Konstantenmatrix der $\varepsilon_{i m}$ nach (22) zu berechnen. Das dortige r ist mit unserer Störungsfunktion $-g \eta^3 \cos \vartheta \sin \vartheta$ zu identifizieren³⁾, die Eigenfunktionen, dort $u_{k i}$, mit unseren Funktionen (70), und zwar entspricht dem dortigen festen Index k , der den Eigenwert charakterisiert, der *erste* Index l von $\psi_{l n m}$, während dem dortigen *zweiten* Index i von $u_{k i}$ jetzt das *Indexpaar* n, m in $\psi_{l n m}$ entspricht. Die Konstantenmatrix (22) bildet in unserem

1) Die Eigenfunktionen (70) hatte ich neulich (Ann. d. Phys. 79. S. 361. 1926) angegeben, ohne ihren Zusammenhang mit den Laguerreschen Polynomen zu bemerken. Für den Beweis obiger Darstellung vgl. den Mathematischen Anhang Ziff. 1.

2) Es ist zu beachten, daß die *Dichtefunktion*, allgemein $\rho(x)$, in der Gleichung (67) $\eta \sin \vartheta$ lautet, weil die Gleichung mit $\eta^3 \sin \vartheta$ multipliziert werden muß, um selbstadjungierte Gestalt zu erhalten.

Fall ein Quadrat von l^2 Zeilen und l^2 Kolonnen. Die Quadraturen sind nach den Formeln des Mathematischen Anhangs leicht auszuführen und liefern folgendes Resultat. Von Null verschieden sind nur diejenigen Elemente der Matrix, für welche die zwei Eigenfunktionen ψ_{lnm} und $\psi_{ln'm'}$ die kombiniert werden, gleichzeitig folgenden Bedingungen genügen:

1. Die *oberen Indizes* der „zugeordneten Kugelfunktionen“ müssen übereinstimmen: $m = m'$.

2. Die *Ordnungen* der beiden Kugelfunktionen müssen sich genau um eine Einheit unterscheiden: $|n - n'| = 1$.

3. Zu jedem Indextripel lnm gehören, wenn $m \neq 0$ ist, nach (70) noch *zwei* Kugelfunktionen, daher auch *zwei* Eigenfunktionen ψ_{lnm} , die sich nur dadurch unterscheiden, daß die eine den Faktor $\cos m\varphi$, die andere den Faktor $\sin m\varphi$ enthält. Die dritte Bedingung lautet nun: es darf nur \sin mit \sin , oder \cos mit \cos kombiniert werden, nicht *kreuzweise*.

Die übrigbleibenden, nichtverschwindenden Elemente der gesuchten Matrix würden von Haus aus durch *zwei* Indexpaare (n, m) und $(n + 1, m)$ zu charakterisieren sein. (Auf die Er-sichtlichmachung des festen Index l verzichten wir.) Da die Matrix symmetrisch ist, genügt aber *ein* Indexpaar (n, m) , wenn wir festsetzen, daß der erste Index, d. i. der Index n , allemal die *größere* der beiden Ordnungen n, n' bedeuten soll.

Alsdann ergibt die Ausrechnung:

$$(72) \quad \varepsilon_{nm} = -6lg \sqrt{\frac{(l^2 - n^2)(n^2 - m^2)}{4n^2 - 1}}$$

Aus diesen Elementen haben wir nun die Determinante (22) zu bilden. Es ist vorteilhaft, *sowohl* ihre Zeilen *als auch* ihre Kolonnen nach folgendem Prinzip zu *ordnen*. (Um die Ideen zu fixieren: sprechen wir von den Kolonnen, mithin von dem die *erste* der zwei Kugelfunktionen charakterisierenden Indexpaar!) Also: zuerst kommen alle Glieder mit $m = 0$, dann alle Glieder mit $m = 1$, dann alle Glieder mit $m = 2$, usw. zuletzt alle Glieder mit $m = l - 1$, welches ja für m (ebenso wie für n) der größte Wert ist, den es annehmen kann. *Innerhalb* jeder Gruppe ordnen wir so: zuerst alle Glieder mit $\cos m\varphi$, dann alle Glieder mit $\sin m\varphi$. Innerhalb dieser „Halbgruppen“ ordnen wir nach wachsendem n , welches dabei die

Wertereihe: $m, m + 1, m + 2 \dots l - 1$ durchläuft, das sind $(l - m)$ Werte.

Führt man das so durch, so findet man, daß die nicht-verschwindenden Elemente (72) ausschließlich auf den zwei Nebendiagonalen angeordnet sind, welche die Hauptdiagonale unmittelbar flankieren. Überall sonst stehen Nullen und auf der Hauptdiagonale nur die zu berechnenden Eigenwertstörungen, negativ genommen. Es werden ferner auch die zwei genannten Nebendiagonalen an den Stellen, wo sie die Grenzen zwischen den oben genannten „Halbgruppen“ durchsetzen, in gefälliger Weise durch Nullen unterbrochen. Dadurch zerfällt die ganze Determinante in ein Produkt von ebenso viel kleineren Determinanten, als „Halbgruppen“ vorhanden sind. das sind $2l - 1$ Stück. Es genügt, uns mit einer von ihnen zu befassen. Wir schreiben sie hiemit an, wobei wir die gesuchte Eigenwertstörung einfach mit ε (ohne Index) bezeichnen:

$$(73) \quad \begin{vmatrix} -\varepsilon & \varepsilon_{m+1, m} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \varepsilon_{m+1, m} & -\varepsilon & \varepsilon_{m+2, m} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_{m+2, m} & -\varepsilon & \varepsilon_{m+3, m} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{m+3, m} & -\varepsilon & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon_{l-1, m} & -\varepsilon \end{vmatrix}$$

Dividiert man hier jedes Glied durch den gemeinsamen Faktor $6lg$ der $\varepsilon_{n, m}$, vgl. (72), und sieht für den Augenblick

$$(74) \quad k^* = -\frac{\varepsilon}{6lg}$$

als Unbekannte an, so hat obige Gleichung $(l - m)$ -ten Grades die Wurzeln

$$(75) \quad k^* = \pm (l - m - 1), \pm (l - m - 3), \pm (l - m - 5) \dots$$

welche Reihe mit ± 1 oder mit 0 (einschließlich) abbricht, je nachdem der Grad $l - m$ gerade oder ungerade ist. Den Beweis dafür findet man — leider nicht im mathematischen Anhang, da er mir nicht gelungen ist.

Bilden wir die Reihe (75) für jeden der Werte $m = 0, 1, 2 \dots (l - 1)$, so haben wir in den Zahlen

$$(76) \quad \varepsilon = -6lg k^*$$

die Gesamtheit der auftretenden *Störungen der Hauptquantenzahl* l vor uns. Um die gestörten Eigenwerte E (Termniveaus) der vorgelegten Gleichung (32) zu finden, haben nur noch (76), unter Rücksicht auf die Bedeutung der Abkürzungen g nach (68) und a_0 nach (63), einzutragen in

$$(77) \quad E = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 (l + \varepsilon)^2}.$$

Man findet nach Reduktion

$$(78) \quad E = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2} - \frac{3}{8} \frac{h^2 F l k^*}{\pi^2 m e}.$$

Der Vergleich mit (62) zeigt, daß k^* die *Differenz* der parabolischen Quantenzahlen $k_2 - k_1$ ist. Nach (75) und mit Rücksicht auf den eben vorhin erwähnten Wertebereich von m ist k^* auch wirklich eben derselben Werte fähig wie die eben genannte Differenz, nämlich der Werte $0, 1, 2 \dots (l - 1)$. Auch für die *Vielfachheit*, in der k^* und die Differenz $k_2 - k_1$ auftritt, findet man, wenn man sich die Mühe nehmen will, sie zu überlegen, selbstverständlich denselben Wert, nämlich $l - |k^*|$.

Wir haben damit die Eigenwertstörungen erster Ordnung auch aus der allgemeineren Theorie errechnet. Der nächste Schritt wäre nun die Auflösung des linearen Gleichungssystems (21') der allgemeinen Theorie nach den α -Größen. Diese würden dann nach (18) (vorläufig mit $\lambda = 0$) die gestörten Eigenfunktionen nullter Ordnung liefern, das heißt aber natürlich gar nichts anderes denn eine Darstellung der Eigenfunktionen (64) als lineare Formen der Eigenfunktionen (70). Die Auflösung von (21') würde in unserem Falle natürlich nichts weniger als eindeutig sein, wegen der erheblichen Vielfachheit der Wurzeln ε . Die Auflösung vereinfacht sich erheblich durch die Bemerkung, daß die Gleichungen in *ebenso viele*, nämlich in $2l - 1$, Gruppen, oder, um den oben gewählten Ausdruck beizubehalten, *Halbgruppen* mit völlig getrennten Variablen zerfallen, als die oben untersuchte Determinante Faktoren von der Art (73) besitzt; und durch die weitere Bemerkung, daß es gestattet ist, nach Wahl eines bestimmten ε -Wertes bloß die Variablen α einer *einzig*en Halbgruppe als von Null verschieden anzusehen, und zwar einer solchen, deren Determinante (73) für den gewählten ε -Wert verschwindet. Die Bestimmung dieser Halbgruppe von Variablen wird dann *eindeutig*.

Aber dem Zweck, die allgemeine Methode von § 2 durch ein Beispiel zu erläutern, ist jetzt wohl genüge geschehen. Da die Fortsetzung der Rechnung kein besonderes physikalisches Interesse bietet, habe ich mich nicht weiter bemüht, die Determinantenquotienten, als welche die Koeffizienten κ sich unmittelbar darbieten, in eine übersichtlichere Gestalt zu bringen oder die Hauptachsentransformation auf andere Weise zu bewerkstelligen.

Im ganzen wird man sagen müssen, daß im vorliegenden Fall die Methode der säkularen Störungen (§ 5) erheblich verständlicher ist als die direkte Verwendung eines Separationssystems (§ 3). Ich glaube, daß dies auch für andere Fälle Geltung haben dürfte. In der gewöhnlichen Mechanik ist es bekanntlich im allgemeinen umgekehrt.

III. Mathematischer Anhang

Vorbemerkung: Es ist nicht beabsichtigt, hier alle Rechnungen, die im Text unterdrückt wurden, lückenlos im Detail nachzutragen. Auch ohne das ist die vorliegende Note leider schon allzusehr angeschwollen. Es sollen hauptsächlich nur die Rechenmethoden kurz beschrieben werden, die ein anderer zu ähnlicher Arbeit mit Vorteil gebrauchen kann, falls ihm nicht — was sehr wohl möglich ist — bessere in den Sinn kommen.

1. Die verallgemeinerten Laguerreschen Polynome und Orthogonalfunktionen

Das k -te Laguerresche Polynom $L_k(x)$ genügt der Differentialgleichung¹⁾

$$(101) \quad xy'' + (1-x)y' + ky = 0.$$

Ersetzen wir hier zuerst k durch $n+k$ und differenzieren wir dann n -mal, so finden wir, daß die n -te Derivierte des $n+k$ -ten Laguerreschen Polynoms, die wir stets mit L_{n+k}^n bezeichnen, der Gleichung genügt

$$(102) \quad xy'' + (n+1-x)y' + ky = 0.$$

1) Courant-Hilbert, Kap. II. § 11, 5. S. 78. Gleichung (72).

Ferner findet man durch leichte Transformation für $e^{-\frac{x}{2}} L_{n+k}^n(x)$ die Gleichung gültig

$$(103) \quad y'' + \frac{n+1}{x} y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2} \right) \frac{1}{x} \right) y = 0,$$

was im § 3, nach Gleichung (41), Verwendung fand. Die zugehörigen verallgemeinerten Laguerreschen Orthogonalfunktionen sind

$$(104) \quad x^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{x}{2}} L_{n+k}^n(x).$$

Ihre Gleichung ist (beiläufig bemerkt) folgende

$$(105) \quad y'' + \frac{1}{x} y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2} \right) \frac{1}{x} - \frac{n^2}{4x^2} \right) y = 0.$$

Wir wenden uns der Gleichung (103) zu. Betrachten wir darin n als festgegebene (reelle) ganze Zahl, k als Eigenwertparameter, so hat nach dem Gesagten die Gleichung im Grundgebiet $x \geq 0$ jedenfalls die Eigenfunktionen

$$(106) \quad e^{-\frac{x}{2}} L_{n+k}^n(x)$$

zu den Eigenwerten

$$(107) \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Im Text ist behauptet worden, daß sie keine weiteren, vor allem, daß sie kein Streckenspektrum besitzt. Das scheint paradox, denn die Gleichung

$$(108) \quad \frac{d^2 y}{d\xi^2} + \frac{n+1}{\xi} \frac{dy}{d\xi} + \left(-\frac{1}{(2k+n+1)^2} + \frac{1}{\xi} \right) y = 0,$$

in welche (103) durch die Substitution

$$(109) \quad \xi = \left(k + \frac{n+1}{2} \right) x$$

übergeht, *besitzt* ein Streckenspektrum, wenn man darin

$$(110) \quad E = -\frac{1}{(2k+n+1)^2}$$

als Eigenwertparameter auffaßt; nämlich alle positiven Werte von E sind Eigenwerte (vgl. „Erste Mitteilung“, Analyse der dortigen Gleichung (7)).

Daß nun aber diesen positiven E -Werten *keine* Eigenwerte k von (103) entsprechen können, folgt aus dem Umstand, daß die betreffenden k -Werte ja nach (110) *komplex* ausfallen

würden, was nach allgemeinen Sätzen¹⁾ unmöglich ist. Jeder reelle Eigenwert von (103) gibt nach (110) zu einem *negativen* Eigenwert von (108) Anlaß. Ferner weiß man (vgl. „Erste Mitteilung“), daß (108) keine anderen negativen Eigenwerte besitzt, als genau diejenigen, die nach (110) aus der Zahlenmenge (107) entspringen. Es bliebe also nur noch die eine Möglichkeit, daß in der Reihe (107) gewisse negative k -Werte fehlen, die beim Auflösen von (110) nach k wegen der Doppeldeutigkeit beim Wurzelanziehen auftreten. Aber auch das ist unmöglich, denn die betreffenden k -Werte fallen algebraisch kleiner aus als $-\frac{n+1}{2}$ und können daher nach allgemeinen Sätzen²⁾ nicht Eigenwerte von Gleichung (103) sein. Die Eigenwertreihe (107) ist also vollständig, w. z. b. w.

Das Vorstehende dient auch zum Nachtrag des Beweises, daß die Funktionen (70) die Eigenfunktionen von (67) (mit Unterdrückung des Störungsgliedes) zu den Eigenwerten (69) sind. Man hat nur die Lösungen von (67) als Produkt einer Funktion von ϑ , φ und einer Funktion von η anzusetzen. Die Gleichung in η kann leicht auf die Form (105) gebracht werden, das einzig besondere ist, daß unser hiesiges n dort stets eine ungerade Zahl, nämlich das dortige $2n + 1$ ist.

2. Bestimmte Integrale über Produkte zweier Laguerrescher Orthogonalfunktionen

Die Laguerreschen Polynome können in folgender Weise als Koeffizienten der Reihenentwicklung einer sogenannten „erzeugenden Funktion“ der Hilfsvariablen t zusammengefaßt werden³⁾:

$$(111) \quad \sum_{k=0}^{\infty} L_k(x) \frac{t^k}{k!} = e^{-\frac{x t}{1-t}}.$$

Ersetzen wir hier zuerst k durch $n + k$ und differenzieren sodann n -mal nach x , so erhalten wir die erzeugende Funktion unserer verallgemeinerten Polynome

1) Courant-Hilbert, Kap. III. § 4, 2. S. 115.

2) Courant-Hilbert, Kap. V. § 5, 1. S. 240.

3) Courant-Hilbert, Kap. II. § 11, 5. S. 78. Gleichung (68).

$$(112) \quad \sum_{k=0}^{\infty} L_{n+k}^n(x) \frac{t^k}{(n+k)!} = (-1)^n \frac{e^{-\frac{x}{1-t}}}{(1-t)^{n+1}}.$$

Um nun mit ihrer Hilfe solche Integrale auszuwerten, wie sie im Text zum erstenmal in dem Ausdruck (52) auftreten, oder allgemeinere, wie sie im § 4 bei der Auswertung von (65) und ebenso wieder im § 5 benötigt werden, verfahren wir folgendermaßen. Wir schreiben (112) ein zweites Mal an, wobei wir aber sowohl den festen Index n als auch den laufenden Index k mit einem Strich versehen und die Unbestimmte t durch s ersetzen. Diese zwei Gleichungen multiplizieren wir ineinander, die linke mit der linken, die rechte mit der rechten Seite. Alsdann multiplizieren wir noch mit

$$(113) \quad x^p e^{-x}$$

und integrieren nach x von 0 bis ∞ . p soll — für unsere Zwecke genügt das — eine positive ganze Zahl sein. Die Integration ist rechter Hand elementar ausführbar und man erhält:

$$(114) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{k'=0}^{\infty} \frac{t^k s^{k'}}{(n+k)!(n'+k')!} \int_0^{\infty} x^p e^{-x} L_{n+k}^n(x) L_{n'+k'}^{n'}(x) dx &= \\ &= (-1)^{n+n'} p! \frac{(1-t)^{p-n} (1-s)^{p-n'}}{(1-ts)^{p-1}}. \end{aligned} \right.$$

Da hat man nun links die gesuchten Integrale aufgereiht wie an einer Perlenschnur und hat bloß das jeweils benötigte abzulösen, indem man rechts den Koeffizienten von $t^k s^{k'}$ aufsucht. Dieser Koeffizient ist stets eine einfache Summe und zwar in den Fällen, die im Text vorkommen, stets eine endliche Summe mit nur ganz wenigen Gliedern (bis zu drei). Allgemein ergibt sich

$$(115) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^{\infty} x^p e^{-x} L_{n+k}^n(x) L_{n'+k'}^{n'}(x) dx &= p! (n+k)!(n'+k')! \cdot \\ &\cdot \sum_{\tau=0}^{\leq k, k'} (-1)^{n+n'+k+k'+\tau} \binom{p-n}{k-\tau} \binom{p-n'}{k'-\tau} \binom{-p-1}{\tau}. \end{aligned} \right.$$

Die Summe bricht nach der nichtgrößeren der beiden Zahlen k, k' ab, sie beginnt in Wirklichkeit oft erst bei einem positiven τ , da Binomialkoeffizienten, deren untere Zahl die obere übersteigt, verschwinden. Beispielsweise ist für das Nennerintegral von (52) zu setzen: $p = n' = n$ und $k' = k$. Dann darf τ nur den *einen* Wert k annehmen und man bestätigt die Angabe (55) des Textes. Für das Zählerintegral in (52) hat bloß p einen anderen Wert, nämlich $p = n + 2$. τ hat jetzt die Werte $k - 2, k - 1$ und k anzunehmen und man erhält nach sehr leichter Reduktion die Formel (54) des Textes. — In ganz derselben Weise werden auch die im § 5 auftretenden Integrale mit Laguerreschen Funktionen ausgewertet.

Integrale vom Typus (115) können wir also jetzt als bekannt ansehen und haben uns nur noch mit dem in § 4 bei der Berechnung der Intensitäten auftretenden Fall zu beschäftigen (vgl. den Ausdruck (65) und die darin einzutragenden Funktionen (64)), daß die beiden Laguerreschen Orthogonalfunktionen, über deren Produkt zu integrieren ist *nicht dasselbe Argument haben*, sondern wie dort z. B. die Argumente $\lambda_1/l\alpha_0$ und $\lambda_1/l'\alpha_0$, wo l und l' die Hauptquantenzahlen der beiden Niveaus sind, die wir kombiniert haben. Als allgemeinen Typus betrachten wir das Integral

$$(116) \quad J = \int_0^{\infty} x^p e^{-\frac{\alpha + \beta}{2} x} L_{n+k}^n(\alpha x) L_{n'+k'}^{n'}(\beta x) dx.$$

Da kann man nun äußerlich auf verschiedene Art vorgehen. Erstens läßt sich das frühere Verfahren glatt übertragen, nur tritt auf der rechten Seite von (114) dann ein etwas komplizierterer Ausdruck auf, nämlich im Nenner die Potenz eines Quadrinoms statt, wie dort, eines Binoms. Und das macht die Sache etwas unübersichtlich, denn auf der rechten Seite von (114) erscheint dann statt der dreifachen eine fünffache und auf der rechten Seite von (115) daher immer noch eine dreifache Summe statt einer einfachen. Etwas übersichtlicher fand ich folgende Substitution

$$(117) \quad \frac{\alpha + \beta}{2} x = y$$

daher

$$(118) \quad \begin{cases} \alpha x = \left(1 + \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\right) y \\ \beta x = \left(1 - \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\right) y \end{cases}$$

und sodann Entwicklung der beiden Polynome in ihre Taylorreihen, die ja endlich sind und zu Koeffizienten Polynome ihresgleichen haben. Man erhält so mit den Abkürzungen

$$(119) \quad \sigma = \frac{2}{\alpha + \beta} \quad \gamma = \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}$$

folgendes

$$(120) \quad \begin{cases} J = \sigma^{p+1} \sum_{\lambda=0}^k \sum_{\mu=0}^{k'} \\ (-1)^\mu \frac{\gamma^{\lambda+\mu}}{\lambda! \mu!} \int_0^\infty y^{p+\lambda+\mu} L_{n+k}^{\lambda}(y) L_{n'+k'}^{\mu}(y) dy. \end{cases}$$

Damit ist die Berechnung von J auf den einfacheren Integraltypus (115) zurückgeführt. Die Doppelsumme in (120) ist im Falle der Balmerlinien verhältnismäßig gutartig, da hier einer der beiden k -Werte, nämlich der auf das zweiquantige Niveau bezügliche, den Wert 1 nicht überschreitet, mithin λ höchstens zwei Werte durchläuft und, wie sich weiter herausstellt, μ höchstens vier Werte. Der Umstand, daß unter den auf das zweiquantige Niveau bezogenen Polynomen in (120) keine anderen als

$$L_0 = 1, \quad L_1 = -x + 1, \quad L_1^1 = -1$$

vorkommen, gestattet weitere Vereinfachungen. Immerhin muß man sich durch eine Anzahl Tabellen durchrechnen und es ist recht bedauerlich, daß die in den Tabellen des Textes angegebenen Intensitätszahlen sich vorläufig nicht ihrem allgemeinen Bau nach durchschauen lassen. Zum guten Glück bestehen die Summenrelationen zwischen den \parallel - und den \perp -Komponenten, so daß man sich wenigstens vor Rechenfehlern mit einiger *Wahrscheinlichkeit* sicher fühlen darf.

3. Integrale mit Kugelfunktionen

Zur Durchführung der Rechnungen im § 5 sind drei einfache Integralbeziehungen zwischen zugeordneten Kugelfunk-

tionen nötig, die ich zur Bequemlichkeit anderer hierher setze, da ich sie an den Stellen, wo ich nachgesehen habe, nicht finden konnte. Wir definieren wie üblich

$$(121) \quad P_n^m(\cos \vartheta) = \sin^m \vartheta \frac{d^m P_n(\cos \vartheta)}{(d \cos \vartheta)^m}.$$

Dann gilt

$$(122) \quad \int_0^\pi [P_n^m(\cos \vartheta)]^2 \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!}$$

(Normierungsrelation).

Ferner

$$(123) \quad \left\{ \int_0^\pi P_n^m(\cos \vartheta) P_{n'}^m(\cos \vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = 0 \right.$$

für $|n - n'| \neq 1$.

Hingegen

$$(124) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^\pi P_n^m(\cos \vartheta) P_{n-1}^m(\cos \vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \\ & = \frac{n+m}{2n+1} \int_0^\pi P_{n-1}^m(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2(n+m)!}{(4n^2-1)(n-m-1)!}. \end{aligned} \right.$$

Die letzten beiden Relationen sind bestimmend für die „Auswahl“ der Determinantenglieder auf S. 480 des Textes. Sie sind übrigens auch sonst von fundamentaler Bedeutung für die Theorie der Spektren, denn es liegt auf der Hand, daß das Auswahlprinzip der azimutalen Quantenzahl auf ihnen (und zwei weiteren mit $\sin^2 \vartheta$ statt $\cos \vartheta \sin \vartheta$) beruht.

Zusatz bei der Korrektur:

Hr. W. Pauli jr. teilt mir mit, daß er mittels einer Modifikation der in Ziffer 2 des Anhangs angegebenen Berechnungsweise zu folgenden geschlossenen Formeln für die Gesamtintensitäten der Linien der Lymanserie und der Balmerie gelangt ist. Für die Lymanserie

$$v_{l,1} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{l^2} \right); \quad J_{l,1} = \frac{2^7 \cdot (l-1)^{2l-1}}{l \cdot (l+1)^{2l+1}}.$$

Für die Balmerreihe

$$v_{l,2} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{l^2} \right); \quad J_{l,2} = \frac{4^3 \cdot (l-2)^{2l-3}}{l \cdot (l+2)^{2l+3}} (3l^2 - 4)(5l^2 - 4).$$

Diesen Ausdrücken sind die Gesamtintensitäten bei Emission Amplitudenquadrat mal vierter Potenz der Schwingungszahl) innerhalb der betreffenden Serie proportional. Für die Balmerreihe sind die aus der Formel folgenden Zahlen in vollkommener Übereinstimmung mit den auf S. 476 angegebenen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Mai 1926)
