

Asymptotische Entwicklung der Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel

VON HERMANN K. WIMMEL **

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. 14 a, 738—749 [1959]; eingegangen am 18. Februar 1959)

In Erweiterung einer Arbeit von VINEY¹ wird für die Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel eine asymptotische Entwicklung angegeben, welche eine schnelle und — wie die Restgliedabschätzung zeigt — für die Praxis hinreichend genaue numerische Auswertung der Zustandssumme des starren symmetrischen Rotators selbst, sowie des entsprechenden Rotationsanteils der thermodynamischen Funktionen, in einem weiten Temperaturbereich ermöglicht. Bei allen Molekülen der Punktsymmetriegruppen C_p , C_{pv} , C_{ph} , D_p , D_{pd} , D_{ph} mit $p=2, 3, 4, 6$ finden die statistischen Gewichte der Rotationszustände Berücksichtigung; es zeigt sich, daß in die asymptotische Entwicklung der Zustandssumme nur der Mittelwert der statistischen Gewichte als Faktor eingeht, so daß die asymptotischen Ausdrücke für die thermodynamischen Funktionen von der Molekülsymmetrie und den Kernspins unabhängig werden. Bei der Herleitung der Resultate finden modifizierte EULERSche Summenformeln Anwendung. Das Ergebnis ist von speziellem Interesse für die Theorie der statischen Orientierungspolarisation polarer Gase und ihres dielektrischen Verhaltens im Mikrowellengebiet.

A. Einleitung

Im Zusammenhang mit neueren Untersuchungen^{2–7} über das dielektrische Verhalten von Gasen, deren Moleküle symmetrische Kreisel sind, hat die Frage nach einer schnellen und doch hinreichend exakten Auswertung des Rotationsanteils der Zustandssumme symmetrischer Kreisel-Moleküle (im folgenden meist kurz als Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel bezeichnet) erhöhtes Interesse gewonnen. Wie a. a. O.^{6–8} gezeigt wird, spielt nämlich die Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel an zwei verschiedenen Stellen der quantenmechanischen Theorie der Orientierungspolarisation von Gasen eine wichtige Rolle. Einmal ist der Rotationsanteil der molekularen Zustandssumme bei beliebiger Molekülgestalt (linearer, symmetrischer oder asymmetrischer Kreisel) mitbestimmend für den Absolutwert der Orientierungspolarisation und -absorption, da sein reziproker Wert als Normierungsfaktor in den Ausdruck für die DK und die Mikrowellenabsorption eingeht. Zweitens ist dieser Rotationsanteil der molekularen Zustandssumme mit anderen Größen eng verknüpft, welche in die Theorie der Orientierungspolarisation von Gasen, deren

Moleküle symmetrische Kreisel sind, eingehen. Im Falle symmetrischer Kreisel-Moleküle tritt bekanntlich die besondere Erscheinung auf, daß sich die Orientierungspolarisation aus einem Rotations- und einem Versationsanteil zusammensetzt. Der erste Anteil kommt dabei durch die vom polarisierenden elektrischen Feld bewirkte Änderung der Rotationsbewegung der jeweils rotierenden molekularen Dipolkomponente zustande, während der zweite Anteil durch relaxierendes Umklappen der jeweils nicht rotierenden Dipolkomponente in andere Orientierungszustände hervorgerufen wird^{6,7}. Die entsprechenden beiden Anteile der statischen Orientierungspolarisation und der integralen Absorption lassen sich durch zwei Summenausdrücke R und V darstellen, für welche vom Verfasser die Bezeichnungen Rotationssumme und Versationssumme vorgeschlagen wurden⁷. Diese Summen, in welchen — im Gegensatz zur Zustandssumme — im wesentlichen Intensitäten, d. h. Produkte aus dem Quadrat eines Matricelementes und der relativen Besetzungszahl eines Rotationszustandes, summiert werden, stehen in enger Beziehung zur Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel. Man kann diese Beziehungen benutzen, um die Berechnung der Rotations-

* Im wesentlichen entnommen aus H. K. WIMMEL, Dissertation, Freiburg i. Br. 1958.

** Zur Zeit Sloane Physics Laboratory, Yale University, New Haven, Connecticut, USA.

¹ I. E. VINEY, Proc. Camb. Phil. Soc. **29**, 142 u. 407 [1933].

² J. E. WALTER u. W. D. HERSHBERGER, J. Appl. Phys. **17**, 814 [1946].

³ B. BLEANEY u. J. H. N. LOUBSER, Proc. Phys. Soc., Lond. A **63**, 483 [1950].

⁴ P. SWARUP, Z. Phys. **144**, 632 [1956].

⁵ A. A. MARYOTT u. G. BIRNBAUM, J. Chem. Phys. **24**, 1022 [1956]. — G. BIRNBAUM, J. Chem. Phys. **27**, 360 [1957]. — G. BIRNBAUM u. A. A. MARYOTT, J. Chem. Phys. **29**, 1422 [1958].

⁶ H. K. WIMMEL u. W. MAIER, Z. Naturforsch. **13 a**, 48 [1958].

⁷ W. MAIER u. H. K. WIMMEL, Z. Phys. **153**, 297 [1958]; **154**, 133 [1959].

⁸ H. K. WIMMEL, Z. Phys. (in Vorbereitung).



und Versationssumme im wesentlichen auf die Berechnung der Zustandssumme zurückzuführen⁸.

In dieser Arbeit wird daher die Auswertung der Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel behandelt, mit Beschränkung auf jenen Bereich höherer Temperaturen, in welchem eine direkte numerische Summation der Zustandssumme zu langwierig erscheint. Die Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel hat bekanntlich die Form:

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{+J} g_{JK} (2J+1) e^{-b J(J+1) - c K^2} \\ = \sum_{K=-\infty}^{+\infty} \sum_{J=|K|}^{\infty} g_{JK} (2J+1) e^{-b J(J+1) - c K^2}. \quad (1)$$

Hierbei sind J und K die Quantenzahlen des symmetrischen Rotators (die Summation über die dritte Quantenzahl, M , ist schon ausgeführt), und die g_{JK} bezeichnen die statistischen Gewichte der Rotationszustände. Statt K die Werte von $-J$ bis $+J$ annehmen zu lassen, ist es manchmal bequemer, K auf die nichtnegativen Werte von 0 bis $+J$ zu beschränken. Die Zustände mit $K \neq 0$ müssen dann doppelt gezählt werden; statt der g_{JK} hat man neue Größen G_{JK} als effektive statistische Gewichte einzuführen, die sich folgendermaßen aus den g_{JK} errechnen:

$$G_{J,K=0} = g_{J,K=0}; \quad G_{J,K \neq 0} = 2 g_{J,K \neq 0}. \quad (2)$$

Die Bedeutung der übrigen Größen in Gl. (1) ist

$$b = \frac{h^2}{8 \pi^2 k T} \frac{1}{I_b}; \quad c = \frac{h^2}{8 \pi^2 k T} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \quad (3)$$

mit $2c \geq -b$,

wobei I_a das Hauptträgheitsmoment bezüglich der Figurenaxe, I_b das Hauptträgheitsmoment bezüglich jeder senkrecht zur Figurenaxe gerichteten Achse ist.

Die Auswertung der Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel bedeutet die Summation einer bei gewöhnlichen Temperaturen sehr langsam konvergierenden Doppelreihe. In manchen Fällen ist schon der Näherungswert, den man durch Ersetzen der Summen durch Integrale erhält, von ausreichender Genauigkeit. Die genauere Berechnung führt (auf funktionentheoretischem Wege oder einfacher nach der EULERSchen Summenformel) auf eine asymptotische Entwicklung nach Potenzen der Größen b , c und $a = b + c$. Die ersten Glieder dieser Entwicklungen sind durch die Arbeiten von VINEY¹ und KASSEL⁹ seit langem bekannt, allerdings nur für den

Fall des verlängerten symmetrischen Kreisel. Da die genannten Autoren den Einfluß der statistischen Gewichte nicht berücksichtigt und keine Restgliedabschätzung durchgeführt haben, können sie keine Angabe über die Güte ihrer Näherungsformel machen.

In der vorliegenden Arbeit werden daher die Ergebnisse von VINEY und KASSEL in der folgenden Weise ergänzt und verallgemeinert: Durch Berechnung des allgemeinen Gliedes wird die asymptotische Entwicklung für die Zustandssumme vollständig bestimmt und so ihre Auswertung auch noch bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen möglich gemacht. Dabei ergibt sich auch der Beweis, daß die berechnete asymptotische Entwicklung sowohl für verlängerte als auch für abgeplattete Kreisel gültig ist. Durch Abschätzung des Restgliedes wird ferner eine obere Schranke für den Fehler der Auswertung gefunden. Danach liefern – wenigstens für nicht allzu tiefe Temperaturen – bereits einige wenige Glieder der asymptotischen Entwicklung einen ausgezeichneten Näherungswert für die Zustandssumme. Schließlich wird bewiesen, daß die asymptotische Entwicklung bis auf einen Zahlenfaktor (= Mittelwert der statistischen Gewichte) ungeändert bleibt, falls man die statistischen Gewichte der Rotationszustände berücksichtigt. Der Beweis wird nur für die Punktsymmetriegruppen

$$C_p, C_{pv}, C_{ph}, D_p, D_{pd}, D_{ph} \quad \text{mit } p = 2, 3, 4, 6 \quad (4)$$

durchgeführt, kann aber – in etwas anderer Form – auch für andere Zähligkeiten p der Symmetrieachse und für die dem Kugelkreisel entsprechenden höhersymmetrischen Punktgruppen erbracht werden.

Diese Verallgemeinerungen wurden möglich durch verbesserte Methoden, nämlich Verwendung modifizierter EULERScher Summenformeln, die in Abschnitt D hergeleitet werden, und durch Gebrauch expliziter Ausdrücke für beliebig hohe Ableitungen der Funktionen $e^{-a x^2}$ und $x \cdot e^{-a x^2}$, welche in Beziehung zu den HERMITESchen Polynomen stehen. Es sollte erwähnt werden, daß die hiermit erreichte Verfeinerung in der Auswertung der Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel nur ein erster Schritt ist auf dem Wege zu einer genaueren Auswertung der vollständigen Zustandssumme symmetrischer Kreisel-Moleküle, welche vor allem die Berücksichtigung der hier ganz vernachlässigten Wechselwirkung zwischen Molekülrotation und -schwingung erfordern würde.

⁹ L. S. KASSEL, J. Chem. Phys. **1**, 576 [1933]. Chem. Rev. **18**, 277 [1936].

B. Berücksichtigung der statistischen Gewichte

Die Aufgabe, für die Zustandssumme Z eine asymptotische Entwicklung herzuleiten, welche den Einfluß der statistischen Gewichte wiedergibt, scheint die Behandlung vieler verschiedener Einzelfälle zu erfordern, da die statistischen Gewichte nicht nur bezüglich ihrer absoluten Zahlenwerte, sondern auch in der Periodizität ihrer Abhängigkeit von den Rotationsquantenzahlen J und K variieren — je nach der Punktgruppe des vorliegenden Moleküls¹⁰. Die periodische Abhängigkeit der statistischen Gewichte von den Quantenzahlen (vgl. Abschnitt G) ermöglicht es aber gerade, die Zustandssumme für alle symmetrischen Kreismoleküle mit einer 1-, 2-, 3-, 4- oder 6-zähligen Symmetrieachse und beliebigen Kernspins auf die folgenden drei (die statistischen Gewichte nicht mehr enthaltenden) Summen zurückzuführen:

$$S_{KJ}^{(p)} = \sum_{K=-\infty}^{+\infty} \sum_{J=p|K|}^{\infty} (2J+1) e^{-bJ(J+1)-c p^2 K^2}, \quad (5)$$

$$s_J(0) = \sum_{J=0}^{\infty} (J + \frac{1}{2}) e^{-bJ(J+1)}, \quad (6)$$

$$\bar{s}_J(0) = \sum_{J=0}^{\infty} (J + \frac{1}{4}) e^{-4bJ(J+1/2)}. \quad (7)$$

Um das zu zeigen, betrachten wir die verschiedenen möglichen Arten der periodischen Abhängigkeit der statistischen Gewichte von J und K (eine Fallunterscheidung nach den absoluten Zahlenwerten der statistischen Gewichte ist nicht erforderlich). Da nach WILSON¹¹ nur die Dreh-Untergruppe der Punktsymmetriegruppe eines Moleküls für die Periodizität der Abhängigkeit der statistischen Gewichte von den Rotationsquantenzahlen maßgebend ist, haben wir nur die Drehgruppen

$$C_1, C_2, D_2 \equiv V, C_3, D_3, C_4, D_4, C_6, D_6 \quad (8)$$

gesondert zu betrachten. Moleküle der Drehgruppen C_1, C_2, V sind nur in Ausnahmefällen symmetrische Kreisel, Moleküle mit einer 3- oder mehrzähligen Drehachse dagegen immer. Im einzelnen folgt:

Bei Molekülen mit der Drehgruppe C_1 (keine Drehsymmetrie) haben alle Rotationszustände gleiche statistische Gewichte, d. h.

$$g_{JK} \equiv \bar{g}^{(1)},$$

und die Zustandssumme schreibt sich als

$$Z^{(1)} = \bar{g}^{(1)} \cdot S_{KJ}^{(1)}.$$

Im Falle der Drehgruppen C_2 und V haben wir die folgenden statistischen Gewichte zu unterscheiden:

$$g_{J, K=2k \neq 0}; \quad g_{J, K=2k+1}; \quad g_{J=2j, K=0}; \quad g_{J=2j+1, K=0}.$$

Die Zustandssumme läßt sich demnach folgendermaßen zerlegen:

$$Z^{(2)} = g_{J, K=2k+1} \cdot S_{KJ}^{(1)} + (g_{J, K=2k \neq 0} - g_{J, K=2k+1}) \cdot S_{KJ}^{(2)} \\ + (g_{J=2j+1, K=0} - g_{J, K=2k \neq 0}) \cdot 2 s_J(0) + (g_{J=2j, K=0} - g_{J=2j+1, K=0}) \cdot 4 \bar{s}_J(0).$$

Entsprechend lautet die Zerlegung der Zustandssumme für Moleküle mit einer 3-zähligen Drehachse:

$$Z^{(3)} = g_{J, K=3k \pm 1} \cdot S_{KJ}^{(1)} + (g_{J, K=3k \neq 0} - g_{J, K=3k \pm 1}) \cdot S_{KJ}^{(3)} \\ + (g_{J=2j+1, K=0} - g_{J, K=3k \neq 0}) \cdot 2 s_J(0) + (g_{J=2j, K=0} - g_{J=2j+1, K=0}) \cdot 4 \bar{s}_J(0).$$

Entsprechend für Moleküle mit einer 4-zähligen Drehachse:

$$Z^{(4)} = g_{J, K=2k+1} \cdot S_{KJ}^{(1)} + (g_{J, K=4k+2} - g_{J, K=2k+1}) \cdot S_{KJ}^{(2)} + (g_{J, K=4k \neq 0} - g_{J, K=4k+2}) \cdot S_{KJ}^{(4)} \\ + (g_{J=2j+1, K=0} - g_{J, K=4k \neq 0}) \cdot 2 s_J(0) + (g_{J=2j, K=0} - g_{J=2j+1, K=0}) \cdot 4 \bar{s}_J(0).$$

Entsprechend für Moleküle mit einer 6-zähligen Drehachse:

$$Z^{(6)} = g_{J, K=6k \pm 1} \cdot S_{KJ}^{(1)} + (g_{J, K=6k \pm 2} - g_{J, K=6k \pm 1}) \cdot S_{KJ}^{(2)} \\ + (g_{J, K=6k+3} - g_{J, K=6k \pm 1}) \cdot S_{KJ}^{(3)} + (g_{J, K=6k \neq 0} + g_{J, K=6k \pm 1} - g_{J, K=6k \pm 2} - g_{J, K=6k+3}) \cdot S_{KJ}^{(6)} \\ + (g_{J=2j+1, K=0} - g_{J, K=6k \neq 0}) \cdot 2 s_J(0) + (g_{J=2j, K=0} - g_{J=2j+1, K=0}) \cdot 4 \bar{s}_J(0).$$

¹⁰ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1955.

¹¹ E. B. WILSON, jr., J. Chem. Phys. **3**, 276 [1935].

Die Möglichkeit dieser einfachen Zerlegungen beruht auf dem Umstand, daß für $p = 1, 2, 3, 4, 6$ die statistischen Gewichte für solche Rotationszustände mit $K \neq 0$ identisch sind, deren K -Werte denselben größten gemeinsamen Teiler mit p besitzen, während sich für $K = 0$ höchstens die Zustände mit geradem J und die Zustände mit ungeradem J voneinander durch ihre statistischen Gewichte unterscheiden. Der Beweis hierfür wird in Abschnitt G erbracht.

C. Resultierende asymptotische Entwicklungen

Das Ergebnis des vorigen Abschnittes besagt, daß man aus den asymptotischen Entwicklungen der Doppelreihen $S_{KJ}^{(p)}$ und der einfachen Reihen $s_J(0)$ und $\bar{s}_J(0)$ die asymptotische Entwicklung für die Zustandssumme eines starren symmetrischen Kreiseles mit einer 1-, 2-, 3-, 4- oder 6-zähligen Drehachse und im übrigen beliebigen Zahlenwerten der statistischen Gewichte berechnen kann. Die Herleitung all dieser asymptotischen Entwicklungen soll im Abschnitt E erfolgen, die Mitteilung der Ergebnisse hier.

Für die einfachen Reihen lautet das Ergebnis:

$$2 s_J(0) = e^{b/4} \cdot \sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1 - 2^{1-2\mu}) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} b^{\mu-1} \pm 2 \Delta s_{J,m}(0) \quad (9)$$

mit
$$2 \Delta s_{J,m}(0) \leq \frac{2^{m+1}(m+\frac{1}{2})!}{\pi^{2m}} b^{m-1/2} \cdot e^{b/4}; \quad (9a)$$

$$4 \bar{s}_J(0) = \frac{1}{2} e^{b/4} \sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1 - 2^{1-2\mu}) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} b^{\mu-1} \pm 4 \Delta \bar{s}_{J,m}(0) \quad (10)$$

mit
$$4 \Delta \bar{s}_{J,m}(0) \leq \frac{2^{3m+1}(m+\frac{1}{2})!}{\pi^{2m}} b^{m-1/2} \cdot e^{b/4}. \quad (10a)$$

Hierbei sind die B_n die bekannten BERNOULLISCHEN Zahlen^{12a}, nämlich

$$B_0 = 1, B_2 = \frac{1}{6}, B_4 = -\frac{1}{30}, B_6 = \frac{1}{42}, B_8 = -\frac{1}{30}, B_{10} = \frac{5}{66} \text{ usf.}, \quad (11)$$

$$B_1 = -\frac{1}{2}; B_3 = B_5 = B_7 \text{ usf.} = 0.$$

Die Reihen $s_J(0)$ und $4 \bar{s}_J(0)$ besitzen also dieselbe asymptotische Entwicklung und unterscheiden sich nur durch ihre Restgliedabschätzung. Die asymptotische Entwicklung von $s_J(0)$ ist für die Theorie linearer Kreisele von Bedeutung und wurde schon von MULHOLLAND¹³ auf funktionentheoretischem Wege hergeleitet.

Interessanterweise besitzen die komplizierten Doppelreihen $S_{KJ}^{(p)}$ des symmetrischen Kreiseles eine ganz ähnliche asymptotische Entwicklung, nämlich:

$$S_{KJ}^{(p)} = \frac{\sqrt{\pi}}{p} e^{(1-x)a/4} \sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1 - 2^{1-2\mu}) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} x^\mu (1-x)^{\mu-1} a^{\mu-1/2} \pm \Delta S_{KJ,m}^{(p)} \quad (12)$$

mit
$$-1 \leq x = \frac{c}{a} < +1, \quad 1-x = \frac{b}{a}, \quad a = b + c = \frac{h^2}{8\pi^2 k T} \frac{1}{I_a}.$$

Die Werte $x = +1, -1, 0$ entsprechen den Fällen des linearen, des ebenen und des Kugel-Kreiseles, jedoch geht aus der in den Abschnitten E und F gegebenen Ableitung hervor, daß die asymptotische Entwicklung (12) im Falle $x = +1$ versagt. Die Abschätzung des Restgliedes ergibt:

$$\Delta S_{KJ,m}^{(p)} \leq \frac{8(\frac{3}{2}-x) e^{(1-x)a/4}}{\pi^2} \left[\frac{2 p^2(l+m) a}{\pi^2} \right]^l \sum_{\mu=0}^m \mu! \left[\frac{(3-2x)(1-x)a}{\pi^2} \right]^{\mu-1} \quad (12a)$$

$$+ \frac{2^{m+1}(m+\frac{1}{2})!}{\pi^{2m}} [(1-x)a]^{m-1/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{p \sqrt{a}} + 1 \right) e^{(1-x)a/4}$$

$$+ \frac{2(m+\frac{1}{2})!}{\pi^{2m}} \frac{2^{m+1}-(2-x)^{m+1}}{x} (1-x)^m a^{m-1/2} \left(\frac{1}{p \sqrt{\pi a}} + 1 \right) e^{(1-x)a/4}.$$

¹² K. KNOPP, Theorie und Anwendung der unendlichen Reihen, Springer-Verlag, Berlin 1947. a) S. 185 f., b) S. 537 ff., c) S. 245–248, d) S. 246.

¹³ H. P. MULHOLLAND, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 280 [1928].

Dabei sind m und l voneinander unabhängige Zahlen ≥ 0 . Die günstigste Abschätzung erhält man für $m = l$.

Aus Gl. (12) folgt, daß die Ausdrücke $p \cdot S_{KJ}^{(p)}$ identische asymptotische Entwicklungen besitzen und sich nur in ihren Restgliedabschätzungen unterscheiden. Es gelten demnach die folgenden asymptotischen Gleichungen:

$$Z^{(p)} \sim \bar{g}^{(p)} S_{KJ}^{(1)} + \Delta g^{(p)} \cdot 2 s_J(0),$$

wobei die $\bar{g}^{(p)}$ die jeweiligen Mittelwerte der statistischen Gewichte sind, nämlich:

$$\left. \begin{aligned} \bar{g}^{(2)} &= \frac{1}{2} (g_{J, K=2k+1} + g_{J, K=2k+0}), \\ \bar{g}^{(3)} &= \frac{2}{3} g_{J, K=3k+1} + \frac{1}{3} g_{J, K=3k+0}, \\ \bar{g}^{(4)} &= \frac{1}{2} g_{J, K=4k+1} + \frac{1}{4} (g_{J, K=4k+2} + g_{J, K=4k+0}), \\ \bar{g}^{(6)} &= \frac{1}{3} (g_{J, K=6k+1} + g_{J, K=6k+2}) + \frac{1}{6} (g_{J, K=6k+3} + g_{J, K=6k+0}), \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

und $\Delta g^{(p)}$ die folgende Bedeutung hat:

$$\Delta g^{(p)} = \frac{1}{2} (g_{J=2j+1, K=0} + g_{J=2j, K=0}) - g_{J, K=pk+0}. \quad (14)$$

In Abschnitt G wird gezeigt werden, daß in allen Fällen die Gleichung

$$\Delta g^{(p)} = 0 \quad (15)$$

gilt. Die Gleichung für $Z^{(p)}$ vereinfacht sich deshalb zu:

$$Z^{(p)} \sim \bar{g}^{(p)} \cdot S_{KJ}^{(1)} \quad \text{für } p = 1, 2, 3, 4, 6. \quad (16)$$

Aus dieser Gleichung ersieht man, daß die Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel und ihre Temperaturableitungen bei Vorliegen einer der Punktgruppen (4) und bei nicht allzu tiefen Temperaturen von der speziellen Punktsymmetriegruppe des Moleküls und den Kernspins unabhängig ist. Je größer die Hauptträgheitsmomente des Moleküls sind, bis zu desto tieferen Temperaturen ist diese Unabhängigkeit der Zustandssumme von Molekülsymmetrie und Kernspins gewahrt. Der Wert der Zustandssumme in diesem Temperaturbereich hängt demnach nur von der absoluten Temperatur und den molekularen Hauptträgheitsmomenten ab. Eine überschlägige Betrachtung zeigt übrigens, daß Gl. (16) auch für alle anderen Werte der Zähligkeit p und für die Drehgruppen **T** und **O** des Kugelschalters gelten sollte; der Beweis dieser Verallgemeinerung ist nur wenig komplizierter als der oben für die Zähligkeiten $p = 1, 2, 3, 4, 6$ gegebene, soll aber hier nicht durchgeführt werden.

Die numerische Auswertung der ersten Glieder der asymptotischen Entwicklung (12) ergibt folgenden asymptotischen Ausdruck für die Zustandssumme des symmetrischen Kreisel:

$$Z^{(p)} = \bar{g}^{(p)} \cdot \sqrt{\pi} \cdot e^{(1-x)a/4} \left\{ (1-x)^{-1} a^{-3/2} + \frac{1}{12} x a^{-1/2} + \frac{7}{480} x^2 (1-x) a^{1/2} \right. \\ \left. + \frac{31}{8064} x^3 (1-x)^2 a^{3/2} + \frac{127}{92160} x^4 (1-x)^3 a^{5/2} \right\} \pm O(a^3). \quad (17)$$

Dies Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von VINEY¹ und KASSEL⁹. Eine numerische Auswertung dieser Gleichung und der entsprechenden Restgliedabschätzung wurde für die Moleküle NH₃ und CH₃Cl³⁵ bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Numerische Werte der Zustandssumme Z (Rotationsanteil) für NH₃ und CH₃Cl³⁵ bei 16 °C und 26 °C, aus der asymptotischen Entwicklung berechnet. Die Fehlerangaben in den Spalten 5 und 6 beziehen sich nur auf den durch die Vernachlässigung des Restgliedes verursachten Fehleranteil (obere Schranke).

Molekül	I_a (10 ⁻⁴⁰ g · cm ²)	I_b	t (°C)	$\frac{Z_{\text{asympt}}}{g}$	$\frac{\Delta Z}{Z}$
NH ₃	4,435	2,815	16	204,4 ± 0,0090	4,4 · 10 ⁻⁵
			26	215,0 ± 0,0090	4,2 · 10 ⁻⁵
CH ₃ Cl ³⁵	5,599	63,100	16	5098 ± 0,052	1,0 · 10 ⁻⁵
			26	5365 ± 0,052	1,0 · 10 ⁻⁵

Aus der asymptotischen Entwicklung (17) der Zustandssumme lassen sich entsprechende Entwicklungen für die innere Energie U und die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, C_v , (alle Größen pro Mol gerechnet) nach den folgenden Formeln be-

rechnen¹⁴:

$$U = -L \frac{d(\ln Z)}{d\vartheta}; \quad C_v = R \vartheta^2 \frac{d^2(\ln Z)}{d\vartheta^2},$$

mit $\vartheta = 1/kT$, L = LOSCHMIDTSche Zahl, R = Gaskonstante. Mit Unterdrückung der Restglieder folgt:

$$U_{\text{rot}} \sim RT \left\{ \frac{\sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1-2^{1-2\mu}) \left(\frac{3}{2} - \mu\right) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} [x(1-x)a]^\mu}{\sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1-2^{1-2\mu}) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} [x(1-x)a]^\mu} - \frac{(1-x)a}{4} \right\}$$

und

$$C_{v,\text{rot}} \sim R \left\{ \frac{\sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1-2^{1-2\mu}) \left(\mu - \frac{3}{2}\right) \left(\mu - \frac{5}{2}\right) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} [x(1-x)a]^\mu}{\sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1-2^{1-2\mu}) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} [x(1-x)a]^\mu} - \left(\frac{\sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1-2^{1-2\mu}) \left(\mu - \frac{3}{2}\right) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} [x(1-x)a]^\mu}{\sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1-2^{1-2\mu}) \frac{B_{2\mu}}{\mu!} [x(1-x)a]^\mu} \right)^2 \right\},$$

wo m eine beliebige nichtnegative ganze Zahl bedeutet. Diese Ausdrücke hängen nicht mehr von $\bar{g}^{(p)}$ ab. Entsprechende asymptotische Ausdrücke lassen sich auch für die freie Energie und die Entropie herleiten, sollen uns aber hier nicht interessieren.

D. Eulersche Summenformeln

Zur Herleitung der obigen asymptotischen Entwicklungen werden in Abschnitt E außer der gewöhnlichen Form (23) der EULERSchen Summenformel auch modifizierte Formen (24) und (25) derselben gebraucht. Da dem Verfasser keine anderweitige Ableitung dieser modifizierten EULER-Formeln bekannt ist, soll eine solche in diesem Abschnitt erfolgen. Dabei werden die entsprechenden Bezeichnungen von KNOPP¹² und eine Beweismethode von WIRTINGER¹⁵ benutzt.

Seien n_1 , n_2 und ν ganze Zahlen und $0 < \delta < 1$, so gilt $f(\nu) = f(n_2 + \delta) - \int_{\nu}^{n_2 + \delta} f'(x) dx$,

falls $f(x)$ im betrachteten Intervall eine stetige Ableitung hat. Daraus folgt:

$$\sum_{\nu=n_1}^{n_2} f(\nu) = (n_2 - n_1 + 1) f(n_2 + \delta) - \sum_{\nu=n_1}^{n_2} \int_{\nu}^{n_2 + \delta} f'(x) dx = (n_2 - n_1 + 1) f(n_2 + \delta) - \int_{n_1 - \delta}^{n_2 + \delta} ([x] - n_1 + 1) \cdot f'(x) dx,$$

wobei $[x]$ die größte ganze Zahl, die kleiner als oder gleich x ist, bedeuten soll. Aufspaltung des Integrals ergibt:

$$\sum_{\nu=n_1}^{n_2} f(\nu) = (n_2 - n_1 + 1) f(n_2 + \delta) + \int_{n_1 - \delta}^{n_2 + \delta} (x - [x] - \frac{1}{2}) \cdot f'(x) dx - \int_{n_1 - \delta}^{n_2 + \delta} (x - n_1 + \frac{1}{2}) \cdot f'(x) dx.$$

Durch partielle Integration des zweiten Integrals erhält man:

$$\sum_{\nu=n_1}^{n_2} f(\nu) = \int_{n_1 - \delta}^{n_2 + \delta} f(x) dx + \left(\frac{1}{2} - \delta\right) \{f(n_2 + \delta) + f(n_1 - \delta)\} + \int_{n_1 - \delta}^{n_2 + \delta} P_1(x) \cdot f'(x) dx$$

¹⁴ R. BECKER, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1955.

¹⁵ W. WIRTINGER, Acta Math. **26**, 255 [1902].

mit

$$P_1(x) = x - [x] - \frac{1}{2}.$$

Falls die im folgenden auftretenden Ableitungen von $f(x)$ alle existieren und stetig sind, ergibt sich aus dieser einfachsten Form der EULERSchen Summenformel durch wiederholte partielle Integration ihre allgemeinere Form:

$$\sum_{\nu=n_1}^{n_2} f(\nu) = \int_{n_1-\delta}^{n_2+\delta} f(x) dx - \sum_{\kappa=0}^k P_{2\kappa+1}(x) \cdot f^{(2\kappa)}(x) \Big|_{n_1-\delta}^{n_2+\delta} + \sum_{\kappa=1}^k P_{2\kappa}(x) \cdot f^{(2\kappa-1)}(x) \Big|_{n_1-\delta}^{n_2+\delta} + \int_{n_1-\delta}^{n_2+\delta} P_{2k+1}(x) \cdot f^{(2k+1)}(x) dx$$

(18)

mit

$$P_n'(x) = P_{n-1}(x), \quad P_{2k+1}(x) = (-1)^{k-1} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2 \sin(2m\pi x)}{(2m\pi)^{2k+1}}, \quad (19)$$

$$P_{2k}(x) = (-1)^{k-1} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2 \cos(2m\pi x)}{(2m\pi)^{2k}}. \quad (20)$$

Die $P_n(x)$ sind Funktionen der Periode 1, die für $n \geq 2$ überall stetig und differenzierbar sind und im Intervall $0 < x < 1$ mit den bekannten BERNOULLISchen Polynomen übereinstimmen. Für die Restgliedintegrale sind insbesondere die folgenden Abschätzungen von Bedeutung:

$$|P_{2k+1}(x)| \leq \frac{\pi}{(2\pi)^{2k+1}}. \quad (21)$$

In den Anwendungen der Gl. (18) hat δ die Werte 0, $1/2$ und $1/4$. Die entsprechenden Werte der $P_n(x)$ sind:

$$\begin{aligned} P_{2k+1}(n \pm 0) &= 0 && \text{mit Ausnahme von } P_1(n \pm 0) = \mp \frac{1}{2}; \\ P_{2k+1}(n + \tfrac{1}{2}) &= 0; \\ P_{2k+1}(n \pm \tfrac{1}{4}) &= \frac{\pm 2(-1)^{k-1}}{(2\pi)^{2k+1}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)^{2k+1}} = \frac{\mp E_{2k}}{2^{4k+2}(2k)!}; \\ P_{2k}(n \pm 0) &= \frac{B_{2k}}{(2k)!}; \quad P_{2k}(n + \tfrac{1}{2}) = -(1 - 2^{1-2k}) \frac{B_{2k}}{(2k)!}; \\ P_{2k}(n \pm \tfrac{1}{4}) &= \frac{-(1 - 2^{1-2k}) B_{2k}}{2^{2k}(2k)!}. \end{aligned}$$

Hier sind die B_n wieder die BERNOULLISchen Zahlen, die E_n sind die bekannten EULERSchen Zahlen^{12c}, nämlich:

$$E_0 = 1, \quad E_2 = -1, \quad E_4 = 5, \quad E_6 = -61, \quad E_8 = 1385 \text{ usw.}, \quad E_{2k+1} = 0. \quad (22)$$

Bei Verwendung dieser Zahlenwerte erhält man die folgenden speziellen Summenformeln:

$$\sum_{\nu=n_1}^{n_2} f(\nu) = \int_{n_1}^{n_2} f(x) dx + \frac{1}{2} \{f(n_1) + f(n_2)\} + \sum_{\kappa=1}^k \frac{B_{2\kappa}}{(2\kappa)!} f^{(2\kappa-1)}(x) \Big|_{n_1}^{n_2} + \int_{n_1}^{n_2} P_{2k+1}(x) \cdot f^{(2k+1)}(x) dx; \quad (23)$$

$$\sum_{\nu=n_1}^{n_2} f(\nu) = \int_{n_1-1/2}^{n_2+1/2} f(x) dx + \sum_{\kappa=1}^k (-1)^{\kappa-1} (1 - 2^{1-2\kappa}) \frac{B_{2\kappa}}{(2\kappa)!} f^{(2\kappa-1)}(x) \Big|_{n_1-1/2}^{n_2+1/2} + \int_{n_1-1/2}^{n_2+1/2} P_{2k+1}(x) \cdot f^{(2k+1)}(x) dx; \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=n_1}^{n_2} f(\nu) &= \int_{n_1-1/4}^{n_2+1/4} f(x) dx + \sum_{\kappa=0}^k \frac{E_{2\kappa}}{2^{4\kappa+2}(2\kappa)!} \{f^{(2\kappa)}(n_1 - \tfrac{1}{4}) + f^{(2\kappa)}(n_2 + \tfrac{1}{4})\} \\ &\quad + \sum_{\kappa=1}^k \frac{(-1)^{\kappa-1} (1 - 2^{1-2\kappa}) B_{2\kappa}}{2^{2\kappa}(2\kappa)!} f^{(2\kappa-1)}(x) \Big|_{n_1-1/4}^{n_2+1/4} + \int_{n_1-1/4}^{n_2+1/4} P_{2k+1}(x) \cdot f^{(2k+1)}(x) dx. \end{aligned} \quad (25)$$

Hiervon ist Gl. (23) mit der gewöhnlichen EULERSchen Summenformel identisch.

E. Herleitung der asymptotischen Formeln

In diesem Abschnitt sollen die EULERSchen Summenformeln (23) bis (25) zur Auswertung der Zustandssumme des starren symmetrischen Kreiseles herangezogen und die obigen asymptotischen Formeln (9) bis (12) hergeleitet werden. Nach den Ergebnissen des Abschnittes B genügt die Betrachtung der Doppelreihen $S_K^{(p)}$ und der einfachen Reihen $s_J(0)$ und $\bar{s}_J(0)$. Die Doppelreihe läßt sich in folgender Form schreiben:

$$S_K^{(p)} = \sum_{K=-\infty}^{+\infty} s_J(p|K|) \cdot 2 e^{-c p^2 K^2} = \sum_{K=0}^{\infty} s_J(pK) \cdot 4 e^{-c p^2 K^2} - 2 s_J(0) \quad (26)$$

mit
$$s_J(pK) = \sum_{J=pK}^{\infty} (J + \frac{1}{2}) e^{-b J(J+1)}. \quad (27)$$

Wir wollen zunächst die einfache Reihe $s_J(pK)$ mittels EULER-Formel (24) asymptotisch entwickeln; das ergibt:

$$s_J(pK) = \int_{pK^{-1/2}}^{\infty} (J + \frac{1}{2}) e^{-b J(J+1)} dJ - \sum_{\mu=1}^m (1 - 2^{1-2\mu}) \frac{B_{2\mu}}{(2\mu)!} \frac{\partial^{2\mu-1}}{\partial J^{2\mu-1}} \left\{ (J + \frac{1}{2}) e^{-b J(J+1)} \right\} \Big|_{pK^{-1/2}}^{\infty} \quad (28)$$

$$+ \int_{pK^{-1/2}}^{\infty} P_{2m+1}(J) \cdot \frac{\partial^{2m+1}}{\partial J^{2m+1}} \left\{ (J + \frac{1}{2}) e^{-b J(J+1)} \right\} dJ.$$

Für die weitere Rechnung benötigen wir einen expliziten Ausdruck für beliebig hohe Ableitungen der Funktion $(J + \frac{1}{2}) e^{-b J(J+1)}$. Wie man leicht bestätigt, gelten folgende Differentiationsformeln:

$$\frac{\partial p}{\partial K^p} (K^s e^{-a K^2}) = \sum_{n=0}^{p+s} c_{s,n}^{(p)} a^{1/2(p+n-s)} K^n e^{-a K^2}, \quad \frac{\partial p}{\partial J^p} \left\{ (J + \frac{1}{2})^s e^{-b J(J+1)} \right\} = \sum_{n=0}^{p+s} c_{s,n}^{(p)} b^{1/2(p+n-s)} (J + \frac{1}{2})^n e^{-b J(J+1)}. \quad (29)$$

Für die Koeffizienten $c_{s,n}^{(p)}$ findet man die Rekursionsformel

$$c_{s,n}^{(p+1)} = (n+1) c_{s,n+1}^{(p)} - 2 c_{s,n-1}^{(p)} \quad (30)$$

und die Anfangsbedingung
$$c_{s,n}^0 = \delta_{s,n}. \quad (31)$$

Falls $s=0$ oder 1 ist, läßt sich eine explizite Formel für die Koeffizienten angeben:

$$c_{s,n}^{(p)} = \Re \{ (-1)^{1/2(n+p-s)} \} \cdot \frac{(p+s)! 2^{n-s}}{[\frac{1}{2}(p+s-n)]! n!} \text{ für } s=0 \text{ oder } 1. \quad (32)$$

Auch für $s>1$ genügt dieser Ausdruck der Rekursionsformel (30), aber nicht mehr der Anfangsbedingung, so daß man geeignete Linearkombinationen bilden müßte, um den Anfangsbedingungen zu genügen. Aus Gl. (32) folgen unter Benutzung der Verdopplungsformel für die Fakultät^{16a} noch die folgenden in Abschnitt F benötigten Beziehungen:

$$\sum_{n=0}^{\mu} c_{1,2n}^{(2\mu-1)} (n - \frac{1}{2})! (\pm x)^n = (-1)^{\mu-1} 2^{2\mu-1} (\mu - \frac{1}{2})! (1 \mp x)^{\mu}, \quad (33)$$

$$\sum_{n=0}^{m+1} |c_{1,2n}^{(2m+1)}| (n - \frac{1}{2})! = 2^{3m+2} (m + \frac{1}{2})!. \quad (34)$$

Mit Hilfe der Gln. (29) bis (32) ergibt sich jetzt aus Gl. (28) die folgende asymptotische Entwicklung für $s_J(pK)$:

$$s_J(pK) = S_{J,m}(pK) + \Delta s_{J,m}(pK) \quad (35)$$

mit
$$S_{J,m}(pK) = \frac{1}{2} e^{b/4} \sum_{\mu=0}^m (-1)^{\mu-1} (1 - 2^{1-2\mu}) B_{2\mu} \cdot b^{\mu-1} \sum_{n=0}^{\mu} \frac{(-1)^n (2 \sqrt{b} pK)^{2n} e^{-b p^2 K^2}}{(\mu-n)! (2n)!} \quad (35a)$$

¹⁶ E. JAHNKE u. F. EMDE, Funktionentafeln, Verlag B. G. Teubner, Berlin 1933. a) S. 92, b) S. 97.

$$|\Delta s_{J,m}(pK)| \leq \frac{2^m(m+\frac{1}{2})! b^{m-1/2} e^{b/4}}{\pi^{2m}} [1 - \Phi(\sqrt{b} pK)] \quad (35b)$$

$$+ \frac{(m+\frac{1}{2})! b^{m-1/2} e^{b/4}}{2 \cdot \pi^{2m}} \sum_{n=0}^{m+1} \binom{m+1}{n} \sum_{\nu=1}^n \frac{(\sqrt{b} pK)^{2\nu-1} e^{-b p^2 K^2}}{(\nu-\frac{1}{2})!}.$$

Hier ist $\Phi(y)$ das Fehlerintegral^{16b}: $\Phi(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy$.

Für die Restgliedabschätzung ist insbesondere Gl. (34) benutzt worden.

Setzt man in den Formeln (35), (35 a) und (35 b) $pK=0$, so erhält man die asymptotische Entwicklung für $s_J(0)$ [Gln. (9) und (9 a)]. Die asymptotische Entwicklung für $4\bar{s}_J(0)$ erhält man in analoger Weise mit Hilfe der EULER-Formel (25), wobei die die EULERSchen Zahlen enthaltenden Terme verschwinden. Die Wiedergabe dieser Rechnung kann hier unterbleiben.

Nachdem die asymptotische Entwicklung (35) für $s_J(pK)$ berechnet ist, kann die Untersuchung der Doppelreihe S_{JK} fortgesetzt werden. Durch Anwendung der EULER-Formel (23) erhält man:

$$S_{KJ}^{(p)} = i_K[s_J(pK)] + D_{K,l}[s_J(pK)] + R_{K,l}[s_J(pK)] \quad (36)$$

mit den Abkürzungen

$$i_K[s_J(pK)] = \int_0^\infty s_J(pK) \cdot 4 e^{-c p^2 K^2} dK, \quad D_{K,l}[s_J(pK)] = \sum_{l=1}^l \frac{B_{2l}}{(2l)!} \frac{\partial^{2l-1}}{\partial K^{2l-1}} \{s_J(pK) \cdot 4 e^{-c p^2 K^2}\} \Big|_0^\infty,$$

$$R_{K,l}[s_J(pK)] = \int_0^\infty P_{2l+1}(K) \cdot \frac{\partial^{2l+1}}{\partial K^{2l+1}} \{s_J(pK) \cdot 4 e^{-c p^2 K^2}\} dK.$$

Substitution von Gl. (35) in Gl. (36) ergibt:

$$S_{KJ}^{(p)} = i_K[s_{J,m}(pK)] + D_{K,l}[s_{J,m}(pK)] + R_{K,l}[s_{J,m}(pK)]$$

$$+ i_K[\Delta s_{J,m}(pK)] + D_{K,l}[\Delta s_{J,m}(pK)] + R_{K,l}[\Delta s_{J,m}(pK)]$$

oder durch Umformung der Restgliedterme:

$$S_{KJ}^{(p)} = i_K[s_{J,m}(pK)] + D_{K,l}[s_{J,m}(pK)] + R_{K,l}[s_{J,m}(pK)] + s_K[\Delta s_{J,m}(pK)] \quad (37)$$

mit

$$s_K \equiv i_K + D_{K,l} + R_{K,l}.$$

In Gl. (37) verschwindet der zweite Term, weil $s_{J,m}(pK)$ eine in K gerade Funktion ist, deren ungeradzählige Ableitungen für $K=0$ und ∞ verschwinden. Der verbleibende erste Term liefert die gesuchte asymptotische Entwicklung von $S_{KJ}^{(p)}$, während die beiden letzten Terme zusammen das Restglied $\Delta S_{KJ}^{(p)}$ bilden. Unter Benutzung der Integralformel

$$\int_0^\infty (\sqrt{a} pK)^{2n} e^{-a p^2 K^2} dK = \frac{(n-\frac{1}{2})!}{2 p \sqrt{a}}$$

und der Gl. (33) findet man, daß $i_K[s_{J,m}(pK)]$ mit der in Gl. (12) für $S_{KJ}^{(p)}$ angegebenen asymptotischen Entwicklung identisch ist. Die genauere Verfolgung dieser Herleitung der Gl. (12) bestätigt auch, daß die asymptotische Entwicklung für die Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisels [Gl. (16)] sowohl für den verlängerten als auch für den abgeplatteten Kreisel gilt.

F. Restgliedabschätzung

Wir haben noch die Abschätzung des Restgliedes durchzuführen, welches in der asymptotischen Entwicklung der Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisels auftritt. Dazu betrachten wir der Reihe nach die beiden Restgliedterme von Gl. (37). Der erste dieser Terme hat folgende Form:

$$|R_{K,l}[s_{J,m}(pK)]| \leq \frac{\pi}{(2\pi)^{2l+1}} \int_0^\infty \left| \frac{\partial^{2l+1}}{\partial K^{2l+1}} \{s_{J,m}(pK) \cdot 4 e^{-c p^2 K^2}\} \right| dK. \quad (38)$$

Durch Ausführung der Differentiationen und der Integration erhält man:

$$|R_{K,l}[s_{J,m}(pK)]| \leq \frac{\pi e^{b/4}}{(2\pi)^{2l+1}} \sum_{\mu=0}^m B_{2\mu} \cdot b^{\mu-1} \sum_{n=0}^{\mu} \frac{2^{2n} b^n a^{l-n}}{(\mu-n)! (2n)!} \sum_{\lambda=0}^{l+n} |c_{2n,2\lambda+1}^{(2l+1)}| \lambda! . \quad (39)$$

Die Summation über λ soll als erste ausgeführt werden. Unter Benutzung der leicht zu prüfenden Abschätzung

$$|c_{2n,2\lambda+1}^{(2l+1)}| \leq \frac{(2l+1+2n)! 2^{2\lambda-1+2n}}{(l+n-\lambda)! (2\lambda+1)!} \text{ ergibt sich: } \sum_{\lambda=0}^{l+n} |c_{2n,2\lambda+1}^{(2l+1)}| \lambda! \leq 2^{3l+n+2} (l+n)! ,$$

also durch Einsetzen in Gl. (39):

$$|R_{K,l}[s_{J,m}(pK)]| \leq \frac{2^{l+1} p^{2l} a^l e^{b/4}}{\pi^{2l}} \sum_{\mu=0}^m |B_{2\mu}| \cdot b^{\mu-1} \sum_{n=0}^{\mu} \frac{2^{3n} (l+n)! (1-x)^n}{(\mu-n)! (2n)!} . \quad (40)$$

Die Summation über n gelingt mit Hilfe der folgenden Abschätzungen:

$$\frac{(l+n)!}{(2n)!} \leq \frac{(l+\mu)^l n!}{(2n)!} \leq \frac{(l+\mu)^l \sqrt{\pi}}{2^{2n} (n-\frac{1}{2})!} ,$$

also

$$\frac{2^{3n} (l+n)! (1-x)^n}{(\mu-n)! (2n)!} \leq \frac{(l+\mu)^l \sqrt{\pi}}{(\mu-\frac{1}{2})!} \binom{\mu}{n} (2-2x)^n$$

und folglich:

$$|R_{K,l}[s_{J,m}(pK)]| \leq \frac{2^{l+1} p^{2l} a^l e^{b/4}}{\pi^{2l-1/2}} \sum_{\mu=0}^m \frac{|B_{2\mu}| (l+\mu)^l (3-2x)^\mu (1-x)^{\mu-1} a^{\mu-1}}{(\mu-\frac{1}{2})!} .$$

Mit der bekannten Abschätzung für die BERNOULLISCHEN Zahlen ^{12d} $|B_{2\mu}| \leq 4(2\mu)!/(2\pi)^{2\mu}$ folgt schließlich der mit dem ersten Restgliedterm von Gl. (12 a) identische Ausdruck:

$$|R_{K,l}[s_{J,m}(pK)]| \leq \frac{8(\frac{3}{2}-x) e^{b/4}}{\pi^2} \left(\frac{2 p^2 (l+m) a}{\pi^2} \right)^l \sum_{\mu=0}^m \mu! \left[\frac{(3-2x)(1-x) a}{\pi^2} \right]^{\mu-1} . \quad (41)$$

Der zweite Restgliedterm von Gl. (37) hat folgende Gestalt:

$$s_K[\Delta s_{J,m}(pK)] = \sum_{K=-\infty}^{+\infty} \Delta s_{J,m}(pK) \cdot 2 e^{-c^2 p^2 K^2} . \quad (42)$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes, den man durch Modifikation der Gl. (35 b) für $\Delta s_{J,m}(p|K|)$ erhält, nimmt Gl. (42) die Form

$$|s_K[\Delta s_{J,m}(pK)]| \leq \frac{2^{m+1} (m+\frac{1}{2})! b^{m-1/2} e^{b/4}}{\pi^{2m}} \sum_{K=-\infty}^{+\infty} e^{-c p^2 K^2} [1 - \Phi(\sqrt{b} p |K|)] \quad (43)$$

$$+ \frac{(m+\frac{1}{2})! b^{m-1/2} e^{b/4}}{\pi^{2m}} \sum_{n=0}^{m+1} \binom{m+1}{n} \sum_{\nu=1}^n \frac{(1-x)^{\nu-1/2}}{(\nu-\frac{1}{2})!} \sum_{K=-\infty}^{+\infty} (\sqrt{a} p |K|)^{2\nu-1} e^{-a p^2 K^2} .$$

an. Von der im ersten Term dieser Gleichung auftretenden unendlichen Reihe läßt sich durch Untersuchung ihrer Ableitung nach der Variablen $x=c/a$ und mittels der Ungleichung

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} [1 - \Phi(y)] < e^{-y^2/2} y$$

zeigen, daß sie im betrachteten Intervall von $-1 \leq x \leq +1$ ihr Maximum für $x=+1$ annimmt. Demnach gilt:

$$\sum_{K=-\infty}^{+\infty} e^{-c p^2 K^2} [1 - \Phi(\sqrt{b} p |K|)] \leq \sum_{K=-\infty}^{+\infty} e^{-a p^2 K^2} \leq 1 + 2 \int_0^\infty e^{-a p^2 K^2} dK = 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{p \sqrt{a}} .$$

Bezüglich des zweiten Terms von Gl. (43) gilt wegen

$$\max\{x^{2\nu-1} e^{-x^2}\} = \left(\frac{\nu-\frac{1}{2}}{e} \right)^{\nu-1/2} < (\nu-\frac{1}{2})! \text{ für } \nu \geq 1$$

die Ungleichung:

$$\sum_{K=-\infty}^{+\infty} (\sqrt{a} p |K|)^{2\nu-1} e^{-a p^2 K^2} \leq 2 \int_0^{\infty} (\sqrt{a} p K)^{2\nu-1} e^{-a p^2 K^2} dK + 2 \max\{(\sqrt{a} p |K|)^{2\nu-1} e^{-a p^2 K^2}\} \\ \leq \frac{(\nu-1)!}{p \sqrt{a}} + 2(\nu - \frac{1}{2})!.$$

Setzt man dieses Ergebnis in den zweiten Term der Gl. (43) ein, so lassen sich unter Benutzung der Abschätzung

$$\frac{(\nu-1)!}{(\nu-\frac{1}{2})!} \leq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad \text{für } \nu \geq 1$$

die Summationen über ν und n nacheinander ausführen. Insgesamt erhalten wir so für den zweiten Restgliedterm in Gl. (37) die folgende Abschätzung:

$$|s_K[\Delta s_{J,m}(p|K)]| \leq \frac{2^{m+1}(m+\frac{1}{2})!}{\pi^2 m} (1-x)^{m-1/2} a^{m-1/2} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{p \sqrt{a}} + 1 \right) e^{(1-x)a/4} \\ + \frac{2(m+\frac{1}{2})!}{\pi^2 m} \frac{2^{m+1} - (2-x)^{m+1}}{x} (1-x)^m a^{m-1/2} \left(\frac{1}{p \sqrt{\pi a}} + 1 \right) e^{(1-x)a/4}. \quad (44)$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem zweiten und dritten Glied der Gl. (12 a) überein; diese ist damit ebenfalls vollständig verifiziert.

G. Ermittlung der Rotationszustände mit gleichem statistischem Gewicht

In Abschnitt B wurde gezeigt, daß die asymptotische Entwicklung der Zustandssumme des starren symmetrischen Kreisel von Molekülsymmetrie und Kernspins bis auf einen Zahlenfaktor unabhängig ist, falls eine der Punktgruppen (4) vorliegt und die weiteren zwei Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Die statistischen Gewichte sind für solche Rotationszustände mit $K \neq 0$ identisch, deren K -Werte denselben größten gemeinsamen Teiler mit der Zähligkeit p der molekularen Symmetrieachse besitzen. Für $K=0$ braucht nur zwischen Zuständen mit geradem und ungeradem J unterschieden zu werden.

2. Gültigkeit von Gl. (15).

In diesem Abschnitt wird die Richtigkeit beider Voraussetzungen für die Punktgruppen (4) gezeigt. Dazu muß etwas näher auf die Ableitung der statistischen Geraden mit Hilfe gruppentheoretischer Methoden¹⁷ eingegangen werden.

Das statistische Gewicht $(2J+1) G_{JK}$ eines Rotationstermes (J, K) gibt dessen Entartungsgrad an, d. h. die Zahl der (voneinander linear unabhängigen) molekularen Gesamt-Eigenfunktionen der betreffenden Energie, welche die von der BOSE- bzw.

FERMI-Statistik geforderte Symmetrie bzw. Antisymmetrie gegenüber beliebigen Permutationen identischer Teilchen besitzen. Nach WILSON¹¹ ist diese Zahl gleich der Anzahl der Gesamt-Eigenfunktionen eines bestimmten Molekülgerüsts mit nicht vertauschbaren Atomen, wenn an diese Eigenfunktionen lediglich die Anforderung gestellt wird, daß sie symmetrisch oder antisymmetrisch nur gegenüber solchen Teilchenpermutationen sind, die einer Symmetrieeoperation der Drehgruppe des Moleküls, also einer Moleküldrehung entsprechen. Daraus folgt, daß nur diejenigen Gesamt-Eigenfunktionen erlaubt sind, die einer einzigen wohl bestimmten irreduziblen Darstellung der Drehgruppe des Moleküls genügen. Ihre Anzahl ist das statistische Gewicht eines bestimmten molekularen Energiezustandes.

Zur Ermittlung der statistischen Gewichte schreibt man die Gesamt-Eigenfunktion als Produkt von Rotations-, Schwingungs-, Elektronen- und Kernspin-Eigenfunktion:

$$\Psi_{\text{ges}} = \Psi_r \Psi_v \Psi_e \Psi_s.$$

Die Darstellung, der ein bestimmtes Ψ_{ges} genügt, ergibt sich dann eindeutig aus den Darstellungen, denen die zugehörigen Ψ_r , Ψ_v , Ψ_e , Ψ_s einzeln genügen. Die irreduzible Darstellung, der Ψ_{ges} genügen muß, folgt aber andererseits aus der BOSE- oder FERMI-Statistik. Da Ψ_e und Ψ_v (hier als nicht entartet vorausgesetzt) durch den Energiezustand festgelegt sind, ist durch Vorgabe eines bestimmten Ψ_r

¹⁷ Zum Beispiel: E. WIGNER, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Verlag F. Vieweg u. Sohn, 1931. Vergleiche speziell Ref. 11 und R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. **43**, 279 [1933].

dann auch die irreduzible Darstellung festgelegt, der die Ψ_s genügen müssen. Das statistische Gewicht dieses speziellen Ψ_r ist dann einfach gleich der Anzahl der passenden Ψ_s . Zwei Rotationsterme (J, K) und (J', K'), die zum gleichen Schwingungs- und Elektronenzustand gehören, stimmen folglich in ihren statistischen Gewichten überein, wenn ihre Ψ_r derselben Darstellung genügen oder — was dasselbe ist — identische Charaktere besitzen (Charakter = Spur der einer Darstellung zugeordneten Substitutionsmatrix).

Substitutionsmatrizen und Charaktere der Ψ_r folgen aus den Transformationseigenschaften der Eigenfunktionen $\Psi_{JKM}(\Theta, \varphi, \chi)$ des symmetrischen Rotators gegenüber räumlichen Drehungen (Θ, φ, χ = EULERSche Winkel). Nach WILSON¹¹ haben wir

$$C_p^n \Psi_{JKM} = e^{2\pi i n K/p} \Psi_{JKM},$$

$$C_2^{(v)} \Psi_{JKM} = (-1)^{J+\zeta+M+K} e^{2\pi i v K/p} \Psi_{J-KM}$$

mit $\zeta = \max(|K|, |M|)$.

Die Achsen $C_2^{(v)}$ stehen auf C_p senkrecht und bilden mit dem Ursprung von χ speziell die Winkel $\alpha_v = \pi v/p$.

Für Moleküle der Drehgruppen C_p erhalten wir demnach als Charaktere der Funktionenpaare $\Psi_{J, \pm K \neq 0, M}$ und der Funktionen $\Psi_{J, 0, M}$:

$$\chi_{J, \pm K \neq 0, M}(C_p^n) = 2 \cos \left(\frac{2\pi n K}{p} \right);$$

$$\chi_{J, 0, M}(C_p^n) \equiv 1,$$

so daß man bezüglich ihrer Darstellungen und ihrer statistischen Gewichte nur die Term-Gesamtheiten

$$K=0, K=p k \neq 0, K=p k \pm 1, K=p k \pm 2, \dots,$$

$$K=p k \pm \left[\frac{p}{2} \right]$$

zu unterscheiden hat. Man verifiziert leicht, daß folglich die Voraussetzung 1 für $p=1, 2, 3, 4, 6$ erfüllt ist, während Voraussetzung 2 für alle p richtig ist, denn es gilt:

$$\chi_{J, 0, M}(C_p^n) \equiv 1,$$

entsprechend der irreduziblen totalsymmetrischen Darstellung A , und

$$\chi_{J, \pm p k \neq 0, M}(C_p^n) \equiv 2,$$

entsprechend der reduziblen Darstellung $2A$. Das statistische Gewicht eines Termes mit $K = \pm p k \neq 0$ ist also doppelt so groß wie das eines Termes mit $K=0$; d. h.

$$2 G_{J, 0, M} = G_{J, \pm p k \neq 0, M},$$

womit Voraussetzung 2 erfüllt ist.

Für Moleküle der Drehgruppen D_p sind die Charaktere folgende:

$$\chi_{J, \pm K \neq 0, M}(C_p^n) = 2 \cos \left(\frac{2\pi n K}{p} \right);$$

$$\chi_{J, \pm K \neq 0, M}(C_2^{(v)}) \equiv 0,$$

$$\chi_{J, 0, M}(C_p^n) \equiv 1; \quad \chi_{J, 0, M}(C_2^{(v)}) = (-1)^J.$$

Die Fallunterscheidungen sind also dieselben wie bei den Drehgruppen C_p , außer daß für $K=0$ noch zusätzlich gerade und ungerade J zu unterscheiden sind. Damit ist Voraussetzung 1 wie oben für $p=1, 2, 3, 4, 6$ als gültig bewiesen. Um auch die Richtigkeit der Voraussetzung 2 zu beweisen, vergleicht man wieder die Darstellungen der betreffenden Eigenfunktionen:

$$\chi_{2j, 0, M}(C_p^n) \equiv 1; \quad \chi_{2j, 0, M}(C_2^{(v)}) \equiv 1;$$

$\Psi_{2j, 0, M}$ genügt also der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung A_1 . Es gilt ferner

$$\chi_{2j+1, 0, M}(C_p^n) \equiv 1; \quad \chi_{2j+1, 0, M}(C_2^{(v)}) \equiv -1;$$

$\Psi_{2j+1, 0, M}$ genügt also der irreduziblen Darstellung A_2 . Schließlich ist

$$\chi_{J, \pm p k \neq 0, M}(C_p^n) \equiv 2; \quad \chi_{J, \pm p k \neq 0, M}(C_2^{(v)}) \equiv 0;$$

d. h. die $\Psi_{J, \pm p k \neq 0, M}$ genügen der reduziblen Darstellung $A_1 + A_2$, wie man mit einfachen Hilfsmitteln der Darstellungstheorie zeigen kann¹⁸. Das bedeutet für beliebige p die Gültigkeit der Beziehung:

$$G_{2j, 0, M} + G_{2j+1, 0, M} = G_{J, p k \neq 0, M},$$

womit wiederum der Voraussetzung 2 genügt wird. Die in diesem Abschnitt gebrauchten Größen G_{JKM} sind übrigens mit den G_{JK} von Gl. (2) identisch; der Index M soll nur daran erinnern, daß es sich dabei um statistische Gewichte der Zustände Ψ_{JKM} handelt, welche den die Richtungsentartung berücksichtigenden Faktor $(2J+1)$ noch nicht enthalten.

Herrn Professor Dr. R. MECKE, Direktor des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Freiburg i. Br., der mir freundlicherweise die Hilfsmittel seines Institutes zur Verfügung stellte, bin ich dafür sehr zu Dank verpflichtet. Besonders dankbar bin ich dem Leiter dieser Arbeit, Herrn Professor Dr. W. MAIER, für sein persönliches Interesse am Fortschritt der Arbeit und für anregende Diskussionen. Schließlich schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung aufrichtigen Dank.

¹⁸ E. WIGNER¹⁷, Gruppentheorie etc., S. 95.