



Electrische polarisatie van een dipoolgas

<https://hdl.handle.net/1874/296164>

Electrische Polarisatie

van een

Dipoolgas

DOOR

F. BROUWER

Diss.
Utrecht

1930



UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



4039 3443

ELECTRISCHE POLARISATIE VAN EEN DIPOOLGAS

ELECTRISCHE POLARISATIE VAN EEN DIPOOLGAS

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUN-
DE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
JHR DR B. C. DE SAVORNIN LOHMAN
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTS-
GELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NA-
TUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
24 NOVEMBER DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

FOLKERT BROUWER

GEBOREN TE APPELSCHA

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXX

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN VROUW

De verschijning van dit proefschrift schenkt mij een welkome gelegenheid, U, Hoogleraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde aan de Gem. Universiteit te Amsterdam, te bedanken voor de welwillendheid, die Gij mij steeds hebt betoond en voor de lessen, die ik van sommigen Uwer heb ontvangen. Door mijn betrekking als leraar, heb ik tot mijn spijt slechts enkele kolleges kunnen volgen.

Hooggeleerde EHRENFEST. U dank ik voor de gastvrijheid mij verleend op Uw colloquium en voor de blijken van belangstelling, die ik nog op andere wijze van U mocht ondervinden.

Hooggeleerde KRAMERS. Wat ik U verschuldigd ben is moeilijk onder woorden te brengen. Hoewel ik geen leerling van U was, hebt Gij geen ogenblik geaarzeld als mijn Promotor op te treden en zeer vele uren van Uw kostbare tijd voor mij beschikbaar gesteld. De Donderdagmiddagen, door mij in het Utrechtse laboratorium op Uw kamer doorgebracht, zijn mij steeds een vreugde geweest. Ik dank U voor de steun en de voorlichting, die Gij mij bij de bewerking van dit proefschrift hebt gegeven en bovenal voor de aangename wijze, waarop Gij dit hebt gedaan.

Zeergeleerde MICHELS. U breng ik mijn dank voor de gewaardeerde gelegenheid, mij geboden, van naderbij kennis te maken met Uw werk, waardoor ik inzicht kreeg in de grote moeilijkheden, met welke een experimenteel physicus te kampen kan hebben.

INHOUD

Bldz.

INLEIDING EN KORT OVERZICHT	1
---------------------------------------	---

HOOFDSTUK I

DE OPLOSSING VAN HET PROBLEEM VOOR KLEINE WAARDEN VAN DE VELDSTERKTE

§ 1 — <i>De Schrödingervergelijking van een dipoolmolekuul in een homogeen elektrisch veld</i>	5
§ 2 — <i>De oplossing voor kleine waarden van de veldsterkte</i>	7

HOOFDSTUK II

DE ASYMPTOTIESE OPLOSSING DER VERGELIJKING VOOR GROTE WAARDEN VAN DE VELDSTERKTE

§ 1 — <i>De vorm $U'' + yU = 0$ der probleemvergelijking</i>	13
§ 2 — <i>De rechtse oplossing der Schrödingervergelijking</i>	16
§ 3 — <i>De linkse oplossing der Schrödingervergelijking</i>	21
§ 4 — <i>De harmoniese oscillator in twee dimensies</i>	22
§ 5 — <i>De asymptotiese oplossing met behulp van de transformatie</i> $\tau = \sqrt{2\kappa} \frac{1-x}{1+x}$	28
§ 6 — <i>De oplossing der ongestoorde vergelijking</i>	30
§ 7 — <i>Algemene uitdrukking voor $\mu_1^{l,p}$</i>	32
§ 8 — <i>Berekening van de storingsfunctie $\theta_1^{l,p}$</i>	34
§ 9 — <i>Formule voor $\mu_2^{l,p}$</i>	35

HOOFDSTUK III

DE EIGENWAARDE DER LAAGSTE STATIONNAIRE TOESTAND

§ 1 — <i>Voortzetting van de benadering voor kleine veldsterkten tot κ^6</i>	36
§ 2 — <i>Toepassing van het variatieprincipe</i>	37
§ 3 — <i>Parametrische formule voor λ en κ</i>	38
§ 4 — <i>De aansluiting voor kleine en grote waarden van κ</i>	41

HOOFDSTUK IV

DE EIGENWAARDEN DER HOGERE STATIONNAIRE TOESTANDEN

§ 1 — <i>Het variatieprincipe voor de hogere stationnaire toestanden</i>	43
§ 2 — <i>De aansluiting voor kleine en grote waarden van κ</i>	44

HOOFDSTUK V

BEREKENING VAN HET GEMIDDELDE ELEKTRIESE MOMENT
UIT DE TOESTANDSSOMMEN

§ 1 —	<i>De toestandssommen</i>	48
§ 2 —	<i>Het elektrische moment voor de laagste stationnaire toestand .</i>	50
§ 3 —	<i>Het gemiddelde elektrische moment voor $t > 0$</i>	53

INLEIDING

Het probleem van de elektrische polarisatie van een gas, waarvan de molekulen permanente dipolen bezitten, werd voor het eerst door Debye behandeld in 1912¹. Zijn theorie vertoont grote analogie met Langevin's theorie van het paramagnetisme uit het jaar 1905². De berekening van het gemiddelde elektrische moment $\bar{m}$ loopt geheel parallel met de door Langevin voor het eerst uitgevoerde berekening van het gemiddelde magnetiese moment van gasmolekulen, die een permanent magneties moment bezitten. Het resultaat der berekening luidt.

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \text{Coth. } x - \frac{1}{x} = L(x).$$

waarin $x = \frac{\mu F}{kT}$; μ is de absolute waarde van het elektrisch moment van een molekuul, F de elektrische veldsterkte, T de absolute temperatuur en k de konstante van Boltzmann. Voor kleine waarden van x gaat de formule over in:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3 kT} F$$

zodat voor voldoende kleine veldsterkten het gemiddelde elektrische moment van een molekuul evenredig is met de veldsterkte. Deze formule ligt ten grondslag aan de zo belangrijke metingen van het permanente dipoolmoment van molekulen, die vooral in de laatste jaren door talrijke onderzoekers aan vele soorten van molekulen zijn uitgevoerd³.

¹ P. Debye. *Phys. Zeitschr.* 13, 97, 1912.

² P. Langevin. *Journ. de Phys.* 4, 678, 1905. *Ann. de Chim. et Phys.* 8, 70, 1905.

³ Een uitvoerig overzicht hiervan vindt men bij O. Blüh. *Phys. Zeitschr.* 27, 226, 1926, waaraan een volledige literatuurlijst is toegevoegd. Zie verder ook nog: Debye *Polare Molekeln*. Leipzig 1929, blz. 191 e.v.v. en J. Estermann. *Ergebn. d. ex. Naturw.* Band VIII, blz. 258.

De kwantumtheorie maakte een herziening van Debye's theorie nodig. Pauli paste de theorie van Bohr toe in haar oudere vorm ¹ (illustratie der stationnaire toestanden door klassieke mechaniese bewegingen) en kwam tot dezelfde formule als Debye, op de faktor $\frac{1}{3}$ na, die vervangen was door 0,154, zodat dan

$$\mu_{kl} = 2,2 \mu_{kw}$$

zou zijn.

In de kwantummechanika is het probleem door een reeks van onderzoekers behandeld ². Voor dipoolmolekulen, welke slechts uit twee atomen bestaan (haltermodel) en geen resulterend impuls-moment om de as bezitten, vonden ze in het gebied, waar de polarisatie evenredig met F is:

$$\frac{1}{3} \mu^2 n_0 F \cdot \frac{8\pi^2 I}{h^2}$$

waarin I het traagheidsmoment van een molekuul is en n_0 de fraksie der molekulen in de laagste stationnaire toestand. Deze fraksie bedraagt voor $kT \gg \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ prakties $\frac{1}{kT} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 I}$, zoodat voor voldoende hoge temperaturen de wet van Debye weer geldt.

Aan dit resultaat ziet men direkt, dat de klassieke theorie van Debye bij zeer lage temperaturen niet meer opgaat. Deze theorie verlangt, dat bij zeer lage temperaturen de polarisatie voor aangroeiende F uiterst snel tot haar verzadigingswaarde zal stijgen, omdat dan alle dipolen gemakkelijk in de richting van het veld gericht worden, terwijl, volgens de kwantummechanika, bij lage temperaturen alleen de laagste stationnaire rotatietoestand zal voorkomen en de polarisatie onafhankelijk van de temperatuur zal zijn en eenvoudig identiek met de polarisatie van die laagste toestand.

¹ W. Pauli. Zeitschr. für Phys. 6, 319, 1921.

Vgl. eveneens L. Pauling. Proc. Nat. Ac. Wash. 12, 32, 1926 en Phys. Rev. 27, 568, 1926.

² L. Mensing und W. Pauli. Phys. Zeitschr. 27, 509, 1926.

R. de L. Kronig. Proc. Nat. Ac. Wash. 12, 488, 1926.

C. Manneback. Phys. Zeitschr. 27, 563, 1926.

Vgl. ook J. H. v. Vleck. Phys. Rev. 29, 727, 1924.

K. F. Niessen. Phys. Rev. 34, 253, 1929.

Voor molekulen met ingewikkelder struktuur, tweeatomige met resulterend impulsmoment en meeratomige met drie traagheidsmomenten, welke eventueel alle drie verschillend kunnen zijn, geldt eveneens, dat bij voldoende hoge temperaturen de wet van Debye opgaat in het gebied, waar de polarisatie evenredig is met de veldsterkte. Bij lage temperaturen of grote veldsterkten, worden de afwijkingen echter meer gekompliseerd.

De aard van de afwijkingen van de klassieke theorie, welke de kwantummechanika verlangt, is totnutoe uitsluitend onderzocht in het gebied, waar de polarisatie evenredig met de veldsterkte is. De reden hiervoor is enerzijds te zoeken in het feit, dat de differentiaalvergelijking van Schrödinger, waarvan dit probleem de oplossing verlangt, niet opgelost kan worden met behulp van de goed bestudeerde funksies der analyse, anderzijds in de omstandigheid, dat er voorlopig vrijwel geen uitzicht bestaat om de afwijkingen, die verband houden met de wijze, waarop het dipoolgas naar verzadiging streeft, experimenteel te vervolgen.

In teoreties opzicht vormt het echter een aantrekkelijk probleem, en in dit proefschrift zullen we de aard der afwijkingen aan een nauwkeuriger onderzoek onderwerpen. We beperken ons daarbij tot het geval van molekulen, die dipolen bezitten, waarbij geen traagheidsmoment en geen resulterend moment om de as optreden.

Uit het zoeven opgemerkte volgt, dat we ons in de eerste plaats geïnteresseerd hebben voor de bij de oplossing der Schrödinger-vergelijking te volgen methodiek, die eventueel ook nog bij andere physiese problemen van nut zou kunnen zijn.

KORT OVERZICHT VAN DE INHOUD DER VOLGENDE HOOFDSTUKKEN

In het eerste hoofdstuk wordt de vergelijking van Schrödinger opgelost voor kleine waarden van de veldsterkte, waarbij een stap verder doorgerekend is als bij verschillende andere auteurs.

In hoofdstuk II wordt een benaderde oplossing gegeven voor grote veldsterkten. Vooreerst wordt een exakte oplossing afgeleid van een „benaderende vergelijking”, die verkregen wordt door de probleemvergelijking op de vorm $U'' + yU = 0$ te brengen, hierin y te ontwikkelen naar machten van $(1 - x)$ en dan deze ontwikkeling af te breken. Door vergelijking met de harmoniese oscillator in twee dimensies kan worden uitgemaakt, dat de zo verkregen eigenwaarden in eerste benadering juist zijn. Daarna wordt een methode uitgewerkt, waarbij het mogelijk is een asymptotiese benadering der eigenwaarden te verkrijgen in de vorm

$$\lambda = -\kappa + \mu_0 \sqrt{2\kappa} + \mu_1 + \frac{\mu_2}{\sqrt{2\kappa}} + \dots$$

De beide eerste termen in het 2^e lid stemmen overeen met de reeds gevonden benaderde oplossing.

Hoofdstuk III is een bespreking van de laagste stationnaire toestand afzonderlijk. Met behulp van het variatieprincipe wordt een parametrische oplossing afgeleid, die voor alle waarden der veldsterkte een zeer goede benadering der eerste eigenwaarde geeft. Vervolgens worden de oplossingen voor kleine en grote veldsterkten en de parametrische oplossing, uit het variatieprincipe afgeleid, met elkaar vergeleken.

Het vierde hoofdstuk geeft een overzicht van de aansluiting der eigenwaardekrommen voor kleine en grote veldsterkten. Hiermee zijn de benodigde energieniveau's met voldoende nauwkeurigheid bekend.

Tenslotte wordt in hoofdstuk V met behulp van grafiese differentiatie het gemiddelde elektrische moment als funktie van de temperatuur bepaald uit de toestandssommen, die berekend zijn met behulp van de energieniveau's uit hoofdstuk IV.

HOOFDSTUK I

DE OPLOSSING VAN HET PROBLEEM VOOR KLEINE WAARDEN VAN DE VELDSTERKTE

§ 1 — *De Schrödingervergelijking van een dipoolmolekuul in een homogeen elektrisch veld*

Hoewel het probleem voor kleine waarden van de veldsterkten reeds door verschillende auteurs is behandeld¹, wordt het hier nogmaals besproken. Bij de oplossing is n.l. nooit verder gerekend dan de eerste „storingsterm”. Door ook nog de tweede te berekenen, kan men tennaastenbij zien, tot hoever de eerste term de gevraagde oplossing nog behoorlijk voorstelt. Verder is de methode van oplossen enigszins anders, dan de totnutoe gevolgde.

De Schrödingervergelijking van een dipoolmolekuul in een homogeen elektrisch veld luidt:²

$$(1) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} (E + \mu F \cos \vartheta) \psi = 0.$$

Hierin zijn ϑ en φ poolcoördinaten. ϑ is de hoek tussen de richtingen van de veldsterkte F en het elektrisch moment μ . I is het traagheidsmoment van het molekuul, E de energieparameter en h de konstante van Planck.

Het beeld, dat ten grondslag ligt aan de vergelijking (1) is het z.g. haltermodel. Hierbij treedt geen resulterend impulsmoment om de as op. Het is een starre dipool in de asrichting, die veroorzaakt, dat er in een homogeen elektrisch veld een polarisatie optreedt, evenredig met de middelwaarde van de cosinus van de hoek tussen molekuul en veldrichting.

Door de substituties

¹ vergelijk blz. 2.

² zie b.v. Debye Polare Molekeln, blz. 163 formule (134).

$$(2) \quad u = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad \lambda = \frac{E}{u} \quad \text{en} \quad z = \frac{\mu F}{u}$$

gaat de vergelijking (1) over in

$$(3) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + (\lambda + z \cos \vartheta) \psi = 0.$$

Deze vergelijking is natuurlijk dezelfde als die van de mathematische slinger in drie dimensies. Hier zij opgemerkt, dat het probleem van de math. slinger in twee dimensies onlangs is behandeld door Condon¹. De differentiaalvergelijking is dan echter veel eenvoudiger en wel is ze niets anders dan de Mathieuvergelijking, waarvan de eigenwaarden en eigenfunksies in analyties opzicht vrij volledig bekend zijn. Voor de oplossing van het drie-dimensionale probleem verschaft de theorie der Mathieufunksies ons echter geen hulp.

In de vergelijking (3) zijn de variabelen te scheiden door te stellen:

$$(4) \quad \psi = \theta \cdot e^{\pm i p \varphi} \quad p = 0, 1, 2, \dots$$

waarin θ een funksie is, die alleen van ϑ afhangt. Als dan bovendien nog

$$(4^*) \quad x = \cos \vartheta$$

wordt gesteld, gaat (3) over in

$$(5) \quad \frac{d}{dx} \left\{ (1 - x^2) \frac{d\theta}{dx} \right\} + \left(\lambda + zx - \frac{p^2}{1 - x^2} \right) \theta = 0$$

voor zover het de afhankelijkheid tussen θ en x betreft.

Het probleem bestaat nu daarin, de voorwaarden te bepalen, waarvoor de funksie ψ in (1) eindig en eenwaardig blijft op het gehele boloppervlak, in het biezonder in de punten $\vartheta = 0$ en $\vartheta = \pi$. Van (5) wordt dus een oplossing verlangd, die eindig en eenwaardig blijft in het gebied $-1 \leq x \leq +1$.

De punten $x = \pm 1$ zijn gewone singuliere punten. Verder is $x = \infty$ een wezenlijk singulier punt. De exponenten in het punt

¹ Condon. Phys. Rev. 31, 891, 1928.

² C. Manneback. Phys. Zs. 27, 566, 1926.

$x = +1$ zijn $+\frac{1}{2}p$ en $-\frac{1}{2}p$, evenals in $x = -1$. De vergelijking (5) heeft dus twee gewone singuliere punten, beide met exponentverschillen p , ($p = 0, 1, 2, \dots$) en een wezenlijk singulier punt en behoort dus niet tot een van de goed onderzochte typen der analyse¹.

Wanneer men uitgaat van een differentiaalvergelijking van de tweede orde met alleen gewone singuliere punten, waarbij exponentverschillen $\frac{1}{2}$ behoren, kan men door het laten samenvloeien van twee dezer singuliere punten een singulier punt verkrijgen met een exponentverschil groter dan $\frac{1}{2}$, en door het laten samenvloeien van drie of meer dezer singuliere punten een wezenlijk singulier punt. Felix Klein heeft aangetoond², dat de differentiaalvergelijkingen van Lamé, Mathieu, Legendre, Bessel, Weber-Hermite en Stokes alle „confluent forms” zijn van een differentiaalvergelijking met vijf singuliere punten ($a_1, a_2, a_3, a_4, \infty$), alle met exponentverschil $\frac{1}{2}$. Het is duidelijk, dat de vergelijking (5) dus een „confluent form” kan zijn van een differentiaal vergelijking met minstens zeven zulke singuliere punten.

§ 2 — De oplossing voor kleine waarden der veldsterkte

Voor de oplossing der vergelijking (5) gaan we nu als volgt te werk. Voor $x = 0$ gaat (5) over in de differentiaalvergelijking der bolfunksies. In dit geval luidt de oplossing:

$$\theta_0 = P_{n,p}(x) = (1 - x^2)^{1/2p} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+p} \cdot (x^2 - 1)^n.$$

$$(5,a) \quad \lambda_0 = n(n+1) \quad n, p = 0, 1, 2, \dots \quad \text{en } p \leq n,$$

wat bekend is uit de theorie der bolfunksies.

Stel nu in (5)

$$(6) \quad \begin{cases} \lambda = \lambda_0 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2 + \lambda_3 x^3 + \dots \\ \theta = \theta_0 + \theta_1 x + \theta_2 x^2 + \theta_3 x^3 + \dots \end{cases}$$

¹ Vergelijk hiervoor Whittaker and Watson. Modern Analysis. Cambridge 1927. Chap. X. 10. 6. blz. 203 e.v.v.

² F. Klein. Ueber lin. Differentialgleichungen der zweiten Ordnung 1894 S. 40.

Het is zonder meer in te zien, dat de koeffisienten $\lambda_1, \lambda_3, \lambda_5 \dots$ in de ontwikkeling van λ , alle $= 0$ zijn. Wordt n.l. in (5) x door $-x$ vervangen, dan herneemt de vergelijking door de substitutie $x = -x$ weer zijn oude gedaante, waaruit volgt, dat λ een even funksie van x is. Overigens komt het vanzelf te voorschijn in de volgende berekeningen. Verder mogen we, zonder aan de algemeenheid te kort te doen, aannemen, dat de funksies $\theta_1, \theta_2 \dots$ alle orthogonaal op θ_0 staan.

Substitutie van (6) in (5) en ontwikkeling volgens opklimmende machten van x geeft voor de koeffisient van x^0

$$D[\theta_0] \equiv \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d\theta}{dx} \right\} + \left(\lambda_0 - \frac{p^2}{1-x^2} \right) \theta = 0.$$

en voor de koeffisient van x^1 .

$$D[\theta_1] + (x + \lambda_1) \theta_0$$

Uit de koeffisient van x , die identiek nul moet zijn, volgt dan door integratie na vermenigvuldiging met θ_0 :

$$(7) \quad \int_{-1}^{+1} \theta_0 D[\theta_1] dx = - \int_{-1}^{+1} (x + \lambda_1) \theta_0^2 dx.$$

Tengevolge van de eigenschap, dat D een aan zichzelf toegevoegde operator is, is het eerste lid van (7) door partiële integratie om te vormen tot

$$\int_{-1}^{+1} \theta_1 D[\theta_0] dx$$

wat $= 0$ is. Dan is ook het tweede lid van (7) gelijk aan nul en

$$\lambda_1 = - \frac{\int_{-1}^{+1} x \theta_0^2 dx}{\int_{-1}^{+1} \theta_0^2 dx}$$

Nu is

$$\int_{-1}^{+1} P_{n,p} \cdot P_{m,p} dx = 0$$

behalve voor het geval $m = n \pm 1$. Hieruit volgt, dat

$$\int_{-1}^{+1} x \theta_0^2 dx = 0$$

is en dus is $\lambda_1 = 0$. De differentiaalvergelijking voor θ_1 gaat hierdoor over in:

$$(8) \quad \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d\theta_1}{dx} \right\} + \left\{ n(n+1) - \frac{p^2}{1-x^2} \right\} \theta_1 = -x P_n. \quad 1$$

Nu is:

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_{n+1}}{dx} \right\} + \left\{ n(n+1) - \frac{p^2}{1-x^2} \right\} P_{n+1} = -(2n+2) P_{n+1}$$

en

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_{n-1}}{dx} \right\} + \left\{ n(n+1) - \frac{p^2}{1-x^2} \right\} P_{n-1} = +2n P_{n-1}.$$

De eerste dezer vergelijkingen vermenigvuldigen we links en rechts met de onbepaalde coëfficiënt A_1 , de tweede met A_2 en tellen daarna op. Het resultaat

$$(9) \quad \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \left(A_1 \frac{dP_{n+1}}{dx} + A_2 \frac{dP_{n-1}}{dx} \right) \right\} + \\ + \left\{ n(n+1) - \frac{p^2}{1-x^2} \right\} (A_1 P_{n+1} + A_2 P_{n-1}) = -(2n+2) A_1 P_{n+1} + 2n A_2 P_{n-1}$$

vergelijken we met (8). (8) en (9) zullen identies zijn als

$$\theta_1 = A_1 P_{n+1} + A_2 P_{n-1}$$

en tegelijk $-x P_n = -(2n+2) A_1 P_{n+1} + 2n A_2 P_{n-1}$.

Met behulp van de bekende betrekking der bolfunksies

$$(10) \quad -x P_n = \frac{n+1-p}{2n+1} P_{n+1} + \frac{n+p}{2n+1} P_{n-1} \quad 2$$

vindt men dan gemakkelijk:

¹ De index p van $P_{n,p}(x)$ kan zonder bezwaar worden weggelaten. Verder is P_n geschreven voor $P_n(x)$.

² Zie bv. Courant-Hilbert. Methoden I blz. 69 (41).

$$\theta_1 = \frac{n+1-p}{2(n+1)(2n+1)} P_{n+1} - \frac{n+p}{2n(2n+1)} P_{n-1}.$$

De koeffisient van x^2 wordt op dezelfde wijze berekend als die van x . Het resultaat luidt:

$$D[\theta_2] + (\lambda_2 \theta_0 + x \theta_1) = 0$$

waaruit volgt

$$(11) \quad \lambda_2 = - \frac{\int_{-1}^{+1} x \theta_0 \theta_1 dx}{\int_{-1}^{+1} \theta_0^2 dx}$$

Nu is

$$\int_{-1}^{+1} P_n^2 dx = \frac{2}{2n+1} \cdot \frac{(n+p)!}{(n-p)!} \quad 1$$

Hieruit leidt men met behulp van (10) af:

$$\int_{-1}^{+1} x P_n P_{n-1} dx = \frac{2(n+p)!}{(2n-1)(2n+1)(n-p-1)!}$$

Stelt men deze integralen in (11) dan volgt voor λ_2

$$(12) \quad \lambda_2 = \frac{(n+p)(n-p)}{2n(2n-1)(2n+1)} - \frac{(n+1+p)(n+1-p)}{2(n+1)(2n+1)(2n+3)}$$

een waarde, die reeds vroeger door andere auteurs² is gevonden. We stellen ons echter ten doel ook nog λ_4 te berekenen in de ontwikkeling van λ ; λ_3 is immers $= 0$, zoals boven reeds is opgemerkt. Om λ_4 te kunnen berekenen is het nodig eerst θ_2 en θ_3 te kennen. Nu is

$$\theta_0 = P_n$$

$$\theta_1 = A_1 P_{n+1} + A_2 P_{n-1}$$

Op dezelfde wijze als θ_1 is afgeleid uit de vergelijkingen (8) en (9) wordt θ_2 bepaald. Het is eenvoudig in te zien, dat dan

¹ Courant-Hilbert. Methoden I, bl. 260.

² Vgl. Debye: Polare Molekeln blz. 167.

$$(13) \quad \begin{cases} \theta_2 = B_1 P_{n-2} + B_2 P_n + B_3 P_{n+2} \\ \theta_3 = C_1 P_{n-3} + C_2 P_{n-1} + C_3 P_{n+1} + C_4 P_{n+3} \\ \dots\dots\dots \text{enz.} \end{cases}$$

waarin de coëfficiënten B en C nog nader te bepalen zijn. Voor λ_3 en λ_4 zal men resp. vinden:

$$\lambda_3 = - \frac{\int_{-1}^{+1} (x \theta_0 \theta_2 + \lambda_2 \theta_0 \theta_1) dx}{\int_{-1}^{+1} \theta_0^2 dx}$$

en

$$\lambda_4 = - \frac{\int_{-1}^{+1} (x \theta_0 \theta_3 + \lambda_2 \theta_0 \theta_2 + \lambda_3 \theta_0 \theta_1) dx}{\int_{-1}^{+1} \theta_0^2 dx}.$$

Stelt men in de formule voor λ_3 de waarden van θ_0 , θ_1 en θ_2 , dan blijkt de teller der breuk = 0 te zijn, omdat

$$\int_{-1}^{+1} P_m P_n dx = 0 \quad \text{behalve voor } m = n$$

en

$$\int_{-1}^{+1} x P_m P_n dx = 0 \quad \text{behalve voor } m = n \pm 1.$$

Daar $\lambda_3 = 0$ is vervalt de term $\lambda_3 \theta_0 \theta_1$ in de formule voor λ_4 . Ook de term

$$\lambda_2 \theta_0 \theta_2 = \lambda_2 (B_1 P_n P_{n-2} + B_2 P_n P_n + B_3 P_n P_{n+2})$$

in de teller van λ_4 levert geen bijdrage. Door berekening blijkt n.l., dat $B_2 = 0$ is, terwijl de integralen van de termen met B_1 en B_3 weer nul zijn vanwege de orthogonaliteit.

De formule voor λ_4 wordt dan:

$$\lambda_4 = - \frac{\int_{-1}^{+1} x \theta_0 \theta_2 dx}{\int_{-1}^{+1} \theta_0^2 dx}.$$

Na de berekening van θ_2 , behoeft θ_3 niet meer geheel gekend te

worden. De termen met C_1 en C_4 leveren alweer geen bijdrage in de integraal van de teller.

Het eindresultaat luidt:

$$(14) \quad \lambda_4 = \frac{(n+p)(n-p)(n-1+p)(n-1-p)}{8n^2(2n-3)(2n-1)^3(2n+1)} - \\ - \frac{(n+1+p)(n+1-p)(n+2+p)(n+2-p)}{8(n+1)^2(2n+1)(2n+3)^3(2n+5)} - \\ - \lambda_2 \left\{ \frac{(n+1+p)(n+1-p)}{4(n+1)^2(2n+1)(2n+3)} + \frac{(n+p)(n-p)}{4n^2(2n-1)(2n+1)} \right\}$$

Hiermee kennen we λ als funksie van x tot en met de vierde macht van x .

$$(15) \quad \lambda = \lambda_0 + \lambda_2 x^2 + \lambda_4 x^4$$

waarin

$$\lambda_0 = n(n+1).$$

Uit (14) vindt men, dat λ_4 steeds een zeer klein getal is. De derde term in (15) heeft dan ook bij vrij grote waarde van x nog een te verwaarloozen waarde, vergeleken met de beide eerste termen in het 2^e lid van (15).

HOOFDSTUK II

DE ASYMPTOTIESE OPLOSSING DER SCHRÖDINGERVER- GELIJKING VOOR GROTE WAARDEN VAN DE VELD- STERKTE

§ 1 — De vorm $U'' + yU = 0$ der probleemvergelijking

Een lineaire differentiaalvergelijking van de 2^e orde van de vorm:

$$(1) \quad \theta'' + P\theta' + Q = 0$$

waarin P en Q funkties van x zijn, die aan zekere voorwaarden voldoen¹, is door de substitutie

$$(2) \quad \theta = U \cdot e^{-\frac{1}{2} \int P dx},$$

te transformeren op de vorm:

$$(3) \quad U'' + yU = 0.$$

Dit laatste type heeft het voordeel, dat het dikwijls mogelijk is iets te weten te komen over het verloop van de kromming van de integralen. En dit is juist in het geval, dat we hier bespreken, van belang.

Opdat λ aan een eigenwaarde kan beantwoorden, moet de koef-fisient y van U in (3) in een eindig gebied positief zijn. In dit gebied zal de U -kromme haar holle zijde naar de x -as toekeren en dus een oscillatories karakter bezitten. Dit betekent, dat de oplossing in dit gebied een zeker aantal malen nul kan worden, m.a.w. nul-punten kan bezitten.

Uit het op blz. 6 en 7 gezegde volgt, dat λ in de vergelijking (5, I) zo te bepalen is, dat de oplossing zich in de omgeving van $x = -1$ gedraagt als $(1+x)^{1/2P}$ en in de buurt van $x = +1$ als $(1-x)^{1/2P}$.

De vergelijking (5, I), die op de vorm (3) gebracht moet worden schrijven we eerst:

¹ Zie b.v. Bieberbach „Differentialgleichungen“ 2e Auflage blz. 124.

$$(4) \quad \theta'' - \frac{2x}{1-x^2} \theta' + \left\{ \frac{\lambda + x}{1-x^2} - \frac{p^2}{(1-x^2)^2} \right\} \theta = 0.$$

en stellen dan volgens (2)

$$(5) \quad \theta = \frac{U}{\sqrt{1-x^2}}.$$

Hierdoor gaat (4) over in:

$$(6) \quad U'' + \left\{ \frac{\lambda + x}{(1-x^2)} + \frac{1-p^2}{(1-x^2)^2} \right\} U = 0.$$

De oplossingen, die aan eigenfunksies beantwoorden, gedragen zich in de buurt van $x = -1$ als $(1+x)^{1/2p+1/2}$ en in de omgeving van $x = +1$ als $(1-x)^{1/2p+1/2}$. Vergelijken we (6) met (3), dan zien we, dat

$$(7) \quad y = \frac{\lambda + x}{1-x^2} + \frac{1-p^2}{(1-x^2)^2}.$$

Uit (3) volgt, dat het teken van $\frac{U''}{U}$ afhangt van het teken, dat y heeft voor verschillende waarden van x . Verder blijkt uit (7) dat, als $(1-x^2)$ maar klein genoeg gemaakt wordt, de term $\frac{1-p^2}{(1-x^2)^2}$ over het teken van y beslist. Dit teken is hetzelfde als het teken van $(1-p^2)$ wanneer $(x) \rightarrow 1$. Nu is volgens (4, I) $p = 0, 1, 2, 3, \dots$. Er zijn dus drie gevallen te onderscheiden en wel $p = 0$, $p = 1$ en $p > 1$.

Voor $p = 0$ is y zeker positief als $(1-x^2)$ maar klein genoeg is, voor $p = 1$ verdwijnt de laatste term in het 2e lid van (7) en voor $p > 1$ is y negatief voor waarden van $|x|$ dicht bij 1 gelegen.

Het aantal nulpunten der U -kromme is nul of een positief geheel getal. We beschouwen het geval van een gegeven aantal nulpunten. Naarmate x groter wordt, zullen deze steeds meer naar $+1$ opschuiven, omdat het gebied, waar y zijn grootste waarde aanneemt, in die richting verschuift.

Wanneer $p = 0$ is, hebben we volgens het bovenstaande een oplossing te verwachten, die er voor twee nulpunten ongeveer uitziet, zoals in figuur 1 is aangegeven.

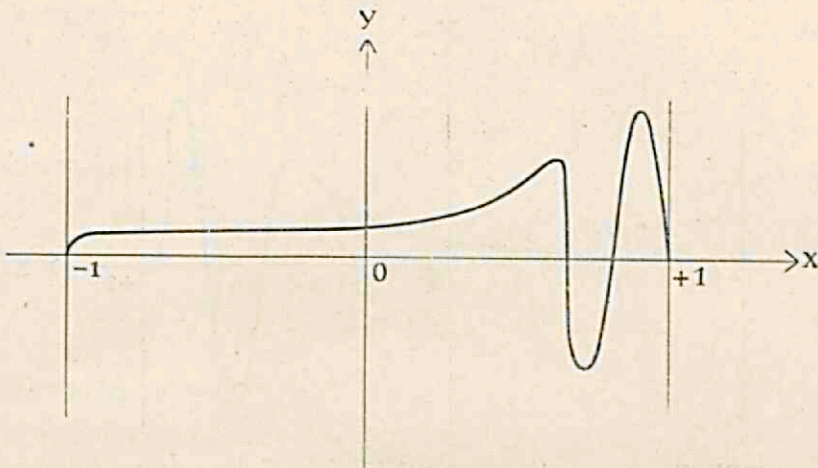


Fig. 1 — Type van een eigenfunctie met 2 nulpunten voor $p = 0$.

Als $p = 1$, is de oplossing van het type aangegeven in figuur 2, terwijl voor $p > 1$ de oplossing het karakter van figuur 3 krijgt.

Om voor grote waarden van x een benaderde oplossing te verkrijgen, kunnen we als volgt te werk gaan. De functie y uit (7) wordt in een reeks ontwikkeld volgens de opklimmende machten van $(1 - x)$, welke op een geschikt punt wordt afgebroken. Van de zo verkregen differentiaalvergelijking bepalen we de eigenwaarden en eigenfuncties, gekarakteriseerd door de voorwaarde, dat ze voor $x = 1$ zich als $(1 - x)^{1/2 p + 1/2}$ gedragen en voor $x \rightarrow -\infty$ nul worden. Het is duidelijk, dat we op deze wijze kans hebben een

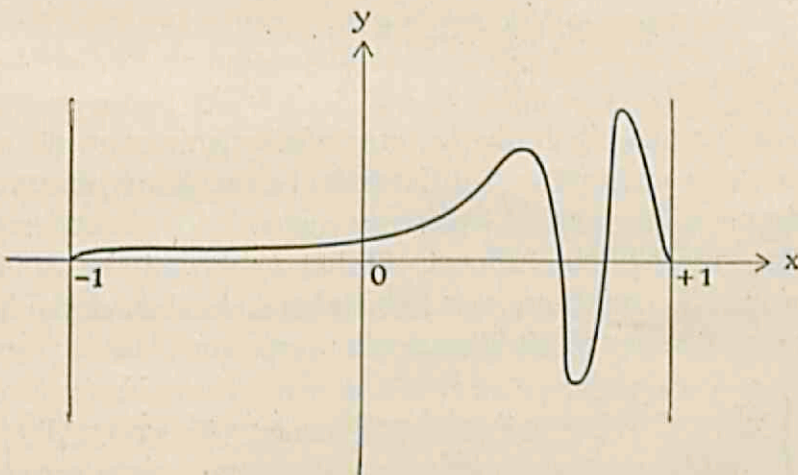


Fig. 2 — Type van een eigenfunctie met 2 nulpunten voor $p = 1$.

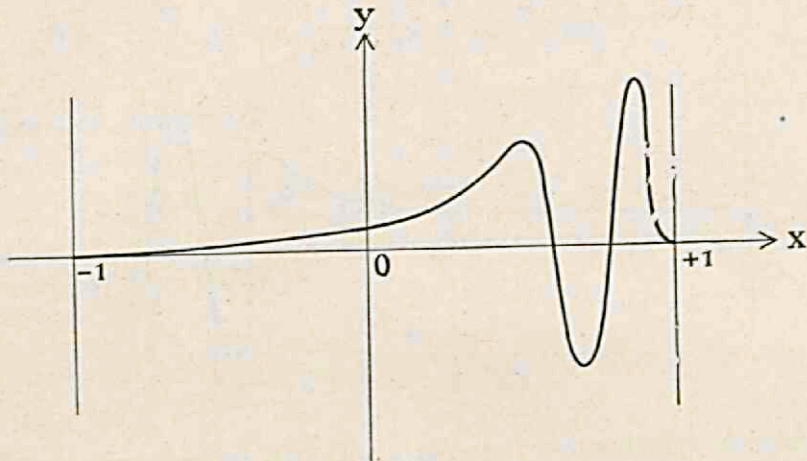


Fig. 3 — Type van een eigenfunctie met 2 nulpunten voor $p > 1$.

uitkomst te vinden, die voor grote waarden van x niet al te veel van de juiste oplossing zal afwijken.

De zo verkregen benaderde oplossing in de buurt van $x = +1$ noemen we de rechtse oplossing der vergelijking (6).

§ 2 — De rechtse oplossing der Schrödingervergelijking

De ontwikkeling van y naar opklimmende machten van $(1-x)$ levert:

$$y = \frac{\frac{1}{4}(1-p^2)}{z^2} + \frac{\lambda + x + \frac{3}{4}(1-p^2)}{2z} + \frac{\lambda - x + \frac{3}{4}(1-p^2)}{4} + \\ + \frac{\lambda - x + \frac{1}{4}(1-p^2)}{8} z + \dots \quad z = (1-x)$$

Wordt deze reeks bij de derde term afgebroken en in (6) gesubstitueerd, dan ontstaat een differentiaalvergelijking, waarvan de eigenschappen der exakte oplossing gemakkelijk te onderzoeken zijn. Deze vergelijking behoort tot het type van de „confluent hypergeometric equation” van Whittaker¹. De benaderende vergelijking wordt, als U^* de benaderde vorm van U is.

$$(8) \quad U^{*''} + \left\{ \frac{\frac{1}{4}(1-p^2)}{z^2} + \frac{\lambda + x + \frac{1}{2}(1-p^2)}{2z} + \frac{\lambda - x + \frac{3}{4}(1-p^2)}{4} \right\} U^* = 0;$$

¹ Whittaker and Watson. Modern Analyses. Cambridge 1927. blz. 337 (B).

bij afkorting:

$$(9) \quad U^* + \left(a_0 + \frac{a_1}{z} + \frac{a_2}{z^2} \right) U^* = 0,$$

waaruit volgt, dat

$$(10) \quad \begin{cases} a_0 = \frac{1}{4} \{ \lambda - x + \frac{3}{4} (1 - p^2) \} \\ a_1 = \frac{1}{2} \{ \lambda + x + \frac{1}{2} (1 - p^2) \} \\ a_2 = \frac{1}{4} (1 - p^2) \end{cases}.$$

Substitutie in (9) van

$$(11) \quad U^* = e^{-\alpha z} \cdot V, \quad \alpha > 0,$$

doet deze vergelijking overgaan in:

$$(12) \quad V'' + 2\alpha V' + \left(\frac{a_1}{z} + \frac{a_2}{z^2} \right) V = 0.$$

als

$$(13) \quad \alpha^2 + a_0 = 0$$

wordt gekozen.

De vergelijking (12) lossen we op met de methode der afbrekende reeksen. (polynoommethode). Op deze wijze krijgt de oplossing van (8) de vorm:

$$(14) \quad U^* = e^{-\alpha z} \times (\text{polynoom}) \times z^{1/2p+1/2}, \quad z = (1 - x)$$

die zich uitstekend aanpast bij wat we hebben opgemerkt omtrent het verloop van de integraalkrommen (zie fig. 1, 2 en 3). Immers, wanneer de graad van het polynoom gelijk is aan het aantal nulpunten der oplossing, tussen $+1$ en -1 gelegen, is het oscillatories karakter met het juiste aantal nulpunten gewaarborgd, terwijl de faktor $e^{-\alpha z}$ voor een behoorlijk verloop bij toenemende z zorgt. In de omgeving van $x = -1$ (d.i. $z = 2$) heeft de zo verkregen oplossing natuurlijk geen betekenis meer. In dit gebied geldt de „linkse” oplossing. We komen hierop in § 3 nog terug. Aan de rechterkant van het oscillatories gedeelte zorgt de faktor $z^{1/2p+1/2}$ uit (14) ervoor, dat de oplossing nul wordt voor $x = 1$.

De exponenten (wortels der determinerende fundamenteelvergelijking) van (12) zijn $(\frac{1}{2}p + \frac{1}{2})$ en $(-\frac{1}{2}p + \frac{1}{2})$. Daar voor de

laatste de oplossing voor $z = 0$ oneindig zou worden, kunnen we alleen $(\frac{1}{2}p + \frac{1}{2})$ gebruiken. We stellen daarom in (12)

$$V = z^{1/2p+1/2} \sum_{s=0}^{\infty} A_s z^s.$$

en vinden dan de coëfficiëntenrelatie:

$$(15) \quad A_s = -\frac{\alpha(2s+p-1) + a_1}{s(s+p)} \quad s = 1, 2, 3, \dots$$

Als de reeks niet afbreekt, blijft de oplossing voor $z \rightarrow \infty$ niet eindig. Daarom moet voor een bepaalde waarde van s de teller in (15) nul worden. Dan is dus

$$(16) \quad \alpha = \frac{-a_1}{2s+p-1} \quad s = 1, 2, 3, \dots$$

De formules (13) en (16) stellen ons in staat de eigenwaarden uit te rekenen. Door α te elimineren vindt men n.l.

$$(17) \quad \left(\frac{-a_1}{2s+p-1} \right)^2 + a_0 = 0 \quad s = 1, 2, 3, \dots$$

en als hierin de waarden van a_0 en a_1 uit (10) gesubstitueerd worden, volgt het verband tussen λ en z . Alvorens λ als funktie van z te berekenen vervangen we in (17) s door $(l+1)$. De formule wordt dan:

$$(17^*) \quad \left(\frac{-a_1}{2l+p+1} \right)^2 + a_0 = 0 \quad p, l = 0, 1, 2, \dots$$

Dit doen we om de volgende reden. In hoofdstuk I zijn twee kwantumgetallen n en p gedefinieerd, bij de oplossing van de vergelijking (5,I) voor het geval $z = 0$. (zie form. (5,a) aldaar). Door nu hier l in te voeren, zoals is geschied, wordt

$$(18) \quad n = l + p.$$

(Vergelijk hiervoor tabel 1 van dit hoofdstuk, blz. 26). Dan geldt voor n, l en p

$$(18^*) \quad n, l, p = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Het getal l geeft de graad van het polynoom aan en dus ook het aantal nulpunten.

Voor de oplossing van λ als funktie van κ uit (17*) en (10) vindt men

$$\lambda = -\kappa + (2l + p + 1) \sqrt{2\kappa + \left(1 - \frac{p+1}{2}\right)^2 + \frac{p^2-1}{4}} - 2(l+1)(l+p) + (p-1).$$

of, als de tweede term naar afdalende machten van κ wordt ontwikkeld:

$$(19) \quad \lambda = -\kappa + (2l + p + 1) \sqrt{2\kappa} - 2(l+1)(l+p) + p - 1$$

Hierbij is de term met $\frac{1}{\sqrt{2\kappa}}$ reeds weggelaten. Later zal blijken, dat ook de derde term in het tweede lid van (19) nog een korreksie behoeft.

Uit (16) volgt in verband met (10)

$$2\alpha = \frac{\lambda + \kappa + \frac{1}{2}(1-p^2)}{2l + p + 1}.$$

Substitueert men hierin de waarde van $(\lambda + \kappa)$ uit (19), dan gaat de vergelijking over in:

$$(20) \quad \alpha = \sqrt{\frac{\kappa}{2}} - \frac{1}{4}(2l + p + 1).$$

Ook bij deze formule zal blijken, dat de laatste term van het tweede lid niet juist is. (zie hoofdstuk I, I, § 3).

Voor de eigenfunksies van (8) zal men vinden:

$$(21) \quad U_{l,p}^* = \sum_{s=0}^l \frac{(-2\alpha)^s \cdot p!}{(p+s)!} \binom{l}{s} z^{s+\frac{1}{2}p+\frac{1}{2}} \cdot e^{-\alpha z}$$

In deze vergelijking zijn l en p te nemen uit (18*), α uit (20) terwijl $\binom{l}{s}$ een binomiaalkoeffisient is.

De vraag is nu in hoeverre uit (21), waarin $U_{l,p}^*$ de exakte oplossing van (8) voorstelt, een behoorlike oplossing voor θ uit (5, I) is af te leiden en in welk gebied deze oplossing bij benadering geldig is. Volgens (5) is

$$\theta = \frac{U}{\sqrt{1-x^2}} \quad \text{dus } \theta \sim \frac{U^*}{\sqrt{1-x^2}}$$

maar niet in het gehele interval $-1 \rightarrow +1$. Aan de linkerkant, dus in de buurt van $x = -1$ geldt de oplossing zeker niet meer. We beschikken dus niet over een analytische oplossing, die overal de eigenfunksies behoorlik voorstelt. Om een kromme te verkrijgen, die in het gehele gebied een benadering van de oplossing geeft, is het nodig ook de linkse oplossing van (6) te konstrueren en dan te trachten de linkse en de rechtse oplossing bij elkaar aan te sluiten.

In het gebied, waar (21) geldt, is op de volgende wijze een benaderde vorm van θ af te leiden:

$$(22) \quad \theta = \frac{U}{\sqrt{1-x^2}} = z^{-1/2} \cdot (2+z)^{-1/2} \cdot U.$$

Voor de benaderde oplossing van θ vervangen we U door U^* , wat alleen geoorloofd is voor waarden van x in de buurt van $+1$ dus voor z dicht bij nul. Dan zal er in het gebied van grote z ook

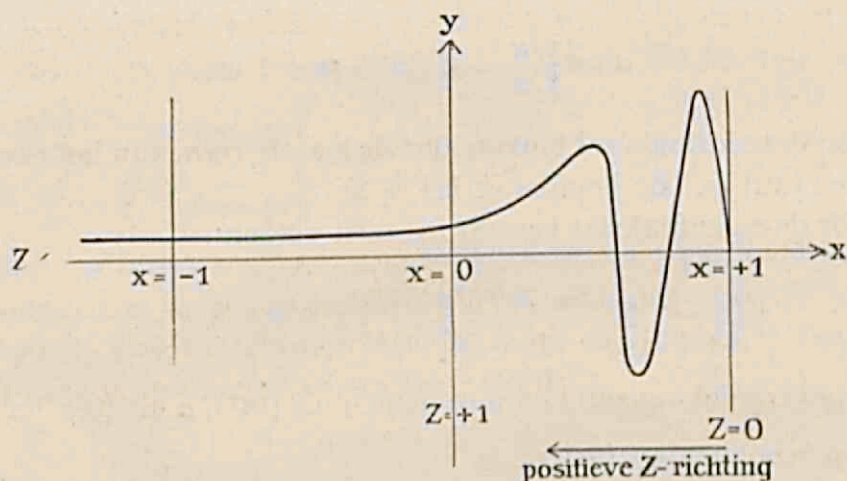


Fig. 4 — Verloop der oplossing (23) voor 2 nulpunten en $p = 0$.

weinig bezwaar tegen zijn bovendien nog $(2+z)^{-1/2}$ te vervangen door $2^{-1/2}$ een faktor, die we natuurlijk ook wel weg kunnen laten, zodat de benaderde oplossing wordt:

$$(23) \quad \theta_{l,p} \sim \theta_{l,p}^* = \text{konstante} \cdot e^{-\alpha z} \sum_{s=0}^1 \frac{(-2\alpha)^s \cdot p!}{(p+s)!} \left(\frac{1}{s}\right) z^{s+\frac{1}{2}p}.$$

$$\begin{cases} z = 1 - x \\ \alpha = \sqrt{\frac{\kappa}{2}} - \frac{1}{4}(2l + p + 1). \end{cases}$$

Het verloop van (23) is voor voldoende grote waarden van κ , voor twee nulpunten, dwz. $l=2$ en $p=0$, aangegeven in figuur 4. De faktor $e^{-\alpha z}$, waarin α de waarde uit (23) heeft maakt, dat in de positieve z -richting (d.i. naar links) de ordinaat der kromme uit de rechtse oplossing steeds kleiner wordt. Juist het feit, dat voor grote κ onze oplossing zo klein wordt in het gebied waar de benaderde differentiaalvergelijking (8) niet meer geldt, was het argument er voor, dat we met behulp der rechtse oplossing de eigenwaarden bij benadering konden bepalen.

§ 3 — De linkse oplossing der Schrödinger vergelijking

Uit de vergelijking (7) volgt, dat y niet verandert, als x en κ tegelijk hun teken wisselen, zodat de ontwikkeling van y naar opklimmende machten van $(1+x)$ zal zijn.

$$(24) \quad y = \frac{\frac{1}{4}(1-p^2)}{v^2} + \frac{\lambda - \kappa + \frac{1}{2}(1-p^2)}{2v} + \frac{\lambda + \kappa + \frac{3}{4}(1-p^2)}{4} + \dots$$

$$v = 1 + x.$$

Van de differentiaalvergelijking

$$(25) \quad \bar{U}'' + \bar{y} \bar{U} = 0$$

waarin $\bar{y}$ de funktie uit (24) voorstelt, afgebroken bij de 2e of 3e term, hebben we een oplossing nodig, die zich in de omgeving van $v=0$ gedraagt als $v^{\frac{1}{2}p+\frac{1}{2}}$. Daar de beschouwing der rechtse oplossing ons reeds een benaderde uitdrukking voor de eigenwaarde v heeft gegeven, kunnen we met behulp dezer differentiaalvergelijking direkt de vorm der $\bar{U}$ -funktie voor kleine waarden van v aangeven. De onbepaalde faktor, waarmee de zo verkregen funktie nog vermenigvuldigd zou moeten worden, om de juiste aansluiting aan de rechtse oplossing te verkrijgen, zou men door toepassing der Wentzel-Brillouinse benaderingsmethode in het gebied

tussen $x = -1$ en $x = +1$, waar y positief is, kunnen berekenen¹.

Daar het voor ons doel niet nodig is de eigenfunksies zelf te kennen en te konstrueren, zullen we van een verdere bespreking van deze kwesties afzien.

§ 4 — De harmoniese oscillator in twee dimensies

We willen nu eerst nagaan in hoeverre bij grote κ de gevonden eigenwaarden uit formule (19) een goede benadering geven.

Beschouwen we een bepaalde stationnaire toestand en stellen we ons voor, dat de veldsterkte groter en groter wordt, dan krijgen we ten slotte steeds te maken met kleine harmoniese trillingen van de dipool om de veldrichting. Dit betekent, dat onze differentiaalvergelijking voor grote waarden van κ in de omgeving van $\vartheta = 0$ over moet gaan in een Schrödingervergelijking, die beantwoordt aan een isotrope harmoniese oscillator in twee dimensies. De eigenwaarden van dit probleem zijn welbekend. Op een additieve konstante na zijn ze gelijk aan de gehele veelvouden van $h\nu$ als ν de frequentie der bovengenoemde trillingen voorstelt.

We gaan uit van de vergelijking (3,I)

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + (\lambda + \kappa \cos \vartheta) \psi = 0.$$

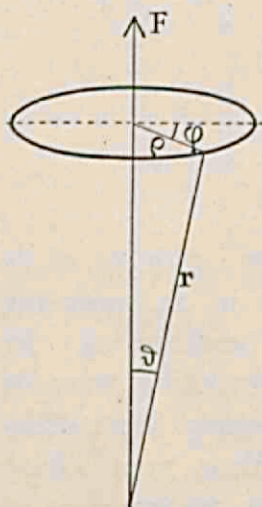


Fig. 5

In figuur 5 is F de veldrichting en r de richting van de dipoolas. Voor zeer kleine waarden van ϑ wordt dan, als we $r = 1$ stellen, wat aan de algemeenheid niets afdoet,

$$(26) \quad \begin{cases} \sin \vartheta = \vartheta = \varrho \\ \cos \vartheta = 1 - \frac{1}{2} \vartheta^2 = 1 - \frac{1}{2} \varrho^2. \end{cases}$$

Door deze substituties gaat de vergelijking over in:

$$\frac{1}{\varrho} \cdot \left(\varrho \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} \right) + \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \left\{ (\lambda + \kappa) - \frac{\kappa}{2} \varrho^2 \right\} \psi = 0$$

of

$$(27) \quad \Delta \psi + \left\{ (\lambda + \kappa) - \frac{\kappa}{2} \varrho^2 \right\} \psi = 0.$$

¹ Vergelijk H. A. Kramers. Zs. für Phys. 39, 828, 1926. en ook A. Zwaan. diss. Utrecht 1929. Kap. III.

en dit is juist de vergelijking van de harmoniese oscillator in twee dimensies.

Voor het gemak, d.i. om in overeenstemming te komen met de gebruikelijke notaties, stellen we in (27)

$$(28) \quad \lambda + \kappa = \beta \text{ en } \frac{\kappa}{2} = \alpha^2$$

waardoor (27) overgaat in

$$(27^*) \quad \Delta \psi + (\beta - \alpha^2 \varrho^2) \psi = 0$$

We zullen eerst de oplossing van dit probleem door separatie in poolcoördinaten behandelen. Uit de substitutie

$$(29) \quad \psi(\varrho, \varphi) = U(\varrho) \cdot e^{\pm i p \varphi} \quad p = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

waarin het kwantumgetal p dezelfde betekenis heeft als in het voorafgaande, volgt voor de afhankelijkheid van U en ϱ

$$(30) \quad U'' + \frac{1}{\varrho} U' + \left(\beta - \alpha^2 \varrho^2 - \frac{p^2}{\varrho^2} \right) U = 0$$

Van deze vergelijking moeten we nu de eigenwaarden en eigenfunksies bepalen. Het is mogelijk dit op een eenvoudige wijze te doen door (30) in verband te brengen met een vergelijking, waarvan de eigenwaarden en eigenfunksies goed bestudeerd zijn. We bedoelen n.l. de differentiaalvergelijking der Laguerre-polynomen. Stelt men in (30)

$$(31) \quad U = e^{-1/2 \alpha \varrho^2} \cdot V$$

dan geldt voor de funksie V :

$$32 \quad V'' + \left(\frac{1}{\varrho} - 2 \alpha \varrho \right) V' + \left(\beta - 2 \alpha - \frac{p^2}{\varrho^2} \right) V = 0$$

Deze vergelijking wordt nogmaals getransformeerd door te stellen

$$V = \varrho^p \cdot W \quad p = 0, 1, 2, 3, \dots$$

waardoor (32) overgaat in

$$(33) \quad W'' + \left(\frac{2p+1}{\varrho} - 2 \alpha \varrho \right) W' + (\beta - 2 \alpha - 2 \alpha p) W = 0$$

Ten slotte vervangen we hierin de onafhankelijk variabele. Met

$$x = a q^2$$

gaat (33) over in

$$(34) \quad xW'' + (p + 1 - x) W' + \frac{\beta - (2p + 2)a}{4a} W = 0$$

De differentiaalvergelijking (34) vergelijken we met die voor de Laguerre-polynomen. Deze voldoen aan de vergelijking ¹:

$$(35) \quad xy'' + (1 - x) y' + ny = 0$$

met de eigenwaarden $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Door (35) p maal te differentiëren verkrijgen we voor $Z = D_{(p)} y$ de differentiaalvergelijking

$$(36) \quad xZ'' + (p + 1 - x) Z' + (n - p) Z = 0$$

De vergelijkingen (34) en (36) zijn identies als

$$(37) \quad \frac{\beta - (2p + 2)a}{4a} = n - p$$

waaruit volgt:

$$(38) \quad \beta = 2a(2n - p + 1) = 2a(2l + p + 1); \quad l = n - p.$$

Onze W -functie is dus de p^e afgeleide van het n^e Laguerre-polynoom en bezit de graad $n - p = l$. n, l en p hebben dezelfde betekenis als vroeger.

Hiermede zijn de eigenwaarden van (27) gevonden. Men ziet, dat het probleem ontaard is. De graad der ontaarding is voor een bepaalde waarde van β gelijk aan het aantal manieren, waarop β volgens (38) additief uit $2l$ en p samen te stellen is. Wanneer we in (38) de waarden van a en β uit (28) substitueren, volgt

$$(39) \quad \lambda = -x + (2l + p + 1) \sqrt{2x}$$

waarmee de beide eerste termen uit het tweede lid van (19) teruggevonden zijn. Voor a hebben we echter niet dezelfde uitkomst als in formule (20). De term $-\frac{1}{4}(2l + p + 1)$ is weggefallen.

¹ Zie b.v. Courant-Hilbert Methoden I blz. 78.

Later zal nog op andere wijze — als we een meer systematische methode toepassen — blijken, dat deze term verdwijnt.

Uit (39) volgt met behulp van (2,I), dat de energie zelf voor grote veldsterkten gegeven is door:

$$(39^*) \quad E = -\mu F + (2l + p + 1) h \sqrt{\frac{\mu F}{4\pi^2 I}}.$$

De eerste term in het rechterlid stelt de energie van de dipool voor in de stabiele evenwichtsstand, die zij volgens de klassieke theorie tracht aan te nemen; en daar de wortelvorm juist de klassieke frequentie voorstelt van de kleine trillingen om deze evenwichtsstand, valt de formule (39*) dus samen met wat men uit elementaire beschouwingen direkt kan afleiden.

De eigenfunksies van (27) hadden we ook kunnen bepalen door separatie in rechthoekige coördinaten. Uit het feit, dat er twee separatiemethoden bestaan, volgt, dat er een lineair verband moet zijn tussen de op die twee wijzen verkregen oplossingen, die bij dezelfde eigenwaarde behoren. Zoals bekend is, voert de oplossing in rechthoekige coördinaten op de Hermite'se polynomen. Er moet dus een relatie bestaan tussen de polynomen van Laguerre uit de oplossing in poolcoördinaten en die van Hermite, welke bij de separatie in rechthoekige coördinaten verschijnen.

In rechthoekige coördinaten geschreven luidt de vergelijking (27*)

$$(27^{**}) \quad \Delta \psi + \{\beta - a^2(x^2 + y^2)\} \psi = 0.$$

De variabelen zijn zonder meer te scheiden door te stellen:

$$\psi = X \cdot Y \text{ en } \beta = \beta_1 + \beta_2$$

Dan is

$$(40) \quad \begin{cases} X'' + (\beta_1 - a^2 x^2) X = 0 \\ Y'' + (\beta_2 - a^2 y^2) Y = 0 \end{cases}$$

met de oplossingen ¹

$$(41) \quad \begin{cases} X = e^{-\frac{1}{2}ax^2} \cdot H_{n_1}(\sqrt{a} \cdot x); \beta_1 = a(2n_1 + 1); n_1 = 0, 1, 2, 3, \dots \\ Y = e^{-\frac{1}{2}ay^2} \cdot H_{n_2}(\sqrt{a} \cdot y); \beta_2 = a(2n_2 + 1); n_2 = 0, 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

waarin

¹ Zie Courant-Hilbert. Methoden I blz. 76.

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2}).$$

Voor de eigenwaarden van (27**) hebben we dan

$$(42) \quad \beta = 2a(n_1 + n_2 + 1)$$

waaruit volgt in verband met (28)

$$(43) \quad \lambda = -\alpha + (n_1 + n_2 + 1)\sqrt{2\alpha}.$$

Uit (38) en (42) volgt, dat $(2l + p + 1) = (n_1 + n_2 + 1)$. Bij een bepaalde waarde van β behoren meerdere kombinaties (n_1, n_2) resp. (l, p) . Voor iedere waarde van β moeten de aantallen dezer kombinaties (n_1, n_2) en (l, p) gelijk zijn; m.a.w. de beide oplossingen moeten dezelfde graad van ontaarding vertonen. In tabel 1 vindt men een overzicht van de beide oplossingen. De kwantumgetallen van de oplossing in poolcoördinaten zijn dezelfde, welke vroeger gevonden werden bij de rechtse oplossing der Schrödingervergelijking. Aan de tabel is nog een kolom voor $n = l + p$ toegevoegd. n is het kwantumgetal, dat voor kleine waarden van α in de eerste plaats de energie vastlegt. (zie Hst. I).

TABEL 1

Kwantumgetallen van de harmoniese oscillator in twee dimensies in					
Rechthoekige coördinaten			Poolcoördinaten.		
n_1	n_2	$n_1 + n_2 + 1 =$ $2l + p + 1$	l	$\pm p$	$n = l + p.$
0	0	1	0	0	0
0	1	2	0	± 1	1
1	0				
0	2	3	0	± 2	2
1	1		1	0	1
2	0				
0	3	4	0	± 3	3
1	2		1	± 1	2
2	1				
3	0				

Voor de eigenfunksies van de oplossing in rechthoekige coördinaten der harmoniese oscillator in twee dimensies vonden we

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = e^{-\frac{1}{2}a(x^2 + y^2)} H_{n_1}(\sqrt{a} \cdot x) \cdot H_{n_2}(\sqrt{a} \cdot y),$$

die van de oplossing in poolcoördinaten zijn:

$$\psi_{l, p}(\varrho, \varphi) = e^{-\frac{1}{2}a\varrho^2} \cdot \varrho^p \cdot D_{(p)}[L_{l+p}(a\varrho^2)] \cdot e^{\pm ip\varphi}.$$

waarin

$$L_n(a) = e^a D_{(n)}(a^n e^{-a}).$$

Tussen deze oplossingen moet nu een lineair verband bestaan, dat b.v. in de vorm

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \sum a_{l, p} \cdot \psi_{l, p}(\varrho, \varphi)$$

geschreven kan worden, waarbij de sommatie over alle l, p is uit te strekken waarvoor $2l + p = n_1 + n_2$. De koeffisienten $a_{l, p}$ bepaalt men gemakkelijk door b.v. de termen van de graad $n_1 + n_2$ links en rechts te vergelijken.

In tabel 2 is een overzicht van de benaderde eigenwaarden van ons probleem gegeven voor opklimmende waarden van n . De eigenwaarden zijn gerangschikt volgens toenemende n , omdat voor $\kappa = 0$, $\lambda = n(n + 1)$. (Vergelijk I § 2).

TABEL 2

n	l	$\pm p$	$2l + p + 1$	$\lambda = -\kappa + (2l + p + 1)\sqrt{2\kappa}$ (κ groot)	$\lambda = n(n + 1)$ ($\kappa = 0$)
0	0	0	1	$-\kappa + \sqrt{2\kappa}$	0
1	0	± 1	2	$-\kappa + 2\sqrt{2\kappa}$	2
	1	0	3	$-\kappa + 3\sqrt{2\kappa}$	
2	0	± 2	3	$-\kappa + 3\sqrt{2\kappa}$	6
	1	± 1	4	$-\kappa + 4\sqrt{2\kappa}$	
	2	0	5	$-\kappa + 5\sqrt{2\kappa}$	
4	0	± 3	4	$-\kappa + 4\sqrt{2\kappa}$	12
	1	± 2	5	$-\kappa + 5\sqrt{2\kappa}$	
	2	± 1	6	$-\kappa + 6\sqrt{2\kappa}$	
	3	0	7	$-\kappa + 7\sqrt{2\kappa}$	

Het energieniveau waarvoor $\lambda = n(n+1)$ heeft bij $x=0$ de multipliciteit $2l+p+1$. Onder invloed van het elektrische veld treedt een splitsing op in $n+1=l+p+1$ verschillende niveau's. Voor iedere waarde van n blijven die met $\pm p$ dan nog samenvallen. Voor dezelfde n is de volgorde der verschillende voorkomende eigenwaarden steeds dezelfde. Niveau's, die aan verschillende n beantwoorden kunnen elkaar echter zeer wel snijden, b.v. het 2,0 en het 0,3 niveau. Vergelijk hiervoor de tabel.

§ 5 — *Asymptotiese oplossing der probleemvergelijking met de trans-*

$$\text{formatie } \tau = \sqrt{2x} \frac{1-x}{1+x}.$$

In § 4 hebben we gezien, dat de rechtse oplossing in eerste benadering voor grote waarden van x de juiste eigenwaarden oplevert. Het is echter van belang een benaderingsmethode te zoeken, die op eenvoudige wijze systematies de eigenwaarden en eigenfunksies levert in het gebied van grote x . Hoewel we door de ontwikkeling van y naar opklimmende machten van $(1-x)$ in eerste benadering de juiste eigenwaarden hebben gevonden, is toch de variabele $(1-x)$ niet geschikt om rechtstreeks in de differentiaalvergelijking gesubstitueerd te worden, omdat dan moeilijk rekening te houden valt met de voorwaarde, dat voor $x = -1$ de funksie niet oneindig mag worden. Dit bezwaar wordt ondervangen door in de vergelijking (5,I)

$$(5,I) \quad \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d\theta}{dx} + \left(\lambda + x^2 - \frac{p^2}{1-x^2} \right) \theta \right\} = 0$$

als nieuwe variabele te substitueren.

$$(44) \quad \tau = \sqrt{2x} \frac{1-x}{1+x}.$$

waardoor de differentiaalvergelijking overgaat in:

$$(45) \quad (1+\delta\tau)^3 \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta}{d\tau} \right) + \left\{ \mu (1+\delta\tau) - \tau - \frac{p^2}{4\tau} (1+\delta\tau)^3 \right\} \theta = 0$$

Daarbij hangt de eigenwaarde μ met de oorspronkelijke eigenwaarde λ samen door de formule

$$(46) \quad \lambda = -\kappa + \mu \sqrt{2\kappa}.$$

terwijl

$$(47) \quad \frac{1}{\sqrt{2\kappa}} = \delta$$

is gesteld.

Wanneer κ zeer groot is, wordt δ zeer klein. Voor $\delta = 0$ neemt de vergelijking (45) de vorm

$$(48) \quad \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta}{d\tau} \right) + \left(\mu - \tau - \frac{p^2}{4\tau} \right) \theta = 0$$

aan. Deze vergelijking bezit diskrete eigenwaarden en eigenfunksies, waarvan de waarde overal eindig blijft en wel zo, dat ze voor $\tau \rightarrow \infty$ naar nul gaan. Deze eigenwaarden en eigenfunksies kunnen we als de eerste benadering van ons probleem aanzien en we kunnen formeel trachten de vergelijking (45) op te lossen met behulp van machtreeksen in δ , waarbij dan ook de eigenwaarden als machtreeksen in δ te voorschijn komen. Daarom stellen we

$$(49) \quad \begin{cases} \theta = \theta_0 + \delta\theta_1 + \delta^2\theta_2 + \dots \\ \mu = \mu_0 + \delta\mu_1 + \delta^2\mu_2 + \dots \end{cases}$$

Het zal blijken, dat voor iedere stap van de benadering de eigenfunksies voor $\tau \rightarrow \infty$ tot nul naderen. We mogen aannemen, dat hierdoor een rationele ontwikkeling der eigenwaarden voor grote κ verkregen wordt. Alleen moeten we daarbij bedenken, dat we zeer zeker in 't algemeen niet met konvergente reeksen in δ te doen hebben, maar dat onze oplossing een asymptoties karakter zal bezitten. Dit volgt reeds uit het feit, dat in iedere benadering onze eigenfunksies voor $\tau \rightarrow \infty$ tot nul naderen, terwijl we weten, dat in het geval $p = 0$ de eigenfunksies ook voor $x = -1$ dwz. $\tau \rightarrow \infty$, eindig blijven. Of het karakter der door ons verkregen reeksen werkelijk asymptoties is, in de betekenis van Poincaré's asymptotiese reeksen, hebben we niet nader onderzocht.

De vergelijking (45) wordt dus opgelost als een storingsprobleem. De „ongestoorde” vergelijking verkrijgen we door (49) in (48) te substitueeren. Dit geeft, daar $\delta = 0$

$$(48^*) \quad D[\theta_0] \equiv \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_0}{d\tau} \right) + \left(\mu_0 - \tau - \frac{p^2}{4\tau} \right) \theta_0 = 0.$$

De eigenwaarden dezer vergelijking zullen natuurlijk overeen moeten stemmen met de reeds gevonden eigenwaarden der rechtse oplossing m.a.w. μ_0 moet $= 2l + p + 1$ zijn.

§ 6 — De oplossing der ongestoorde vergelijking.

De eigenwaarden en eigenfunksies van (48*) zijn exakt te vinden met behulp van de polynoommethode. De vergelijking moet dan echter eerst getransformeerd worden op een vorm waarin de term $-\tau$ van de koëffisient van θ_0 ontbreekt¹. Daartoe stellen we

$$\theta_0 = e^{-\gamma \tau} \cdot V$$

en vinden dan $\gamma^2 = 1$ als koëffisient van de term τV , zodat $\gamma = \pm 1$ moet zijn, waarvan alleen de positieve oplossing voor ons doel bruikbaar is, omdat θ_0 eindig moet blijven als $\tau \rightarrow \infty$. Dan is dus

$$\theta_0 = e^{-\tau} \cdot V$$

terwijl voor V geldt.

$$(50) \quad V'' + \left(\frac{1}{\tau} - 2\right) V' + \left(\frac{\mu_0 - 1}{\tau} - \frac{\frac{1}{4} p^2}{\tau^2}\right) V = 0.$$

De exponenten van de fundamentealvergelijking van (50) in het punt $t = 0$ zijn, zoals te verwachten was $\pm \frac{1}{2} p$. Daar de gezochte oplossing voor $\tau = 0$ eindig moet blijven kunnen we alleen de waarde $+\frac{1}{2} p$ gebruiken. In (50) stellen we nu.

$$V = \tau^{\frac{1}{2}p} \sum_{s=0}^{\infty} A_s \tau^s.$$

De koëffisientenrelatie luidt dan.

$$(51) \quad A_s = - \frac{\mu_0 - (2s + p - 1)}{s(s + p)} A_{s-1} \quad s = 1, 2, 3, \dots$$

Als de reeks niet afbreekt wordt $\theta_0 \rightarrow \infty$ als $\tau \rightarrow \infty$. Het is dus noodzakelijk, dat de teller in (51) voor een zekere waarde van s nul wordt, d.w.z. $\mu_0 = 2s + p - 1$, of als s door $l + 1$ wordt vervangen

¹ Dat juist de term $-\tau\theta$ uit (48*) verwijderd moet worden om het gewenste resultaat te bereiken, kan algemeen bewezen worden.

$$(52) \quad \mu_0 = 2l + p + 1 \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

waarmee de waarde uit (19) weer is teruggevonden.

Evenals vroeger stelt l het aantal nulpunten van de funktie voor in het gebied $0 < \tau < \infty$ of $- < x < +1$. De eigenfunksies moeten berekend worden, omdat ze nodig zijn voor de oplossing van (45) in de volgende benaderingen. Uit (50) en (51) vindt men.

$$(53) \quad \theta_0^{l,p} = e^{-\tau} \sum_{s=0}^l \frac{(-2)^s p!}{(p+s)!} \binom{l}{s} \cdot \tau^{\frac{1}{2}p+s}.$$

Hierin betekent $\theta_0^{l,p}$ de funktie θ_0 voor het energieniveau met de kwantumgetallen l en p . Op dezelfde wijze zullen we beneden $\theta_1^{l,p}$, $\mu_1^{l,p}$ en $\mu_2^{l,p}$ invoeren.

Het is ook mogelijk (48*) op te lossen met de substitutie van Laplace. Stel daartoe eerst

$$\theta_0 = \tau^{\frac{1}{2}p} \cdot X \quad 1.$$

dan vindt men voor X

$$\frac{d}{d\tau} \left(\tau^{p+1} \frac{dX}{d\tau} \right) + (-\tau^{p+1} + \mu_0 \tau^p) X = 0$$

en hierin

$$X = \int e^{\tau z} \cdot f(z) \cdot dz$$

met een nog nader te bepalen integratieweg. Dan volgt op de gewone manier

$$f(z) = (z+1)^{\frac{p-\mu_0-1}{2}} \cdot (z-1)^{\frac{p+\mu_0-1}{2}}$$

¹ Deze substitutie is te vinden door aanvankelijk $\theta = \tau^k \cdot X$ te stellen en dan later de waarde van k geschikt te kiezen. Dit geeft $k = \frac{1}{2}p$.

en voor de integratieweg:

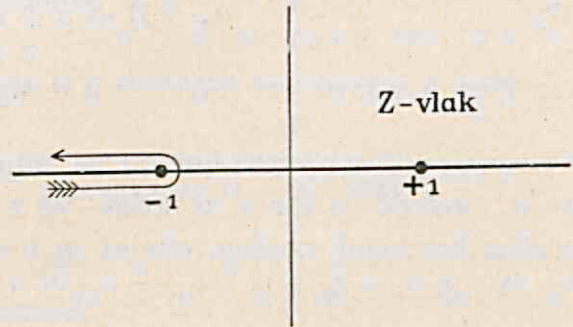


Fig. 6

Verder vindt men als voorwaarde dat X eindig blijft voor $z \rightarrow \infty$,

$$\mu_0 = 2l + p + 1 \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

zoals behoort, en voor de eigenfunksies door uitwerken van de integraal voor X

$$(53^*) \quad \theta_0^{l,p} = \tau^{-1/2p} e^{+\tau} D_{(l)}(e^{-2\tau} \cdot \tau^{l+p})$$

welke uitdrukking op de konstante faktor $\frac{(l+p)!}{p!}$ na, identies is met (53).

§ 7 — Algemene uitdrukking voor $\mu_1^{l,p}$

Als de vergelijking (45) na de substitutie (49) volgens de opklimmende machten van δ geordend wordt, is de koeffisient van de eerste macht van δ gelijk aan

$$(55) \quad \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_1}{d\tau} \right) + 3\tau \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_0}{d\tau} \right) + \left(\mu_0 - \tau - \frac{p^2}{4\tau} \right) \theta_1 + (\mu_1 + \tau\mu_0 - \frac{3}{4}p^2) \theta_0$$

welke uitdrukking identies nul moet zijn. In verband met (48*) kunnen we hiervoor schrijven

$$(56) \quad D[\theta_1] = -3\tau \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_0}{d\tau} \right) - (\mu_1 + \tau\mu_0 - \frac{3}{4}p^2) \theta_0$$

Het tweede lid is eenvoudiger te schrijven, omdat volgens (48*)

$$\frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_0}{d\tau} \right) = - \left(\mu_0 - \tau - \frac{p^2}{4\tau} \right) \theta_0$$

Substitutie hiervan in (56) geeft

$$(57) \quad D[\theta_1] = -(\mu_1 - 2\tau\mu_0 + 3\tau^2) \theta_0$$

Door deze vergelijking aan weerszijden te vermenigvuldigen met θ_0 en dan te integreren van $0 \rightarrow \infty$, is het eerste lid met behulp van partiële integratie om te vormen tot

$$\int_0^\infty D[\theta_0] \cdot \theta_1 \, d\tau$$

Deze integraal is nul om dat $D[\theta_0] = 0$ is. Dan is volgens (57) ook

$$\int_0^\infty (\mu_1 - 2\mu_0\tau + 3\tau^2) \theta_0^2 \, d\tau = 0$$

waaruit volgt, dat

$$(58) \quad \mu_1 = \frac{-\int_0^\infty (3\tau^2 - 2\mu_0\tau) \theta_0^2 \cdot d\tau}{\int_0^\infty \theta_0^2 \cdot d\tau}$$

Het is voor ons doel noodzakelijk μ_1 voor verschillende waarden van l en p numeriek te kennen. Daarom wordt een formule afgeleid, die bij de numerieke integratie van (58) veel arbeid kan besparen. Zowel de teller als de noemer van (58) hebben de vorm

$$e^{\beta\tau} \cdot F(\tau)$$

waarin $F(\tau)$ een polynoom in τ is. Wanneer $F(\tau)$ van de m^e graad in τ is, vindt men gemakkelijk door m maal partiël te integreren.

$$(59) \quad \int e^{\beta\tau} F(\tau) \, d\tau = e^{\beta\tau} \left\{ \frac{F(\tau)}{\beta} - \frac{F'(\tau)}{\beta^2} + \frac{F''(\tau)}{\beta^3} + \dots + (-1)^m \frac{F^{(m)}(\tau)}{\beta^{m+1}} \right\}$$

In onze integralen is $\beta = -2$. De bovengrens $\tau = \infty$ levert dus geen bijdrage in teller en noemer van (58), terwijl voor de benedengrens $\tau = 0$ alleen de konstante termen in $F, F', \dots, F^{(m)}$ iets opleveren.

Voor de numerieke waarden van μ_1^{lp} , voor $l, p \leq 2$ zal men vinden:

$$\begin{aligned}\mu_1^{0,0} &= -\frac{1}{2}; & \mu_1^{1,0} &= -\frac{3}{2}; & \mu_1^{2,0} &= -3\frac{1}{2}. \\ \mu_1^{0,1} &= -\frac{1}{2}; & \mu_1^{1,1} &= -2. \\ \mu_1^{0,2} &= 0.\end{aligned}$$

Het zal echter zonder twijfel mogelijk zijn uit (58) een algemene formule voor $\mu_1^{l,p}$ af te leiden.

§ 8 — Berekening van de storingsfunksies $\theta_1^{l,p}$.

De storingsfunksie θ_1 moet bepaald worden uit

$$(57) \quad D[\theta_1] = -(\mu_1 - 2\mu_0\tau + 3\tau^2)\theta_0.$$

Hierin heeft θ_0 de vorm $\tau^{1/2p} \cdot \left(\sum_{s=0}^1 A_s \tau^s \right) e^{-\tau}$ (zie formule (53).

Voor θ_1 kunnen we steeds een oplossing vinden, die er als volgt uitziet

$$(60) \quad \theta_1 = \tau^{1/2p} \left(\sum_0^k B_s \tau^s \right) e^{-\tau}.$$

waarin de uitdrukking tussen haakjes een polynoom met een eindig aantal termen is. Past men nu de operator D toe op het tweede lid van (60), dan moet de gevonden uitdrukking identiek gelijk zijn aan het tweede lid van (57). Men vindt:

$$\left[\sum \{ (\mu_0 - 2s - p - 1) B_s + (\overline{s + \frac{1}{2}p + 1}^2 - \frac{1}{4}p^2) B_{s+1} \} \tau^{s + \frac{1}{2}p} \right] e^{-\tau} \equiv -(\mu_1 - 2\mu_0\tau + 3\tau^2)\theta_0.$$

Rangschikking van beide leden volgens machten van τ geeft recursiebetrekkingen tussen de B_s . Deze laten steeds zulk een oplossing toe, dat alleen de grootheden $B_1, B_2, \dots, B_{l+2}$ ongelijk aan nul zijn. Uit deze recursiebetrekkingen zijn de B_s gemakkelijk te berekenen.

Voor $l, p \leq 2$ vindt men voor $\theta_1^{l,p}$ de volgende uitdrukkingen

$$\begin{aligned}\theta_1^{0,0} &= \left(\frac{1}{2}\tau + \frac{3}{4}\tau^2 \right) e^{-\tau} & ; & \quad \theta_1^{2,0} = \left(\frac{7}{2}\tau - \frac{11}{4}\tau^2 - 4\tau^3 + \frac{3}{2}\tau^4 \right) e^{-\tau} \\ \theta_1^{1,0} &= \left(\frac{3}{2}\tau + \frac{3}{4}\tau^2 - \frac{3}{2}\tau^3 \right) e^{-\tau} & ; & \quad \theta_1^{1,1} = \tau^{\frac{1}{2}} \left(\tau + \tau^2 - \frac{3}{4}\tau^3 \right) e^{-\tau} \\ \theta_1^{0,1} &= \tau^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{4}\tau + \frac{3}{4}\tau^2 \right) e^{-\tau} & ; & \quad \theta_1^{0,2} = \frac{3}{4}\tau^3 \cdot e^{-\tau}\end{aligned}$$

In de formule voor $\theta_1^{0,2}$ is de coëfficient van τ^2 nul, omdat $\mu_1^{0,2} = 0$ is.

§ 9 — Formule voor $\mu_2^{l,p}$.

Op soortgelijke wijze als μ_1 berekend is, kan ook μ_2 bepaald worden. Voor de coëfficient van δ^2 in (45) zal men vinden:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_2}{d\tau} \right) + 3\tau \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_1}{d\tau} \right) + 3\tau^2 \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_0}{d\tau} \right) + \left(\mu_0 - \tau - \frac{p^2}{4\tau} \right) \theta_2 + \\ + (\mu_1 + \mu_0\tau - \frac{3}{4}p^2) \theta_1 + (\mu_2 + \mu_1\tau - \frac{3}{4}\tau p^2) \theta_0$$

Uit het nul zijn van deze uitdrukking volgt

$$D[\theta_2] = -3\tau \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_1}{d\tau} \right) - 3\tau^2 \frac{d}{d\tau} \left(\tau \frac{d\theta_0}{d\tau} \right) - (\mu_1 + \mu_0\tau - \frac{3}{4}p^2) \theta_1 - \\ - (\mu_2 + \mu_1\tau - \frac{3}{4}\tau p^2) \theta_0.$$

Met behulp van (48*) en (57) worden weer de differentiaalquotienten in het 2^e lid geëlimineerd. Daarna weer links en rechts met θ_0 vermenigvuldigen en integreren.

Het eindresultaat luidt:

$$(61) \quad \mu_2 = \frac{-\int_0^\infty \left\{ (\mu_1 - 2\mu_0\tau + 3\tau^2) (\theta_1 - 2\tau\theta_0) - \mu_0\tau^2\theta_0 \right\} \theta_0 d\tau}{\int_0^\infty \theta_0^2 d\tau}.$$

Met behulp van (59) kunnen hieruit de numerieke waarden berekend worden. Deze zijn

$$\mu_2^{0,0} = -\frac{1}{16}; \quad \mu_2^{1,0} = -\frac{9}{16}, \quad \mu_2^{0,1} = +\frac{1}{16}; \\ \mu_2^{2,0} = -2\frac{3}{16}, \quad \mu_2^{1,1} = -\frac{5}{8}, \quad \mu_2^{0,2} = +1\frac{1}{8}.$$

Hiermede zijn de eigenwaarden voor de zes laagste stationnaire toestanden alle bekend in de vorm

$$(62) \quad \lambda^{l,p} = -\kappa + (2l + p + 1)\sqrt{2\kappa} + \mu_1^{l,p} + \frac{\mu_2^{l,p}}{\sqrt{2\kappa}} + \dots$$

In het algemeen kunnen we niet verwachten, dat de reeks, waarvan de vier eerste termen in (62) zijn aangegeven, convergeert. We mogen echter aannemen, dat (62) de eigenwaarden des te nauwkeuriger weergeeft, naarmate de veldsterkte groter is.

HOOFDSTUK III

DE EIGENWAARDE VAN DE LAAGSTE STATIONNAIRE TOESTAND

§ 1 — Voortzetting van de benadering voor kleine veldsterkten

In hoofdstuk I zijn de eigenwaarden berekend voor kleine en in hoofdstuk II voor grote waarden van de veldsterkte. Het is nu de vraag hoe deze waarden van λ zullen aansluiten. Hiermee bedoelen we het volgende. In eenzelfde diagram wordt voor bepaalde l en p de λ, x -kromme zowel voor kleine als voor grote waarden van x uitgezet en vervolgens wordt nagegaan hoe deze beide krommen ten opzichte van elkaar gelegen zijn. De gebieden waarin de benaderingen, d.w.z. de formules (15,I) en (62,II) geldig zijn kunnen gedeeltelijk over elkaar liggen. Is dit het geval, dan hebben we een goede aansluiting en is ons doel bereikt. Het zal blijken, dat de aansluiting voor de berekende gevallen zeer voldoende is. Speciaal voor de laagste stationnaire toestand zullen we de benadering nog verder voortzetten, omdat dit energieniveau van overwegend belang is in de toestandssommen. (vergelijk Hst. V).

In de eerste plaats berekenen we voor kleine veldsterkten ook nog de term met x^6 in de ontwikkeling (15,I) van λ . Daar p voor de laagste stationnaire toestand nul is vereenvoudigt de differentiaalvergelijking (5,I) zich tot

$$(1) \quad (1 - x^2) \theta'' - 2x\theta' + (\lambda + x) \theta = 0$$

Stellen we hierin:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_0 + \theta_1 x + \theta_2 x^2 + \dots \\ \lambda &= \lambda_0 + \lambda_2 x^2 + \lambda_4 x^4 + \dots \end{aligned}$$

dan vinden we op de gewone wijze achtereenvolgens

$$\lambda_0 = 0, \lambda_2 = -\frac{1}{6}, \lambda_4 = \frac{11}{1080} \text{ en } \lambda_6 = -\frac{1073}{720 \cdot 1080} \sim -\frac{1}{725}.$$

zodat

$$(2) \quad \lambda_{0,0} = -\frac{1}{6} x^2 + \frac{11}{1080} x^4 - \frac{1}{725} x^6.$$

De waarden voor λ_2 en λ_4 stemmen overeen met die, welke uit de formules (12,I) en (14,I) volgen, zoals behoort.

Voor grote waarden van κ zouden we nu ook nog de volgende term in de ontwikkeling van λ volgens (62,II) kunnen berekenen. Er bestaat echter een andere methode waarbij een formule wordt gevonden, die voor alle waarden van de veldsterkte een goede benadering geeft. De bedoelde formule is af te leiden met het variatieprincipe.

§ 2 — Toepassing van het variatieprincipe

Wanneer, zoals in de kwantummechanica de vergelijking van Schrödinger, de oplossing van een differentiaalvergelijking met randvoorwaarden beantwoordt aan de oplossing van een variatieprobleem, kan men dit laatste in vele gevallen gebruiken voor het bepalen van een benaderde oplossing der differentiaalvergelijking¹. Men is n.l. vaak in staat een funktie van eenvoudige vorm aan te geven, welke de probleemoplossing op geschikte wijze typeert en die overigens nog een of meer willekeurige parameters bevat. Een benaderde oplossing van het probleem vindt men dan door te berekenen voor welke waarden van de parameters de integraal van het variatieprincipe zijn minimum aanneemt. Hiermede is tegelijk een benaderde waarde der eigenwaarde gevonden. Een voordeel van deze methode is, dat het teken van de gemaakte fout steeds bekend is, een nadeel, dat er geen eenvoudige methode bestaat om de grootte van de gemaakte fout te schatten.

Voor de vergelijking (5,I)

$$(3) \quad (1 - x^2) \theta'' - 2x\theta' + \kappa x\theta + \lambda\theta = 0$$

waarin $p = 0$ gesteld is, omdat we met de laagste stationnaire toestand te doen hebben, luidt het minimaalprobleem.

$$(4) \quad L(\theta) = \int_{-1}^{+1} \left\{ (1 - x^2) \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 - \kappa x \theta^2 \right\} dx = \text{minimum}$$

met de bijkonditie

$$(5) \quad I(\theta) = \int_{-1}^{+1} \theta^2 dx = 1.$$

¹ Vergelijk b.v. Hylleraas' werk over het heliumatoom. Zs. für Phys. 48, 469, 1928.

Wanneer in (4) voor θ de eigenfunksies van (3) worden gesubstitueerd, zijn de minima van (4) juist de eigenwaarden van (3). Schrijven we deze laatste vergelijking bij afkorting

$$(3^*) \quad D(\theta) + \lambda \theta = 0$$

dan vindt men door partiële integratie van (4)

$$L(\theta) = \left| (1-x^2) \frac{d\theta}{dx} \cdot \theta \right|_{-1}^{+1} - \int_{-1}^{+1} \theta \cdot D(\theta) dx$$

of, daar de eerste term in het tweede lid nul is en $D(\theta) = -\lambda \theta$ volgens (3*)

$$(4^*) \quad L(\theta) = \int_{-1}^{+1} \lambda \theta^2 dx = \lambda \cdot I(\theta) = \lambda.$$

De eigenfunksies, die in (4) gesubstitueerd worden, moeten de probleemoplossing voor alle waarden van x behoorlik kunnen typeren (benaderen). Over funksies, die voor grote x geschikt zijn, beschikken we reeds n.l. de eigenfunksies der rechtse oplossing (23,II) of die van de asymptotiese oplossing (53,II). Bij de substitutie in (4) kunnen we de eigenfunksies van de asymptotiese oplossing naar keuze in 0^e, 1^e of hogere benadering nemen. De willekeurige parameters brengen we aan, door de koëffisienten van x in het polynoom, zowel als in de e -macht van (23 en 53,II) voorlopig onbepaald te laten. Op deze wijze maken we het mogelijk, dat onze funksie niet alleen voor grote, maar ook voor kleine x -waarden bij benadering de gevraagde eigenfunksie zal kunnen voorstellen.

§ 3 — De parametrische formule voor λ en x

De funksies (23,II) en (53,II) hebben voor $l = p = 0$ in de buurt van $x = 1$ beide de vorm

$$(6) \quad \theta = a e^{ax}.$$

Aan de ene kant weten we, dat deze funksie voor grote x de eigenfunksie goed typeert (n.l. voor $a \sim \sqrt{\frac{x}{2}}$), aan de andere kant zal

ze ook voor kleine κ 's de eigenfunctie ten naastenbij kunnen beschrijven. (vergelijk de formules uit hoofdstuk I). Voor $\kappa = 0$ is n.l. de oplossing een konstante, terwijl ze voor kleine κ een lineair verloop in x heeft.

We beschouwen derhalve (6) als de geapproximeerde eigenfunctie, waarin a en α nader te bepalen functies van κ zijn.

Uit (6) volgt

$$(7) \quad \theta' = a \alpha e^{\alpha x}$$

Substitutie van (7) in (5) geeft.

$$a^2 \int_{-1}^{+1} e^{2\alpha x} dx = 1.$$

waaruit voor de waarde van a gevonden wordt

$$(8) \quad a^2 = \frac{\alpha}{\sinh 2\alpha}.$$

Door (6) en (7) in (4) te substitueren, vinden we een integraal, die met behulp van de formule (59, II) gemakkelijk is uit te schrijven. De uitkomst luidt in verband met (4*)

$$\lambda = a^2 \left\{ \left(\frac{\kappa}{2a^2} - \frac{1}{2a} \right) \sinh 2\alpha + \left(1 - \frac{\kappa}{a} \right) \cosh 2\alpha \right\}$$

Substitutie van de waarde voor a^2 uit (8) geeft:

$$(9) \quad \lambda = (\kappa - \alpha) \left(\frac{1}{2\alpha} - \coth 2\alpha \right).$$

Bij gegeven κ zal de eigenwaarde bij benadering door de kleinste waarde gegeven zijn, die deze uitdrukking kan aannemen. Het is verder eenvoudig aan te tonen, dat (9) voor grote waarden van κ hetzelfde resultaat levert als (62, II). Voor grote waarden van α kunnen we $\coth 2\alpha = 1$ stellen¹. De vergelijking (9) gaat dan over in

$$(10) \quad \lambda = -\kappa + \frac{\kappa}{2\alpha} + \alpha - \frac{1}{2}$$

Daar λ volgens (4*) en (4) een extreem is moet $\frac{d\lambda}{d\alpha} = 0$ zijn. Dit geeft

¹ Voor $\alpha > 2\frac{1}{2}$ is $\coth 2\alpha < 1,0001$.

$$(11) \quad 1 - \frac{\kappa}{2\alpha^2} = 0 \text{ of } \alpha = \sqrt{\frac{\kappa}{2}}.$$

Substitueert men deze waarde in (10), dan komt er

$$(12) \quad \lambda = -\kappa + \sqrt{2\kappa} - \frac{1}{2}.$$

in overeenstemming met de drie eerste termen van $\lambda_{0,0}$ in (62,II).

We zullen nu aantonen, dat de formule (11), die is gevonden door in het variatieprincipe een oplossing te substitueren, die bij benadering geldig is voor grote waarden van de veldsterkte, ook met voldoende nauwkeurigheid de waarde van λ weer geeft voor kleine veldsterkten. Daartoe stellen we in (11)

$$(13) \quad \text{Coth } 2\alpha = \frac{1}{2\alpha} + \frac{2}{3}\alpha - \frac{8}{45}\alpha^3 + \frac{64}{945}\alpha^5 + \dots$$

een ontwikkeling die geldig is als $4\alpha^2 < \pi^2$. Dan is

$$(9^*) \quad \lambda = (\kappa - \alpha) \left(-\frac{2}{3}\alpha + \frac{8}{45}\alpha^3 - \frac{64}{945}\alpha^5 \right)$$

Uit $\frac{d\lambda}{d\alpha} = 0$ volgt bij benadering

$$(14) \quad \kappa = 2\alpha + \frac{8}{15}\alpha^3 + \frac{32}{1545}\alpha^5$$

waarna men gemakkelijk berekent

$$(15) \quad \lambda = -\frac{1}{6}\kappa^2 + \frac{1}{90}\kappa^4$$

een waarde, die met (2) de eerste term van het tweede lid gelijk heeft terwijl de tweede term slechts $\frac{1}{1080}\kappa^4$ verschilt.

Het is echter eenvoudig λ voor willekeurige waarden van κ uit (9) te berekenen. In dit geval geldt

$$\frac{d\lambda}{d\alpha} = -\frac{\kappa}{2\alpha^2} + \text{coth } 2\alpha + \frac{2(\kappa - \alpha)}{\sinh^2 2\alpha} = 0$$

waaruit volgt

$$(16, a) \quad \kappa = 2\alpha^2 \frac{\cosh 2\alpha \cdot \sinh 2\alpha - 2\alpha}{\sinh^2 2\alpha - 4\alpha^2}.$$

Voor grote waarden van α gaat deze formule over in (11), voor kleine κ zal men (14) weer terug vinden. Door (16,a) in (9) te substitueren kunnen we ook nog λ in α uitdrukken. De uitkomst is

$$(16, b) \quad \lambda = -\frac{(2\alpha \cdot \cosh 2\alpha - \sinh 2\alpha)^2}{2(\sinh^2 2\alpha - 4\alpha^2)}.$$

een formule waaruit men voor grote (resp. kleine) waarden van λ de formules (12) en (15) kan afleiden.

De formules (16 a, b) geven voor alle veldsterkten het verband tussen λ en κ met grote benadering aan en wel zo, dat bij gegeven κ de exakte waarde van λ lager ligt, dan de berekende. Uit fig 7. is te zien, dat de parametrische oplossing zich beter aansluit bij

$$\lambda_{0,0} = -\kappa + \sqrt{2\kappa} - \frac{1}{2} - \frac{1/16}{\sqrt{2\kappa}} \text{ dan bij } \lambda^* = -\kappa + \sqrt{2\kappa} - \frac{1}{2}.$$

§ 4 — De aansluiting der oplossingen voor kleine en grote waarden van κ

We zullen er tans toe overgaan de resultaten voor de laagste stationnaire toestand samen te vatten en λ als funktie van κ konstrueren. Dan moet dus

$$(17 \text{ a, b}) \begin{cases} \lambda = -\frac{1}{6}\kappa^2 + \frac{11}{1080}\kappa^4 - \frac{1}{725}\kappa^6 & \text{aansluiten bij} \\ \lambda = -\kappa + \sqrt{2\kappa} - \frac{1}{2} - \frac{1/16}{\sqrt{2\kappa}}. \end{cases}$$

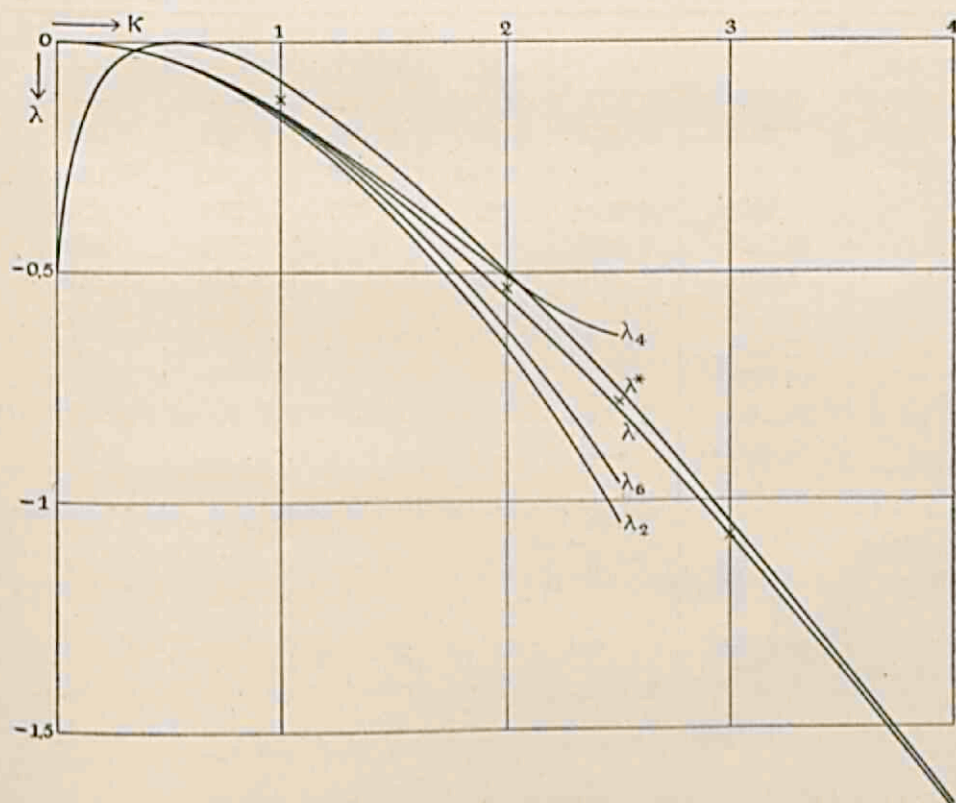


Fig. 7. De aansluiting voor de eigenwaarde der laagste stationnaire toestand

In fig. 7 zijn de navolgende krommen getekend.

$$\lambda_2 = -\frac{1}{6} x^2$$

$$\lambda_4 = -\frac{1}{6} x^2 + \frac{11}{1080} x^4 \quad \lambda^* = -x + \sqrt{2x} - \frac{1}{2}$$

$$\lambda_6 = -\frac{1}{6} x^2 + \frac{11}{1080} x^4 - \frac{1}{725} x^6$$

terwijl de korreksie op λ^* door de term $-\frac{1/16}{\sqrt{2x}}$ (vgl. 17,b) voor enkele punten door een $\times$ is aangegeven. Verder is de parametrische kromme (16a,b) getekend en aangeduid door λ .

Uit tabel 3 kan men verder nog zien, hoe de parametrische kromme voor enige waarden van α t.o.v. de anderen ligt.

TABEL 3

α	x volgens 18, a.	$-\lambda_{par}$	$-\lambda_4$	$-\lambda_6$	$-\lambda^*$	$-\lambda^*$ met korreksie
0	0	0	0	0	—	—
0,1	0,204	0,007	0,007	0,007	—	—
0,3	0,614	0,062	0,062	0,062	0,006	0,061
0,5	1,067	0,178	0,178	0,179	0,106	0,149
0,7	1,585	0,368	0,355	0,377	0,304	0,339
1	2,543	0,869			0,788	0,869
1,5	4,820	2,229			2,216	2,229
2	8,137	4,607			4,602	4,607
2,5	12,546					
3	18,061					
3,5	24,503					
4	32,0006					
	x verder is $= 2\alpha^2$.	$-\lambda + \sqrt{2x} - \frac{1}{2}$ verder is $\lambda_{par} =$				

HOOFDSTUK IV

DE EIGENWAARDEN DER HOGERE STATIONNAIRE TOESTANDEN

§ 1 — Toepassing van het variatieprincipe voor de hogere stationnaire toestanden

Evenals bij de laagste stationnaire toestand kunnen we het variatieprincipe ook toepassen voor de hogere stationnaire toestanden om voor willekeurige waarden van κ benaderde waarden van λ te vinden. We moeten dan, daar $p \neq 0$ kan zijn, aan de vergelijking (3, III) eerst nog de term $\frac{p^2}{1-x^2} \theta$ toevoegen. De variatie-integraal wordt dan:

$$(1) \quad V(\theta) = \int_{-1}^{+1} \left\{ (1-x^2) \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 - \left(\kappa x + \frac{p^2}{1-x^2} \right) \theta^2 \right\} dx = \text{minimum}$$

met de bijkonditie

$$(2) \quad I(\theta) = \int_{-1}^{+1} \theta^2 dx = 1.$$

Rationeel zou zijn om algemeen

$$(3) \quad \theta = e^{-\alpha x} \cdot P(x) \cdot (1-x^2)^{\frac{1}{2}p}$$

te stellen waarin P_1 een polynoom van de l^e graad is. ($P_1 = \sum_{s=0}^l a_s x^s$).

Dit geeft namelijk 1 nulpunten, zoals de funktie $\theta^{l,p}$ die hebben moet. Verder zal (3) in het gebied voor grote κ de gezochte funktie

voor $\alpha \sim \sqrt{\frac{\kappa}{2}}$ goed typeren. Ook in het gebied voor kleine κ geeft

(3) een behoorlijke typering. Zo zien we b.v., dat voor $\kappa = 0$ de oplossing (2) de exakte vorm heeft. In het algemeen is dus

$$(4) \quad \begin{cases} V(\kappa, a_0, a_1, \dots, a_l, \alpha) = \text{minimum} = \lambda \\ I(a_0, a_1, \dots, a_l, \alpha) = 1. \end{cases}$$

De voorwaarden voor een extreem met bijkonditie zijn hier:

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\partial V}{\partial a_s} - \lambda \frac{\partial I}{\partial a_s} = 0 \\ \frac{\partial V}{\partial \alpha} - \lambda \frac{\partial I}{\partial \alpha} = 0 \end{cases} \quad s = 0, 1, \dots, l.$$

De berekeningen met de variatiemethode voor een polynoom met slechts twee of drie termen, dus resp. van de 1e en 2e graad zijn reeds zeer bewerkelijk. Om enig idee van de omvang te geven schrijven we voor het geval $l = 2$, $p = 0$ een van de vergelijkingen (5) uit en wel die met het kleinste aantal termen. Men zal vinden

$$\text{voor } \frac{\partial V}{\partial a_0} - \lambda \frac{\partial I}{\partial a_0} = 0$$

$$\begin{aligned} & \sinh 2\alpha \left\{ \frac{2aa_1 - 2a_1 + 4a_2}{2a} - \frac{2aa_0 - 2a_0 + 2a_1 + 10aa_2 - 6a_2}{4a^2} + \frac{6aa_1 - 4a_1 + 12a_2}{8a^3} - \frac{24aa_2 - 12a_2}{16a^4} \right\} + \\ & - \cosh 2\alpha \left\{ \frac{2aa_0 - 2a_0 + 2a_1 + 2aa_2 - 2a_2}{2a} - \frac{6aa_1 - 4a_1 + 12a_2}{4a^2} + \frac{24aa_2 - 12a_2}{8a^3} \right\} = \\ & = \lambda \left[\sinh 2\alpha \left\{ \frac{a_0 + a_2}{2a} - \frac{a_1}{4a^2} + \frac{2a_2}{8a^3} \right\} - \cosh 2\alpha \left\{ \frac{a_1}{2a} - \frac{2a_2}{4a^2} \right\} \right]. \end{aligned}$$

Als $p \neq 0$ is worden de vergelijkingen (5) natuurlijk nog weer ingewikkelder. Daar de nauwkeurige kennis van de eigenwaarden der hogere stationnaire toestanden er voor ons niet zo op aan komt als die voor de laagste stationnaire toestand, hebben we op deze grondslag geen numerieke berekeningen uitgevoerd. In de volgende § zal blijken, dat de gevonden uitdrukkingen in hoofdstuk I en II de energieniveau's met voldoende nauwkeurigheid bepalen.

§ 2 — De aansluiting voor de hogere stationnaire toestanden

Voor het berekenen van de toestandssommen in hoofdstuk V is het nodig de energieniveau's te kennen van de stationnaire toestanden, waarvoor $n = 0, 1$ of 2 . Voor het geval $n \geq 2$ kunnen we volstaan met de ontwikkeling van λ geldig voor kleine κ . We hebben daarom, behalve voor $n = 0$, nog de volgende aansluitingen te tekenen

6, a) $n=1 \begin{cases} l=0 \\ p=1 \end{cases} \quad \lambda = 2 - \frac{1}{20} \kappa^2 + \frac{19}{56000} \kappa^4 \rightarrow \lambda^* = -\kappa + 2\sqrt{2\kappa} - \frac{1}{2} + \frac{1/16}{\sqrt{2\kappa}}.$

6, b) $n=1 \begin{cases} l=1 \\ p=0 \end{cases} \quad \lambda = 2 + \frac{1}{10} \kappa^2 - \frac{73}{7900} \kappa^4 \rightarrow \lambda^* = -\kappa + 3\sqrt{2\kappa} - \frac{3}{2} - \frac{9/16}{\sqrt{2\kappa}}.$

6, c) $n=2 \begin{cases} l=0 \\ p=2 \end{cases} \quad \lambda = 6 - \frac{1}{42} \kappa^2 + (\sim \frac{1}{25000}) \kappa^4 \rightarrow \lambda^* = -\kappa + 3\sqrt{2\kappa} + 0 + \frac{9/8}{\sqrt{2\kappa}}.$

6, d) $n=2 \begin{cases} l=1 \\ p=1 \end{cases} \quad \lambda = 6 + \frac{1}{84} \kappa^2 - \frac{1}{3000} \kappa^4 \rightarrow \lambda^* = -\kappa + 4\sqrt{2\kappa} - 2 - \frac{5/8}{\sqrt{2\kappa}}.$

6, e) $n=2 \begin{cases} l=2 \\ p=0 \end{cases} \quad \lambda = 6 + \frac{1}{42} \kappa^2 + (\sim \frac{1}{3000}) \kappa^4 \rightarrow \lambda^* = -\kappa + 5\sqrt{2\kappa} - 3\frac{1}{2} + \frac{2^3/16}{\sqrt{2\kappa}}.$

In figuur 8 vindt men al deze aansluitingen getekend. Voor ieder energieniveau zijn bij kleine κ twee krommen getekend en

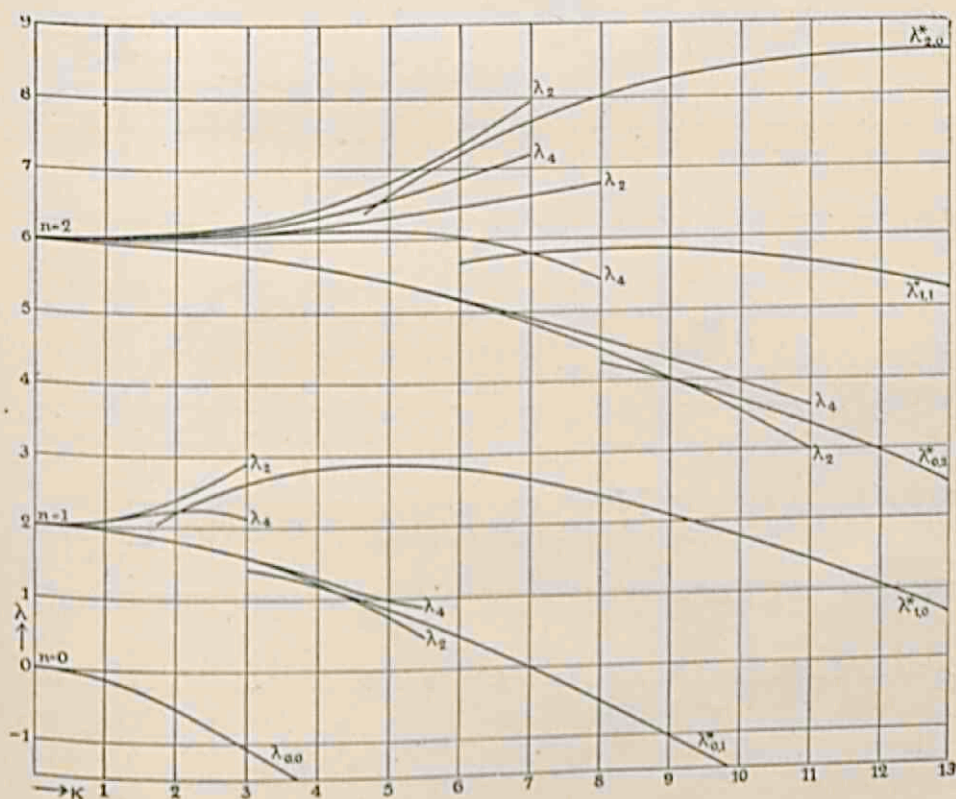


Fig. 8. De aansluiting voor de eigenwaarden der toestanden waarvoor $n = 1$ of 2 .

resp. aangeduid met λ_2 en λ_4 (vergelijk ook Hst. III). Deze zijn verkregen door de reeksen voor $\lambda_{l,p}$ in de formules (6a, ... e) af te breken na de 2^e resp. 3^e term. De $\lambda_{l,p}$ lijnen geven de waarden van $\lambda_{l,p}$ aan voor grote x volgens de formules (6a, ... e).

Met ziet, dat voor alle toestanden de aansluiting voldoende is, hoewel de nauwkeurigheid niet zo groot is, als voor de laagste

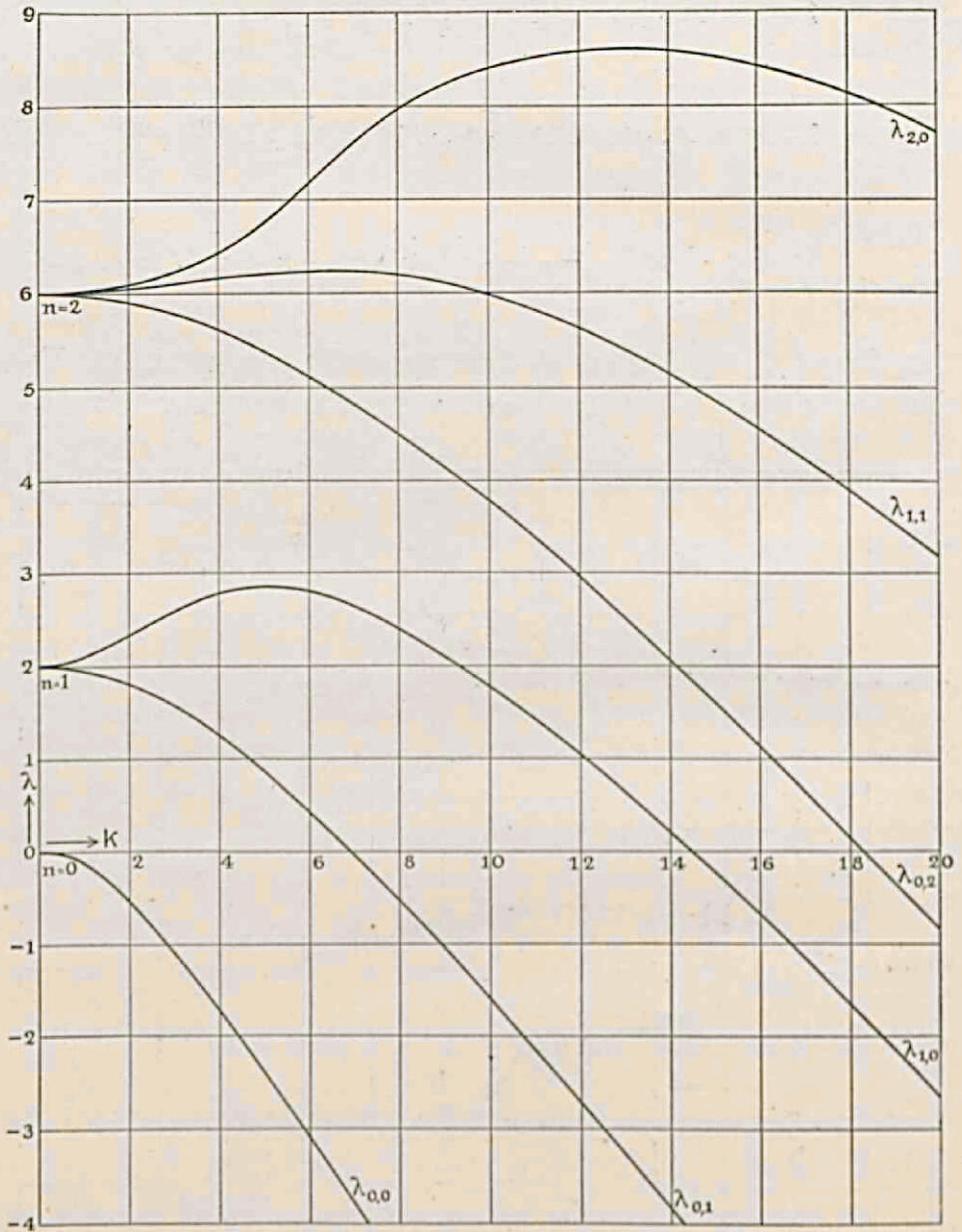


Fig. 9. De eigenwaarden der zes laagste stationnaire toestanden, als funktie van de veldsterkte.

stationnaire toestand. Dit is echter ook niet nodig, zoals in Hoofdstuk V zal blijken.

Uit fig. 8 en ook uit de formules blijkt, dat het aansluitingsgebied voor toenemende waarde van n steeds meer naar rechts (grotere κ -waarden) verschuift. Dit is ook het geval voor konstante n en toenemende p . Hierdoor is het mogelijk dat voor de stationnaire toestanden, waarbij $n > 2$ alleen rekening wordt gehouden met de waarden van λ gevonden voor kleine κ . Bij dezelfde grote der fout strekt het gebied voor „kleine” κ zich voor $l = 0, p = 0$ uit van $0 \rightarrow 1$ en voor $l = 0, p = 2$ van $0 \rightarrow 6$ (zie fig. 7 en 8).

Onze methoden zijn in het algemeen niet voldoende om voor waarden van κ , die noch als klein noch als groot gekenmerkt kunnen worden, de eigenwaarden en eigenfunksies nauwkeurig te bepalen. In het geval van veel nulpunten zal men mogen verwachten, dat de Wentzel-Brillouinse benaderingsmethode, op analoge wijze, als bij Kramers¹ toegepast, goede diensten zal kunnen bewijzen.

Ten slotte zijn in fig. 9 de eigenwaarden der 6 laagste stationnaire toestanden in onderlinge verhouding getekend.

¹ H. A. Kramer Zs. für Physik 39, 1926, 838.

Zie ook A. Zwaan, diss. Utrecht 1929. Kap. III.

HOOFDSTUK V

BEREKENING VAN HET GEMIDDELDE ELEKTRIESE MOMENT UIT DE TOESTANDSSOMMEN

§ 1 — De toestandssommen

Nu in de vorige hoofdstukken de energieniveau's, voor zover nodig, met voldoende nauwkeurigheid bepaald zijn, kunnen we er toe overgaan het gemiddelde elektrische moment $\bar{m}$ te berekenen, als funktie van de veldsterkte en van de temperatuur. Het moment van een molekuul in de r^e stationnaire toestand, bij een veldsterkte F bedraagt, als E_r de bijbehorende energie is.

$$(1) \quad m_r = - \frac{dE_r}{dF}.$$

Daar $E_r = \lambda_r \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ en $\mu F = \kappa \frac{d\lambda_r}{d\kappa}$ gaat (1) over in

$$(1^*) \quad m_r = - \mu \frac{d\lambda_r}{d\kappa}.$$

Voor het gemiddelde elektrische moment $\bar{m}$ geldt volgens de statistische mechanika de formule.

$$(2) \quad \bar{m} = \frac{-\mu \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{p=0}^n g_{n,p} \frac{d\lambda_{n,p}}{d\kappa} e^{-\frac{\lambda_{n,p}}{t}} \right) \right\}}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{p=0}^n g_{n,p} e^{-\frac{\lambda_{n,p}}{t}} \right)} \quad 1$$

In deze formule is $g_{n,p}$ het gewicht van de $(n,p)^e$ stationnaire toestand, terwijl

$$\frac{\lambda_{n,p}}{t} = \frac{E_{n,p}}{kT}$$

¹ In Hst. V is niet geschreven $\lambda_{l,p}$ maar $\lambda_{n,p}$. Verwarring is uitgesloten daar $n = l + p$.

zodat

$$(3) \quad t = \frac{8\pi^2 I}{h^2} kT$$

k is de konstante van Boltzmann en T de absolute temperatuur.

In formule (2) is de teller, behoudens een faktor μ de afgeleide van de noemer naar κ . Dan is dus

$$(4) \quad \bar{m} = \mu t \frac{d}{d\kappa} \left\{ \log \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n g_{n,p} e^{-\frac{\lambda_{n,p}}{t}} \right) \right\}$$

De uitdrukking tussen ronde haakjes is natuurlijk niet anders dan de toestandssom, met behulp waarvan men in de statistiese mechanika de thermodynamiese eigenschappen van een systeem beschrijft.

Bij gegeven temperatuur zal de waarde van $\bar{m}$ voor voldoende kleine veldsterkten κ , steeds evenredig zijn met κ . De berekening van de evenredigheidsfaktor is uitvoerig bij Debye te vinden¹. Zij vereist in de formules (15,I) slechts de kennis van de term met κ^2 . Het resultaat luidt.

$$(5) \quad \bar{m} = \frac{1}{3} \mu n_0 \kappa.$$

waarin

$$n_0 = \left\{ \sum (2n+1) e^{-\frac{n(n+1)}{t}} \right\}^{-1}$$

de fractie der molekulen in de laagste stationnaire toestand bij veldsterkte 0 voorstelt. Voor voldoende hoge temperatuur wordt $n_0 = t^{-1}$ en gaat de vergelijking (5) over in de klassieke vorm voor kleine veldsterkten

$$\bar{m} = \frac{1}{3} \mu \frac{\kappa}{t}.$$

Wanneer bij vastgehouden temperatuur de veldsterkte aangroeit, zal het gas tenslotte steeds meer naar verzadiging streven. Uit korrespondentieoverwegingen mag men besluiten dat het verband tussen $\bar{m}$ en κ , t ; dat deze verzadiging beschrijft voor aangroeiende temperatuur, steeds meer tot de klassieke formule van Langevin—Debye

¹ Debye Polare Molekeln § 30. Aldaar ook litteratuur.

$$(6) \quad \bar{m} = \mu L \left(\frac{z}{t} \right) \quad \frac{z}{t} = \frac{\mu F}{kT}.$$

zal naderen. Door K. F. Niessen is dit door direkte berekening nader aangetoond ¹.

Onze berekeningen stellen ons in staat na te gaan, hoe de funktie $\bar{m}(z, t)$ zal verlopen in het nog niet onderzochte gebied. Daardoor kunnen we tevens uitmaken in welk gebied de formules (5) en (6) bij benadering geldig zijn. Het is duidelijk, dat bij voldoende lage temperatuur de bijdrage van het laagste energieniveau in de toestandssom voor alle veldsterkten de belangrijkste is en ook, dat wanneer bij hoger temperatuur de veldsterkte maar groot genoeg wordt gemaakt, de bijdragen van de hogere niveau's eveneens te verwaarlozen zijn, zodat ook dan het gemiddelde moment gelijk wordt aan het moment van de laagste toestand. Daarom en met oog op latere numerieke berekeningen, schrijven we (4) nog in een vorm waarbij het moment van de laagste stationnaire toestand afzonderlijk staat, n.l.

$$(7) \quad \bar{m} = -\mu \frac{d\lambda_{0,0}}{dz} + \mu t \frac{d}{dz} \left\{ \log \left(\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n g_{n,p} e^{-\frac{\lambda_{n,p} - \lambda_{0,0}}{t}} \right) \right\}$$

De exponenten $\frac{\lambda_{n,p} - \lambda_{0,0}}{t}$ zijn voor $t = 1$ juist de ordinaatverschillen van $\lambda_{n,p}$ en $\lambda_{0,0}$ in fig. 9. Ze kunnen dus grafies uit deze figuur bepaald worden.

§ 2 — Het elektrisch moment voor de laagste stationnaire toestand

Voor $t = 0$ d.w.z. $T = 0$ (zie form. 3) bevinden alle molekulen zich in de laagste stationnaire toestand. Het moment van deze toestand is volgens (1*) gelijk aan

$$\frac{m_{0,0}}{\mu} = - \frac{d\lambda_{0,0}}{dz}.$$

Leggen we de benaderingsformules van hoofdstuk III, die met het variatieprincipe zijn verkregen, ten grondslag, dan vindt men uit (9, III)

¹ K. F. Niessen. Phys. Rev. 34, 253, 1929.

$$(8) \quad \frac{m_{0,0}}{\mu} = \text{Coth } 2a - \frac{1}{2a} \equiv L(2a).$$

een uitkomst, die formeel identies is met die van Debye, maar waarin het argument $2a$ de temperatuur niet meer bevat. Dit argument is een tamelijk ingewikkelde funktie van de veldsterkte impliciet bepaald door (10, III)

$$(9) \quad \kappa = 2a^2 \frac{\cosh 2a \cdot \sinh 2a - 2a}{\sinh^2 2a - 4a^2}.$$

Voor toenemende waarden van a nadert de breuk in (9) steeds meer tot 1 en dus $\kappa \rightarrow 2a^2$, waaruit volgt, dat we voor grote veldsterkten (vgl. Tabel 4)

$$(10) \quad 2a = \sqrt{2\kappa}$$

mogen stellen. En daar $\coth 2a \rightarrow 1$ voor toenemende a , gaat de formule (8) over in

$$(8^*) \quad \frac{m_{0,0}}{\mu} = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\kappa}}$$

in overeenstemming met de waarde, die voor $\frac{m_{0,0}}{\mu} = -\frac{d\lambda_{0,0}}{d\kappa}$ uit (17b, III) gevonden wordt.

Voor kleine waarden van a volgt uit (9)

$$(11) \quad \kappa = 2a + \frac{8}{15}a^3$$

Wordt $\coth 2a$ in (8) vervangen door zijn waarde voor kleine a uit (13, III), dan vindt men gemakkelijk uit (8) en (11)

$$(8^{**}) \quad \frac{m_{0,0}}{\mu} = -\frac{1}{3}\kappa + \frac{2}{45}\kappa^3$$

Vergelijken we deze uitkomst, met de waarde, die uit (17a, III) berekend kan worden, n.l.

$$(8,a) \quad \frac{m_{0,0}}{\mu} = -\frac{1}{3}\kappa + \frac{11}{240}\kappa^3$$

dan zien we, dat de overeenstemming zeer voldoende is. Natuurlijk geeft (8,a) voor kleine κ 's een iets betere benadering dan (8^{**}). De formule (8) is dus ook voor kleine veldsterkten geldig. Is κ^3

in (8,a) te verwaarlozen, dan ziet men, dat de polarisatie evenredig is met de veldsterkte. (vgl. tabel 4). Tabel 4 geeft aan wat hier onder kleine en grote waarden van κ en a moet worden verstaan.

De waarden van a zijn berekend volgens (9), die van $\frac{m_{0,0}}{\mu}$ volgens (8). Ter vergelijking zijn de kolommen voor $2a$ en $2a^2$ bijgevoegd, waarmee de waarden van κ voor kleine (resp. grote) κ bij benadering moeten overeenstemmen.

TABEL 4

a	$\kappa = 2a^2 \frac{CS - 2a}{S^2 - 4a^2}$	$\frac{m_{0,0}}{\mu} = \coth 2a - \frac{1}{2a}$	$2a$	$2a^2$
0,1	0,204	0,067	0,2	—
0,2	0,408	0,132	0,4	—
0,3	0,614	0,205	0,6	—
0,4	0,843	0,256	0,8	—
0,5	1,067	0,313	1	—
0,6	1,316	0,366	1,2	—
1	2,543	0,537	—	—
1,5	4,820	0,671	—	—
2	8,137	0,751	—	8
2,5	12,546	0,800	—	12,5
3	18,06	0,833	—	18
3,5	24,50	0,857	—	24,50

S = sinh $2a$
C = cosh $2a$

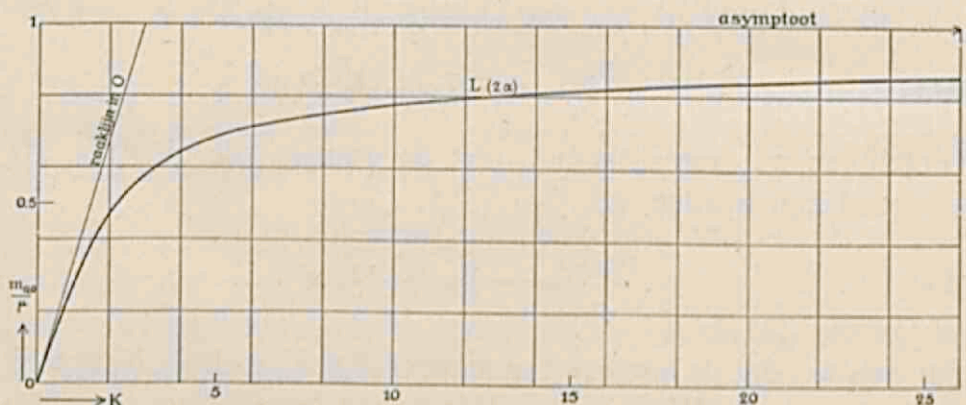


Fig. 10. Het elektrisch moment van de laagste stationnaire toestand als functie van de veldsterkte.

In figuur 10 is $\frac{m_{0,0}}{\mu}$ als funktie van κ gekonstrueerd en aangeduid met $L(2\alpha)$. Uit (8**) ziet men, dat de tangens van de raaklijn in de oorsprong $= \frac{1}{3}$ is, evenals bij de Langevin-funktie, terwijl de kromme voor grote α als $1 - \frac{1}{\sqrt{2\kappa}}$ tot 1 nadert.

Voor de afzonderlike bijdragen van de hogere stationnaire toestanden tot het moment $\bar{m}$, vindt men bij grote veldsterkten een soortgelijk verloop van $\frac{m_{n,p}}{\mu}$, als bij de laagste stationnaire toestand. Voor grote κ geldt bij benadering

$$\frac{m_{n,p}}{\mu} = 1 - \frac{2l + p + 1}{\sqrt{2\kappa}} = 1 - \frac{2n - p + 1}{\sqrt{2\kappa}}$$

een formule, die direkt verkregen wordt door (9b,IV) naar κ te differentiëren. Voor kleine veldsterkten vindt men evenzo uit (15,I)

$$\frac{m_{n,p}}{\mu} = 2\lambda_2^{n,p} \kappa + 4\lambda_4^{n,p} \kappa^3$$

waarin $\lambda_2^{n,p}$ en $\lambda_4^{n,p}$ gegeven zijn door (12, I) en (14, I).

§ 3 — Het gemiddelde elektrische moment voor $t > 0$

Naarmate t (en dus T) groter wordt, groeit ook de invloed aan die de temperatuur heeft op de wijze waarop het elektrisch moment, van de veldsterkte afhangt. De hogere energieniveau's leveren dan, zij het aanvankelijk ook zeer kleine, bijdragen in de toestands-som. Bij gegeven temperatuur zal echter steeds voor voldoende hoge veldsterkten het energieverval tussen de laagste en de hogere stationnaire toestanden zo groot zijn, dat voor deze veldsterkten het gemiddelde elektrische moment $\bar{m}$ steeds door

$$(12) \quad \frac{\bar{m}}{\mu} = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\kappa}}$$

kan worden voorgesteld, d.w.z. dat $\bar{m}$ op een van de temperatuur onafhankelijke wijze naar verzadiging streeft. De veldsterkten waarbij (12) bij benadering geldt zullen zo groot moeten zijn, dat

de uitdrukking $e^{-\frac{\lambda_{1,1} - \lambda_{0,0}}{t}}$ als verwaarloosbaar klein mag worden beschouwd. Nu geldt voor grote κ bij benadering $\lambda_{1,1} - \lambda_{0,0} = \sqrt{2\kappa}$ vgl. (17b, III) en (6a, IV), waaruit volgt, dat

(12) geldt zodra $e^{-\frac{\sqrt{2\kappa}}{t}}$ te verwaarlozen is. ¹

De voorwaarde, $e^{-\frac{\sqrt{2\kappa}}{t}}$ = verwaarloosbaar klein, geeft dus bij benadering voor iedere veldsterkte de temperatuur aan, waarbij het gemiddelde elektrische moment $\bar{m}$ onafhankelijk van de temperatuur begint te worden.

Om de toestand te overzien beschouwen we tabel 5. Deze dient voor de berekening van de grootheid (vgl. (4) en (7)).

$$A = -\frac{\lambda_{0,0}}{t} + {}^e\log \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=0}^n g_{n,p} e^{-\frac{\lambda_{n,p} - \lambda_{0,0}}{t}} \right\}$$

zodat

$$\bar{m} = \mu t \frac{dA}{d\kappa}.$$

Tabel 5 heeft speciaal betrekking op $t = 1$, $a_{n,p} = \lambda_{n,p} - \lambda_{0,0}$ terwijl $1 + \Sigma = 1 + \Sigma g_{n,p} e^{-a_{n,p}}$. De verschillen $\lambda_{n,p} - \lambda_{0,0}$ zijn ontleend aan fig. 9, die hiervoor op grote schaal werd getekend. Voor kleine en grote waarden van κ kunnen ze natuurlijk ook uit de formules berekend worden. Voor het aansluitingsgebied is dan alleen de figuur nodig.

De aldus berekende waarden van A als funktie van κ zijn in een diagram uitgezet. Daarna zijn de zo verkregen krommen grafies gedifferentieerd. We hadden natuurlijk ook ${}^e\log (1 + \Sigma)$ grafies kunnen differentiëren en deze uitkomst bij de reeds bekende waarde van $-\frac{d\lambda_{0,0}}{d\kappa}$ kunnen optellen. Het resultaat ziet men in figuur 11

¹ $e^{-5} < 0,01$. Dan is voor $t = 1$. form (12) geldig, als $\sqrt{2\kappa} \geq 5$ of $\kappa \geq 12,5$. Vergelijk ook Tabel 5. In het algemeen is dus voor $\frac{\sqrt{2\kappa}}{t} > 5$ de formule (12) geldig.

TABEL 5

$g \rightarrow$ n, p	2		1		2		2		1		Σ	$(\Sigma + 1) \text{ sol.}$	$-\lambda_{0,0}$	A
κ	$a_{1,1}$	$e^{-a_{1,1}}$	$a_{1,0}$	$e^{-a_{1,0}}$	$a_{2,2}$	$e^{-a_{2,2}}$	$a_{2,1}$	$e^{-a_{2,1}}$	$a_{2,0}$	$e^{-a_{2,0}}$				
0	2	0,14	2	0,14	6		6		6		1,42	0,35	0	0,35
$\frac{1}{2}$	2,03	0,13	2,04	0,13	6,03		6,04		6,05		1,39	0,32	0,04	0,36
1	2,12	0,12	2,27	0,10	6,14		6,17		6,19		1,34	0,29	0,17	0,46
2	2,40	0,09	2,82	0,06	6,47		6,62		6,67		1,24	0,22	0,57	0,79
$4\frac{1}{2}$	3,20	0,04	4,84	0,01	7,51		8,24		8,85		1,09	0,09	2,02	2,11
$6\frac{1}{2}$	3,61	0,30	5,87		8,22		9,40		10,43		1,06	0,06	3,14	3,20
8	4,19	0,09	6,88		8,99		10,73		12,46		1,04	0,04	4,52	4,56
$10\frac{1}{2}$	4,67	0,01	7,89		9,79		12,17		14,53		1,02	0,02	6,14	6,16
$12\frac{1}{2}$	5,15	0,01	8,89		10,73		13,64		16,53		1,01	0,01	8,01	8,02
$15\frac{1}{2}$	5,64		9,89		11,72		15,13		18,62		1		10,41	10,41
18	6,12		10,90		12,70		16,61		20,64		1		12,51	12,51
$21\frac{1}{2}$	6,72		11,94		13,69		18,10		22,67		1		15,14	15,14
$24\frac{1}{2}$	7,17		12,97		14,70		19,66		24,75		1		18,07	18,07

waar $\frac{\bar{m}}{\mu}$ als funktie van κ is getekend voor verschillende waarden van t .¹

Uit tabel 5 is ook te zien, dat voor $t = 1$ en $\kappa > 12\frac{1}{2}$ alleen het laagste niveau nog een bijdrage in de toestandssom levert. Dit betekent, dat in figuur 11 de $t = 1$ -kromme voor $k > 12\frac{1}{2}$ niet meer van de $t = 0$ -kromme te onderscheiden is. ($t = 0$ is $L(2\alpha)$ uit fig. 10). Met behulp van tabel 5 ziet men gemakkelijk in, dat voor $t < \frac{1}{3}$ de lijnen niet meer naast de nul-kromme te tekenen zijn. Voor $t = \frac{1}{3}$ begint n.l. de kolom $a_{1,1}$ met 6 als $\kappa = 0$. Dan is $e^{-a_{1,1}} = e^{-6} = 0,0025$, een bedrag, dat te verwaarlozen is.

De raakklijnen aan de verschillende t -krommen moeten natuurlijk overeenkomen met wat formule (5) verlangt.

Hoe groter t is, des te meer bewerkelijk wordt de berekening van de toestandssommen. De grootste waarde van t , waarvoor we de berekening hebben uitgevoerd is $t = 5$. Hier bleek het nodig ook nog rekening te houden met toestanden waarvoor $n > 2$,

¹ Voor iedere t -kromme is natuurlijk een tabel nodig als tabel 5. Deze is echter de „grondtabel”, d.w.z. de anderen zijn er uit afgeleid. Daarom zijn in 5 ook exponentverschillen opgenomen, die voor de waarde $t = 1$ zelf niet nodig zijn.

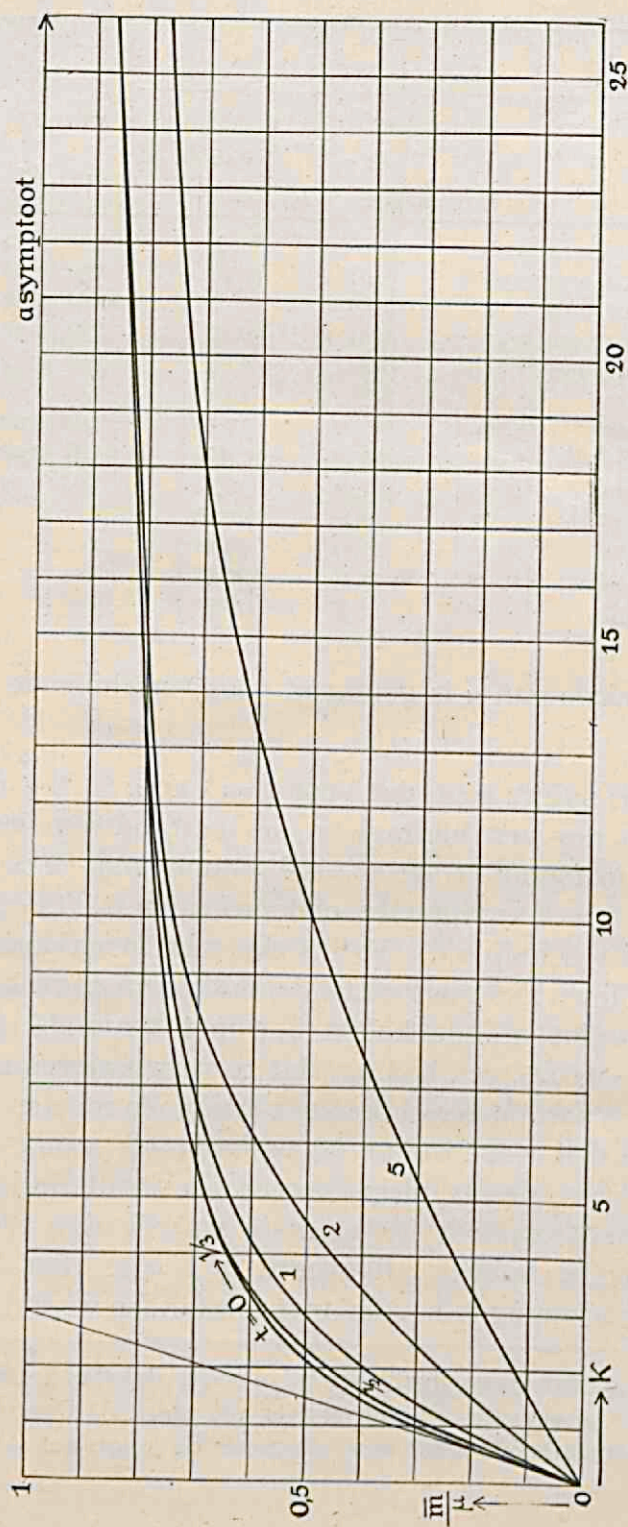


Fig. 11. Het gemiddelde elektrische moment als functie van de veldsterkte bij verschillende temperaturen

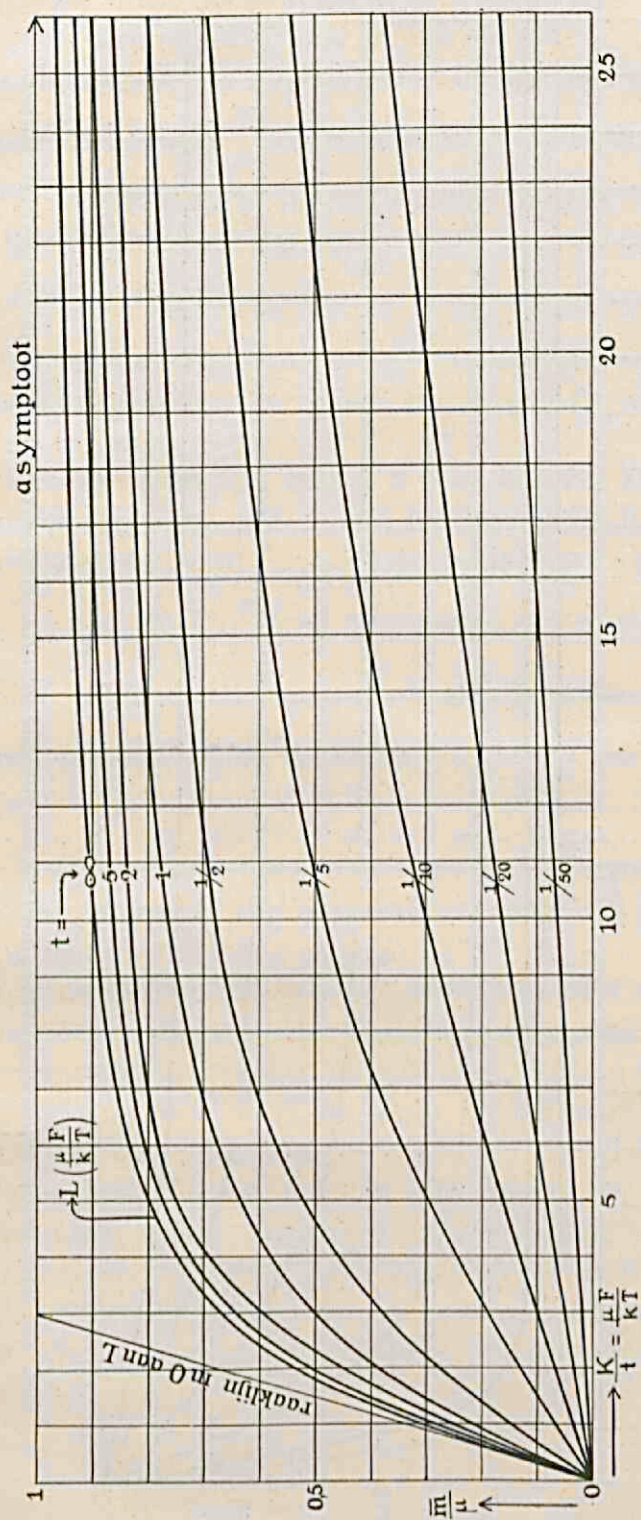


Fig. 12. Het gemiddelde elektrische moment als functie van $\left(\frac{\mu F}{kT}\right)$ bij verschillende temperaturen

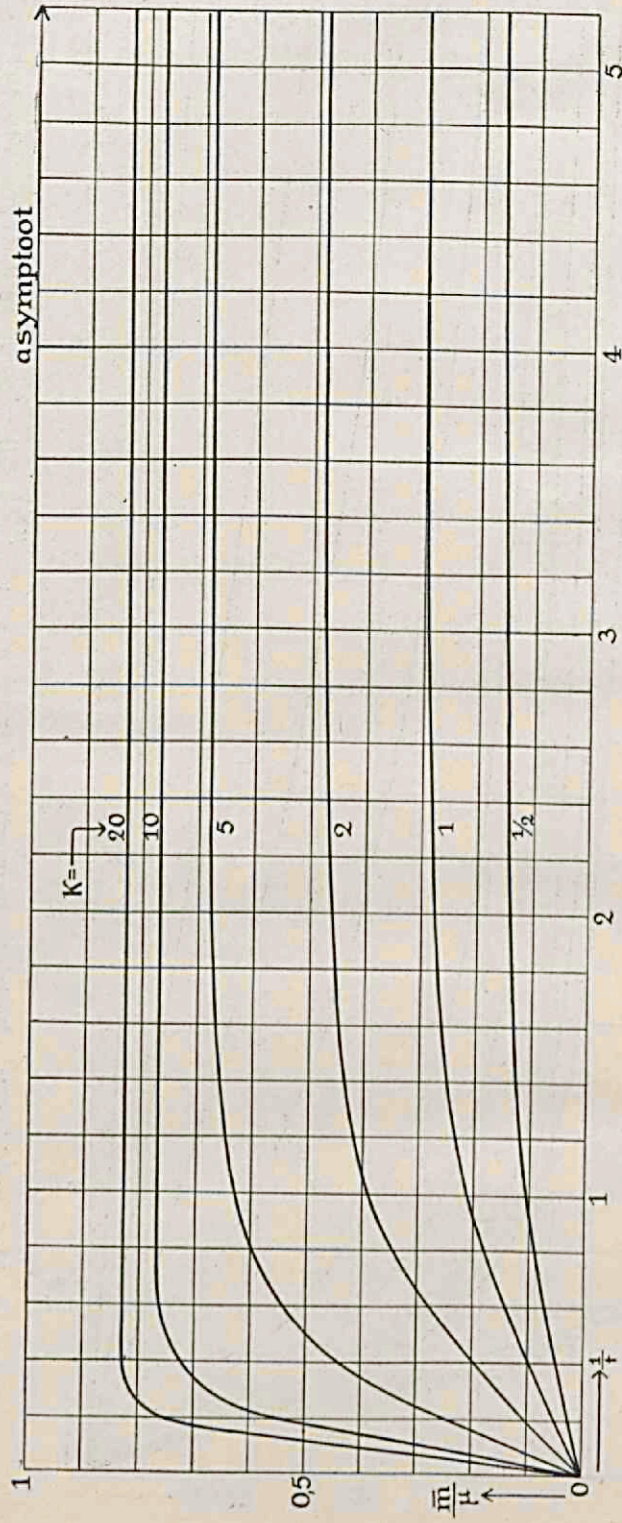


Fig. 13. Het gemiddelde elektrische moment als functie van de temperatuur bij verschillende veldsterkten

die op fig. 9 niet meer voorkomen; echter alleen voor waarden van κ waarvoor de formule (15,I) nog geldig is.

Als alle abcissen voor iedere kromme uit fig. 11 t maal zo klein worden gemaakt, wordt $\frac{\bar{m}}{\mu}$ als funktie van $\frac{\kappa}{t}$ d.w.z. van $\frac{\mu F}{kT}$ gevonden. Dit is getekend in figuur 12. Voor hogere temperaturen moeten deze lijnen zich aanvankelijk bij de Langevin-kromme $L\left(\frac{\mu F}{kT}\right) = 0$ gaan aansluiten, terwijl ze later, bij voldoende hoge veldsterkten steeds langzamer tot de verzadigingslimiet naderen dan de Langevin-kromme verlangt, en wel op de wijze als door formule (12) is aangegeven.

Uit fig. 12 ziet men, dat voor $t = 5$ de kromme reeds zo dicht tot de Langevin-kromme nadert, dat het overbodig is ook nog die voor grotere waarden, dan $t = 5$ uit de toestandssom te berekenen.

Ten slotte is in fig. 13 $\frac{\bar{m}}{\mu}$ voor verschillende waarden van κ als funktie van $\frac{1}{t}$ uitgezet. Hieruit is dus te zien, bij welke temperatuur verzadiging optreedt, als de veldsterkte konstant gehouden wordt en de temperatuur regelmatig wordt verlaagd.

Hiermede zijn we aan het einde van ons onderzoek gekomen. Volledig is het zeker niet. Uit mathematies oogpunt is de probleemvergelijking zeer onvoldoende onderzocht. De wijze waarop en de mate van nauwkeurigheid waarmee onze formules de gezochte-funkties benaderen is niet verder nagegaan, aangezien de oplossing van physies standpunt bekeken redelik was. Maar ook in physies opzicht is er nog veel werk te doen. Zowel voor toenemende veldsterkten als voor toenemende temperaturen zal b.v. de verschuivingspolarisatie der molekulen een steeds belangrijker rol gaan spelen. Daar echter, zoals reeds in de inleiding is opgemerkt, het experimenteel onderzoek der verzadigingsverschijnselen nog op zeer grote moeilijkheden stuit, is er voorlopig toch weinig of geen kans, dat de gevonden formules experimenteel getoetst kunnen worden.

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

STELLINGEN

I

De bewering van Sommerfeld (Atombau und Spektrallinien Wellenmechanischer Ergänzungsband blz. 13)

„Es lässt sich auch allgemein entscheiden, ob eine vorgelegte „Differentialgleichung in eine solche mit zweigliedriger „Rekursionsformel transformiert werden kann¹⁾

is aan twijfel onderhevig, terwijl de verwijzing naar Forsyth onjuist is.

II

De konklusie van G. Harig (Phys. Zs. XXX, 8, 1929), dat de twee molekuulsoorten van CO_2 in het gebied, waar de isothermen en isobaren hun buigpunten hebben, in elkaar overgaan, is onjuist.

III

Hoewel de algemene wetenschappelijke vorming bij de opleiding voor het diploma K_V dikwijls onvoldoende is, is het niet gewenst deze gelegenheid tot het behalen van een onderwijsbevoegdheid in de wiskunde af te schaffen. Verbetering van de bestaande toestand is echter mogelijk.

IV

De door F. Reiche (Phys. Zs. XIX, 396, 1918) aangegeven formules voor de toegevoegde impulsen p_{λ_2} en p_{λ_3} zijn onjuist:

¹⁾ „A. R. Forsyth, Lehrbuch der Differentialgleichungen, 2 Aufl. S. 589 ff, Braunschweig 1912.”

V

De opvatting van Allison en Murphy (Phys. Rev. 36, 1097, 1930), dat men met behulp van hun onderzoeken over het Faraday-effekt, gemeten aan intermitterend licht gaande door twee vloeistofcellen, het aantal isotopen van een element in de ene cel voorkomende, zou kunnen bepalen, is op zijn minst genomen voorbarig.

VI

Het is op paedagogiese gronden gewenst, dat op de Middelbare School de verschillende onderdelen van de wiskunde meer in verband met elkaar worden onderwezen. Het inzicht van de leerlingen kan hierdoor veel winnen.



