

BERECHNUNG DER VEREINIGUNG VON ZWEI PHOTONEN GLEICHER FREQUENZ AN MATERIE MIT HILFE DER KLEIN-GORDONSCHEN GLEICHUNG

Von

TH. NEUGEBAUER

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. F. Novobátzky. — Eingegangen: 9. II. 1959)

Nach einer kurzen Besprechung der Frage der physikalischen Realität der zweiten Näherung in der quantenmechanischen Störungsrechnung, wird das in einem Molekül von dem Vektorpotential einer Lichtwelle induzierte Moment in dieser Näherung hergeleitet. Das endgültige Resultat der Berechnungen enthält die Formel (58), in der das mit \mathcal{E}_0 multiplizierte Glied die gewöhnliche Rayleighsche Streuung und die mit \mathcal{E}_0^2 multiplizierten zeitabhängigen Glieder eine Streuung mit doppelter Frequenz verursachen. Es wird gezeigt, dass auch die mit \mathcal{E}_0^3 multiplizierten zeitunabhängigen Glieder eine physikalische Realität besitzen. Das Verhältnis der Intensität der Streuung mit doppelter Frequenz zu der der Rayleigh-Streuung wird abgeschätzt, und es wird die Frage besprochen, wie die experimentellen Verhältnisse zu wählen sind, damit die erstere möglichst gross wird. Am wichtigsten ist, dass das unterstrichene Glied in (58) (das in die Formel der Intensität quadratisch eingeht) eine grosse Resonanzverstärkung der Doppelfrequenzstreuung, ohne gleichzeitige Verstärkung der Rayleigh-Streuung, ermöglicht. In § 4 werden die Auswahlregeln für den neuen Effekt hergeleitet, der nach diesen Regeln für Atome und symmetrisch gebaute Moleküle exakt verschwindet. Am stärksten »doppelfrequenzaktiv« sind dagegen ganz unsymmetrische Moleküle.

Einleitung. Über die Natur des Photons ist uns eigentlich noch so wenig bekannt, dass es ziemlich aussichtslos wäre, dieses Problem direkt, also als Stossprozess bei dem zwei Photonen an einem Atom oder Molekül zusammenstossen und dann vereinigt weiterfliegen, berechnen zu wollen, besonders wenn man sich auch noch für die Resonanzverstärkung dieses Effektes interessiert, die ja für einen eventuellen experimentellen Nachweis des Effektes ganz ausschlaggebend sein kann, da sie — wie wir das noch sehen werden — die Grösse des Effektes um viele Grössenordnungen erhöht. Wir wollen deshalb diesen Effekt aus der Klein-Gordonschen relativistischen Wellengleichung, oder richtiger ausgedrückt, aus der mit den aus dieser Gleichung folgenden Zusatzgliedern ergänzten Schrödinger-Gleichung berechnen.

Die erste Frage, die hier beantwortet werden muss, ist, ob — da man für die Berechnung dieses Effektes bis zur zweiten Näherung (bei einer zeitabhängigen Störungsrechnung) gehen muss — diese Näherung noch eine physikalische Realität besitzt, bzw. ob die wellenmechanische Störungsrechnung tatsächlich konvergent ist. Bezüglich dieses Problems liegen eigentlich schon sehr viele theoretische Untersuchungen vor, wir wollen hier nur die Arbeit von H. A. WILSON [1] erwähnen, nach der in den meisten von ihm untersuchten Fällen die quantenmechanische Störungsrechnung zwar nicht

konvergent jedoch asymptotisch ist, ganz ebenso wie das in der klassischen Mechanik für die astronomische Störungstheorie von Poincaré gezeigt wurde. Ausserdem ist es eine bekannte Tatsache, dass man in der Physik sehr oft auch noch semikonvergente oder sogar divergente Reihen benutzen kann, weil die ersten Glieder dieser Reihen noch einen physikalischen Sinn haben.

§ 1. Die Klein-Gordonsche Gleichung lautet bekannterweise in den gewohnten Bezeichnungen :

$$\left(\sum_1^4 \Omega_k^2 - A^2 \right) u = 0. \quad (1)$$

Hier ist $\Omega_k = \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{2\pi i e}{hc} \Phi_k$, wobei die x_k die vier Koordinaten der vierdimensionalen Welt, und die Φ_k die Komponenten des Viererpotentials sind. Für A haben wir $A = \frac{2\pi}{h} m_0 c$, wo m_0 die Ruhemasse bedeutet. Setzen wir diese Werte in (1) ein, so folgt

$$\sum_1^4 \frac{\partial^2 u}{\partial x_k^2} + \frac{4\pi i e}{hc} \sum_1^4 \Phi_k \frac{\partial u}{\partial x_k} - \frac{4\pi^2}{h^2} \left(\frac{e^2}{c^2} \sum_1^4 \Phi_k^2 + m_0^2 c^2 \right) u = 0. \quad (2)$$

Nehmen wir jetzt an, dass ein Lichtstrahl der in der (XY)-Ebene polarisiert ist, entlang der X-Achse einfällt, dann haben wir

$$\mathfrak{E}_z = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c} \right), \quad \mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = 0. \quad (3)$$

und

$$\mathfrak{H}_y = -\mathfrak{H}_0 \cos 2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c} \right), \quad \mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_z = 0, \quad (4)$$

wo \mathfrak{E}_0 und \mathfrak{H}_0 die Amplituden sind. Selbstverständlich ist hier $|\mathfrak{E}_0| = |\mathfrak{H}_0|$. Diese Lichtwelle können wir mit Hilfe der Potentialkomponenten

$$\mathfrak{A}_z = -\frac{c \mathfrak{E}_0}{2\pi\nu} \sin 2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c} \right), \quad \mathfrak{A}_x = \mathfrak{A}_y = \varphi = 0 \quad (5)$$

beschreiben. Tatsächlich erhalten wir aus (5) mit Hilfe von

$$\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A} \quad (6)$$

und

$$\mathfrak{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \mathfrak{A} \quad (7)$$

wieder (3) und (4).

Die Schrödingersche Wellengleichung wollen wir also mit den Gliedern von (2) ergänzen, welche das Vektorpotential enthalten. Aus (2) folgt, wenn wir beachten, dass $\Phi_1 = \mathfrak{A}_x$, $\Phi_2 = \mathfrak{A}_y$ und $\Phi_3 = \mathfrak{A}_z$ ist, für diese Glieder

$$\frac{4\pi ie}{hc} (\mathfrak{A}, \text{grad } u) - \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \mathfrak{A}^2. \quad (8)$$

Setzen wir jetzt (5) in das erste Glied von (8) ein, so folgt

$$- \frac{4\pi ie}{hc} \cdot \frac{c \mathfrak{E}_0}{2\pi\nu} \sin 2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c} \right) \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (9)$$

Durch dieses Störglied ergänzen wir also die zeitabhängige Schrödingersche Wellengleichung und erhalten

$$\Delta u - \frac{4\pi im}{h} \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{00} + U) u = \frac{4\pi ie}{hc} a \sin 2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c} \right) \frac{\partial u}{\partial z}, \quad (10)$$

wo wir die Bezeichnung

$$a = \frac{c \mathfrak{E}_0}{2\pi\nu} \quad (11)$$

eingeführt haben. E_{00} bedeutet in (10) die Ruheenergie des Elektrons und U die potentielle Energie.

Das zweite Glied in (8) hat man bis jetzt immer vernachlässigt, weil quadratische magnetische Effekte ganz unmerklich klein sind. In unserem Problem ist jedoch die Vernachlässigung dieses Gliedes nicht so unmittelbar evident, weil wir ja einen in der Lichtwelle — die wir als Störung betrachten — quadratischen Effekt berechnen wollen. Auf die Begründung, weshalb wir das hier doch tun können, kommen wir am Ende dieser Arbeit noch zurück.

(10) können wir auch noch, um die weiteren Berechnungen zu vereinfachen, folgendermassen schreiben

$$\Delta u - \frac{4\pi im}{h} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{00} + U) u = \lambda \frac{\partial u}{\partial z} \left\{ e^{i2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c} \right)} - e^{-i2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c} \right)} \right\}, \quad (12)$$

wo wir

$$\lambda = \frac{2\pi e}{hc} a = \frac{e}{h\nu} \mathfrak{E}_0 \quad (13)$$

als Störungsparameter eingeführt haben.

Die ungestörte Eigenfunktion bezeichnen wir jetzt mit

$$u_j = \psi_j e^{\frac{2\pi i}{h} E_j t} \quad (14)$$

und setzen dann für die gestörte Eigenfunktion in erster Näherung

$$u = u_j + \lambda w, \quad (15)$$

wo nach unserer Annahme λw klein von erster Ordnung im Verhältnis zu u_j ist.

Setzen wir jetzt (15) und (14) in (12) ein, so folgt, wenn wir vorderhand nur Glieder bis zur ersten Ordnung berücksichtigen,

$$\begin{aligned} \Delta w - \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial w}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{00} + U) w = \\ = \frac{\partial \psi_j}{\partial \mathbf{x}} \left\{ e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j + h\nu)t - i2\pi\nu \frac{\mathbf{x}}{c}} - e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j - h\nu)t + i2\pi\nu \frac{\mathbf{x}}{c}} \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Mit Hilfe des bekannten Ansatzes

$$w = w_+ e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j + h\nu)t} - w_- e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j - h\nu)t} \quad (17)$$

folgt aus (16)

$$\Delta w_{\pm} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (-E_{00} - U + E_j \pm h\nu) w_{\pm} = \frac{\partial \psi_j}{\partial \mathbf{x}} e^{\mp 2\pi i \nu \frac{\mathbf{x}}{c}}. \quad (18)$$

Es sei weiter

$$w_{\pm} = \sum_k B_k^{\pm} \psi_k, \quad (19)$$

dann folgt, wenn wir (19) in (18) einsetzen für die Koeffizienten B_k mit Hilfe einer Fourierartigen Methode

$$B_k^{\pm} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{A_{kj}}{E_j - E_k \pm h\nu}, \quad (20)$$

also auch

$$w_{\pm} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_k' \frac{A_{kj} \psi_k}{E_j - E_k \pm h\nu}, \quad (21)$$

wo

$$A_{kj} = \int \frac{\partial \psi_j}{\partial \mathbf{z}} e^{\mp 2\pi i \nu \frac{x}{c}} \bar{\psi}_k d\tau \quad (22)$$

ist.

Da es sich in unserem Problem um sichtbares Licht handelt, so können wir die Änderung der Phase der Lichtwelle innerhalb eines Atoms oder Moleküls vernachlässigen, können also in (22) statt $e^{\mp 2\pi i \frac{x}{\lambda}}$ einfach eins schreiben. Weiter folgt, da die Eigenfunktionen im Unendlichen exponentiell verschwinden, mit Hilfe einer partiellen Integration

$$A_{kj} = \int \frac{\partial \psi_j}{\partial \mathbf{z}} \bar{\psi}_k d\tau = - \int \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial \mathbf{z}} \psi_j d\tau = - A_{jk}. \quad (23)$$

Also haben wir auch

$$A_{kj} = \frac{1}{2} \int \left(\frac{\partial \psi_j}{\partial \mathbf{z}} \bar{\psi}_k - \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial \mathbf{z}} \psi_j \right) d\tau. \quad (24)$$

Andererseits ist

$$J_{z,kj} = - \frac{eh}{4\pi im} \left(\frac{\partial \psi_j}{\partial \mathbf{z}} \bar{\psi}_k - \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial \mathbf{z}} \psi_j \right) d\tau \quad (25)$$

die z -Komponente der zu dem Quantensprung $j \rightarrow k$ gehörenden Stromdichte, also folgt aus (25) und (24)

$$A_{kj} = - \frac{2\pi im}{eh} \int J_{z,kj} d\tau. \quad (26)$$

Die Stromkomponenten genügen jedoch notwendigerweise der Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div} J + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (27)$$

wo ρ die Dichte bedeutet. In der Quantenmechanik erhält man also aus (27) für die zu dem Quantenübergang $j \rightarrow k$ gehörenden analogen Grössen den Zusammenhang

$$\operatorname{div} J_{kj} + 2\pi i \nu_{jk} \rho_{kj} = 0. \quad (28)$$

Weiter erhalten wir wieder wegen des exponentiellen Verschwindens der Eigenfunktionen im Unendlichen

$$\int \mathbf{z} \operatorname{div} J_{kj} d\tau = - \int J_{z,kj} d\tau. \quad (29)$$

Setzen wir dieses Resultat in (26) ein und berücksichtigen wir noch (28), so folgt

$$\begin{aligned} A_{kj} &= \frac{2\pi i m}{e h} 2\pi i \nu_{kj} \int z \varrho_{jk} d\tau = \\ &= -\frac{4\pi^2 m}{e h} \nu_{kj} e \int z \bar{\psi}_k \psi_j d\tau = -\frac{4\pi^2 m}{e h} \nu_{kj} z_{jk}. \end{aligned} \quad (30)$$

Damit haben wir also die Koeffizienten A_{kj} durch lauter bekannte Grössen ausgedrückt.

Aus (13), (15), (17), (19) und (21) folgt für die Eigenfunktion unseres Problems in erster Näherung

$$\begin{aligned} u &= \psi_j e^{\frac{2\pi i}{h} E_j t} + \frac{2\pi e}{h c} a \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left\{ \sum'_k \frac{A_{kj} \psi_k}{E_j - E_k + h\nu} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j + h\nu)t} - \right. \\ &\quad \left. - \sum'_k \frac{A_{kj} \psi_k}{E_j - E_k - h\nu} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_j - h\nu)t} \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Setzen wir hier noch a aus (11) und die A_{kj} aus (30) ein, so haben wir

$$\begin{aligned} u &= e^{\frac{2\pi i}{h} E_j t} \left[\psi_j - \frac{1}{2} \mathfrak{E}_0 e \sum'_k \int \psi_j z \bar{\psi}_k d\tau \left\{ \frac{e^{2\pi i \nu t}}{E_j - E_k + h\nu} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{e^{-2\pi i \nu t}}{E_j - E_k - h\nu} \right\} \right] \frac{\nu_{kj}}{\nu} \psi_k. \end{aligned} \quad (32)$$

§ 2. Zur Berechnung der zweiten Näherung machen wir den Ansatz

$$\begin{aligned} u &= e^{\frac{2\pi i}{h} E_j t} \left[\psi_j - \frac{1}{2} \mathfrak{E}_0 \sum'_k \int \psi_j e z \bar{\psi}_k d\tau \left\{ \frac{e^{2\pi i \nu t}}{E_j - E_k + h\nu} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{e^{-2\pi i \nu t}}{E_j - E_k - h\nu} \right\} \right] \frac{\nu_{kj}}{\nu} \psi_k + f, \end{aligned} \quad (33)$$

oder etwas anders geschrieben

$$u = u_j - \frac{1}{2} \mathfrak{E}_0 \sum'_k \int u_j e z \bar{u}_k d\tau \left\{ \frac{e^{i2\pi \nu t}}{E_j - E_k + h\nu} - \frac{e^{-i2\pi \nu t}}{E_j - E_k - h\nu} \right\} \frac{\nu_{kj}}{\nu} u_k + f. \quad (34)$$

Ausserdem wollen wir jetzt noch explizit zum Ausdruck bringen, dass j den Grundzustand bedeutet, schreiben also im folgenden immer 0 statt j . (34) erhält dann die Form

$$u = u_0 - \frac{1}{2} \mathfrak{E}_0 \sum'_k \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \left\{ \frac{e^{i2\pi \nu t}}{h \{ \nu(k0) + \nu \}} - \frac{e^{-i2\pi \nu t}}{h \{ \nu(k0) - \nu \}} \right\} \frac{\nu(k0)}{\nu} u_k + f, \quad (35)$$

wo wir die Bezeichnung $E_j - E_k = h\nu(kj)$ eingeführt haben.

Setzen wir diesen Ansatz in (12) ein und behalten wir jetzt Glieder bis zur zweiten Ordnung, so folgt

$$\begin{aligned} \Delta f - \frac{4\pi im}{h} \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{00} + U) f = \\ = -\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \sum_k' \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \left\{ \frac{e^{i2\pi\nu t}}{h\{\nu(k0) + \nu\}} - \frac{e^{-i2\pi\nu t}}{h\{\nu(k0) - \nu\}} \right\} \frac{\nu(k0)}{\nu} \cdot \\ \cdot \frac{\partial u_k}{\partial z} \left\{ e^{i2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} - e^{-i2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} \right\}, \end{aligned} \quad (36)$$

oder weiter berechnet

$$\begin{aligned} \Delta f - \frac{4\pi im}{h} \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{00} + U) f = \\ = -\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \sum_k' \frac{\nu(k0)}{\nu} \frac{\partial u_k}{\partial z} \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \left\{ \frac{e^{i4\pi\nu t}}{h\{\nu(k0) + \nu\}} - \frac{1}{h\{\nu(k0) + \nu\}} + \right. \\ \left. + \frac{e^{-i4\pi\nu t}}{h\{\nu(k0) - \nu\}} - \frac{1}{h\{\nu(k0) - \nu\}} \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

Den Faktor $e^{\pm i2\pi \frac{x}{\lambda}}$ haben wir wieder vernachlässigt, weil die Ausdehnungen der Atome oder Moleküle klein im Verhältnis zur Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind.

Für die rechte Seite von (37) können wir auch noch schreiben:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \sum_k' \frac{\nu(k0)}{\nu} \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \frac{\partial u_k}{\partial z} \left\{ \frac{e^{i4\pi\nu t}}{h\{\nu(k0) + \nu\}} + \frac{e^{-i4\pi\nu t}}{h\{\nu(k0) - \nu\}} - \right. \\ \left. - \frac{2\nu(k0)}{h\{\nu^2(k0) - \nu^2\}} \right\}. \end{aligned} \quad (38)$$

Zur Lösung von (37) (bzw. (38)) zerlegen wir f in drei Glieder:

$$f = f_1 e^{i4\pi\nu t} + f_2 e^{-i4\pi\nu t} + f_3. \quad (39)$$

Da die linke Seite von (37) in f linear ist, so zerfällt unsere Gleichung mit dem Ansatz (39) in drei Differentialgleichungen. Es sei weiter

$$f = f_{10} e^{i2\pi t \frac{E_0 + 2h\nu}{h}} + f_{20} e^{i2\pi t \frac{E_0 - 2h\nu}{h}} + f_{30} e^{i2\pi \frac{E_0}{h} t}. \quad (40)$$

f_{10} , f_{20} und f_{30} entwickeln wir jetzt nach den ungestörten Eigenfunktionen:

$$f_{10} = \sum_l b_l \psi_l, \quad f_{20} = \sum_l c_l \psi_l \quad \text{und} \quad f_{30} = \sum_l d_l \psi_l. \quad (41)$$

Setzen wir diese Reihen in die drei erwähnten Differentialgleichungen ein, in die unser Problem zerfällt, so erhalten wir z. B.

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} \sum_l b_l h \{ \nu(l0) + 2\nu \} \psi_l = -\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \sum_k' \frac{\nu(k0)}{\nu} \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \frac{\partial u_k}{\partial z} \cdot e^{-i2\pi t \frac{E_s}{h}} \frac{1}{h \{ \nu(k0) + \nu \}} \quad (42)$$

und zwei analoge Gleichungen für die c_l und die d_l . Mit Hilfe einer Fourier-artigen Methode folgt wieder aus (42)

$$b_l = -\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_k' \frac{\nu(k0)}{\nu} \frac{\int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int \frac{\partial u_k}{\partial z} \bar{\psi}_l d\tau}{h^2 \{ \nu(k0) + \nu \} \cdot \{ \nu(l0) + 2\nu \}} e^{-i2\pi t \frac{E_s}{h}} \quad (43)$$

und analog

$$c_l = -\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_k' \frac{\nu(k0)}{\nu} \frac{\int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int \frac{\partial u_k}{\partial z} \bar{\psi}_l d\tau}{h^2 \{ \nu(k0) - \nu \} \cdot \{ \nu(l0) - 2\nu \}} e^{-i2\pi t \frac{E_s}{h}} \quad (44)$$

und

$$d_l = +\lambda \mathfrak{E}_0 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_k' \frac{\nu^2(k0)}{\nu} \frac{\int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int \frac{\partial u_k}{\partial z} \bar{\psi}_l d\tau}{h^2 \{ \nu^2(k0) - \nu^2 \} \nu(l0)} e^{-i2\pi t \frac{E_s}{h}} \quad (45)$$

Setzen wir jetzt (43), (44) und (45) in die Gleichungen (41) ein, so erhalten wir

$$f_{10} = -\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{kl}' \frac{\nu(k0)}{\nu} \frac{\int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int \frac{\partial u_k}{\partial z} \bar{u}_l d\tau}{h^2 \{ \nu(k0) + \nu \} \cdot \{ \nu(l0) + 2\nu \}} e^{-2\pi i t \frac{E_s}{h}} \cdot u_l, \quad (46)$$

$$f_{20} = -\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{kl}' \frac{\nu(k0)}{\nu} \frac{\int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int \frac{\partial u_k}{\partial z} \bar{u}_l d\tau}{h^2 \{ \nu(k0) - \nu \} \cdot \{ \nu(l0) - 2\nu \}} e^{-2\pi i t \frac{E_s}{h}} \cdot u_l \quad (47)$$

und

$$f_{30} = +\lambda \mathfrak{E}_0 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{kl}' \frac{\nu^2(k0)}{\nu} \frac{\int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int \frac{\partial u_k}{\partial z} \bar{u}_l d\tau}{h^2 \{ \nu^2(k0) - \nu^2 \} \nu(l0)} e^{-2\pi i t \frac{E_s}{h}} \cdot u_l. \quad (48)$$

Vor der Zusammenstellung der ganzen gestörten Eigenfunktion wollen wir noch die zweiten Integrale in (46), (47) und (48) auf eine gewohnere Form bringen. Aus (13), (23) und (30) erhalten wir

$$\frac{1}{2} \lambda \mathfrak{E}_0 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \int \frac{\partial u_k}{\partial z} \bar{u}_l d\tau = \frac{1}{2} \frac{e}{h \nu} \mathfrak{E}_0^2 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \int \frac{\partial u_k}{\partial z} \bar{u}_l d\tau = -\frac{\nu(lk)}{4\nu} \mathfrak{E}_0^2 \int u_k e z \bar{u}_l d\tau. \quad (49)$$

Endlich haben wir also aus (35), (39), (40), (46), (47), (48) und (49) für die ganze Eigenfunktion in zweiter Näherung

$$u = u_0 - \frac{1}{2} \mathfrak{E}_0 \sum'_k \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \left\{ \frac{e^{i2\pi t}}{h\{\nu(k0) + \nu\}} - \frac{e^{-i2\pi t}}{h\{\nu(k0) - \nu\}} \right\} \frac{\nu(k0)}{\nu} u_k + \\ + \frac{1}{4} \mathfrak{E}_0^2 \sum'_{kl} \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int u_k e z \bar{u}_l d\tau \frac{\nu(k0)\nu(lk)}{\nu^2} \left\{ \frac{e^{i4\pi t}}{h^2\{\nu(k0) + \nu\} \cdot \{\nu(l0) + 2\nu\}} + \right. \\ \left. + \frac{e^{-i4\pi t}}{h^2\{\nu(k0) - \nu\} \cdot \{\nu(l0) - 2\nu\}} - \frac{2\nu(k0)}{h^2\{\nu^2(k0) - \nu^2\}\nu(l0)} \right\} u_l. \quad (50)$$

Diese gestörte Eigenfunktion ist noch nicht normiert. Doch hat das in der hier benützten Näherung noch keine Bedeutung.

Aus (50) können wir endlich das von der Lichtwelle im fraglichen Molekül in einer beliebigen (mit q bezeichneten) Richtung induzierte Moment berechnen. Wir erhalten

$$-p_q = \int u e q \bar{u} d\tau = \int u_0 e q \bar{u}_0 d\tau \\ - \mathfrak{E}_0 \sum'_k \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int u_k e q \bar{u}_0 d\tau \left\{ \frac{1}{h\{\nu(k0) + \nu\}} - \frac{1}{h\{\nu(k0) - \nu\}} \right\} \frac{\nu(k0)}{\nu} \cos 2\pi \nu t + \\ + \frac{1}{4} \mathfrak{E}_0^2 \sum'_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \int u_k e q \bar{u}_l d\tau \cdot \int u_l e z \bar{u}_0 d\tau \left\{ \frac{1}{h^2\{\nu(k0) + \nu\} \cdot \{\nu(l0) + \nu\}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{h^2\{\nu(k0) - \nu\} \cdot \{\nu(l0) - \nu\}} - \frac{e^{i4\pi t}}{h^2\{\nu(k0) + \nu\} \cdot \{\nu(l0) - \nu\}} \right. \\ \left. - \frac{e^{-i4\pi t}}{h^2\{\nu(k0) - \nu\} \cdot \{\nu(l0) + \nu\}} \right\} \frac{\nu(k0)\nu(l0)}{\nu^2} + \frac{1}{4} \mathfrak{E}_0^2 \sum'_{kl} \int u_0 e z \bar{u}_k d\tau \cdot \\ \cdot \int u_k e z \bar{u}_l d\tau \cdot \int u_l e q \bar{u}_0 d\tau \left\{ \left[\frac{1}{h^2\{\nu(k0) + \nu\} \cdot \{\nu(l0) + 2\nu\}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{h^2\{\nu(k0) - \nu\} \cdot \{\nu(l0) - 2\nu\}} \right] \frac{\nu(k0)\nu(lk)}{\nu^2} 2 \cos 4\pi \nu t - \right. \\ \left. - \frac{4\nu^2(k0)\nu(lk)}{h^2\{\nu^2(k0) - \nu^2\}\nu(l0)\nu^2} \right\}. \quad (51)$$

Im dritten Gliede vor (51) stehen in der grossen geschweiften Klammer die komplexen Glieder

$$-\frac{e^{i4\pi t}}{h^2 \{v(k0) + v\} \cdot \{v(l0) - v\}} \quad \text{und} \quad -\frac{e^{-i4\pi t}}{h^2 \{v(k0) - v\} \cdot \{v(l0) + v\}} \quad (52)$$

multipliziert mit dem Faktor

$$\int u_0 e^x \bar{u}_k d\tau \cdot \int u_k e^q \bar{u}_l d\tau \cdot \int u_l e^z \bar{u}_0 d\tau. \quad (53)$$

Dieser Faktor ist jedoch gegen eine Vertauschung von k und l unempfindlich. Betrachten wir jetzt also die Glieder (52) und berücksichtigen wir zuerst das erste Glied, das zu einem beliebigen Paar von k und l gehört. Nehmen wir dann ein solches zweites Glied dazu, in dem k und l vertauscht sind. (Der Nenner dieses Gliedes geht dann in den des ersten über.) Diese zwei Glieder ergeben

$$-\frac{1}{h^2 \{v(k0) + v\} \cdot \{v(l0) - v\}} 2 \cos 4\pi v t. \quad (54)$$

Analog erhalten wir, wenn wir das zweite Glied in (52) mit dem ersten, in dem jetzt ebenfalls k und l vertauscht werden, zusammenziehen

$$-\frac{1}{h^2 \{v(k0) - v\} \cdot \{v(l0) + v\}} 2 \cos 4\pi v t. \quad (55)$$

Addieren wir endlich (54) und (55), so folgt

$$-\frac{2v(k0)v(l0) - 2v^2}{h^2 \{v^2(k0) - v^2\} \cdot \{v^2(l0) - v^2\}} 2 \cos 4\pi v t. \quad (56)$$

Dieser Ausdruck ist wieder gegenüber einer Vertauschung von k und l unempfindlich. Wir können deshalb das dritte Glied von (51) auch noch wie folgt schreiben:

$$\frac{1}{4} \sum_{kl} \int u_0 e^x \bar{u}_k d\tau \cdot \int u_k e^q \bar{u}_l d\tau \cdot \int u_l e^z \bar{u}_0 d\tau \cdot \frac{2v(k0)v(l0) + 2v^2 - \{2v(k0)v(l0) - 2v^2\} \cos 4\pi v t}{h^2 \{v^2(k0) - v^2\} \cdot \{v^2(l0) - v^2\}} \cdot \frac{v(k0)v(l0)}{v^2} \quad (57)$$

Setzen wir dieses Resultat in (51) ein, so erhalten wir für das ganze induzierte Moment die endgültige Formel

$$\begin{aligned}
 -P_q &= \int u \, e q \bar{u} \, d\tau = \int u_0 \, e q \bar{u}_0 \, d\tau + \\
 &+ \mathfrak{E}_0 \sum_k' \int u_0 \, e z \bar{u}_k \, d\tau \cdot \int u_k \, e q \bar{u}_0 \, d\tau \frac{2 \nu(k0)}{h \{ \nu^2(k0) - \nu^2 \}} \cos 2\pi \nu t + \\
 &+ \frac{1}{4} \mathfrak{E}_0^2 \sum_{\substack{kl \\ k \neq l}}' \int u_0 \, e z \bar{u}_k \, d\tau \cdot \int u_k \, e q \bar{u}_l \, d\tau \cdot \int u_l \, e z \bar{u}_0 \, d\tau \cdot \frac{\nu(k0) \nu(l0)}{\nu^2} \cdot \\
 &\cdot \frac{2 \nu(k0) \nu(l0) + 2 \nu^2 - \{ 2 \nu(k0) \nu(l0) - 2 \nu^2 \} \cos 4\pi \nu t}{h^2 \{ \nu^2(k0) - \nu^2 \} \cdot \{ \nu^2(l0) - \nu^2 \}} + \\
 &+ \frac{1}{4} \mathfrak{E}_0^2 \sum_{kl}' \int u_0 \, e z \bar{u}_k \, d\tau \cdot \int u_k \, e z \bar{u}_l \, d\tau \cdot \int u_l \, e q \bar{u}_0 \, d\tau \cdot \frac{\nu(k0) \nu(lk)}{\nu^2} \cdot \\
 &\cdot \left[\frac{2 \nu(k0) \nu(l0) + 4 \nu^2}{h^2 \{ \nu^2(k0) - \nu^2 \} \cdot \{ \nu^2(l0) - 4 \nu^2 \}} 2 \cos 4\pi \nu t - \frac{4 \nu(k0)}{h^2 \{ \nu^2(k0) - \nu^2 \} \nu(l0)} \right].
 \end{aligned} \tag{58}$$

Hier wollen wir noch zwei Bemerkungen machen. Erstens erhält man aus der Schrödingerschen Wellengleichung, wenn man nach der gewohnten Methode den elektrischen Vektor der Lichtwelle als Störung einführt und dann ganz analog wie hier rechnet, ein Resultat, das zwar (58) weitgehend ähnlich, jedoch nicht damit identisch ist. Andererseits erhält man aus der auf n Teilchen verallgemeinerten Dirac-Gleichung formal ganz dasselbe Resultat wie (58).^{*} Das ist ein weiterer Beweis dafür, dass das in (8) stehende, im Vektorpotential quadratische Glied keine physikalische Realität besitzt. Zweitens wollen wir bemerken, dass wir zwar unsere ganze Rechnung eigentlich nur für ein Einkörperproblem durchgeführt haben, doch können wir unser Resultat ohne Schwierigkeit auf ein beliebiges n -Körperproblem verallgemeinern. Dazu müssen wir erstens bloss u durch die antisymmetrische Determinanteneigenfunktion unseres n -Körperproblems ersetzen und ausserdem statt z bzw. q überall $\sum_{a=1}^n z_a$ und $\sum_{a=1}^n q_a$ schreiben.

Eine Frage ist noch hier bezüglich unseres Gedankenganges zu beantworten und zwar die, ob es erlaubt ist, die erste Näherung der Energie in unserer Rechnung zu vernachlässigen. Dieses Glied multipliziert mit der ersten Näherung der gestörten Eigenfunktion müsste nämlich ebenfalls ein Glied zweiter Ordnung ergeben. Bei der Schrödingerschen Methode könnte z. B. solch ein Glied nicht auftreten, weil es ja abgesehen von Ausnahmefällen, keinen linearen Starkeffekt gibt. Bei der Kleinschen Methode würde man sich dagegen

^{*} Anmerkung bei der Korrektur: Eine Zusammenfassung der Resultate dieser Berechnungen des Verfassers sind soeben in der Zeitschrift für Physik (155, 380, (1959) erschienen.

denken, dass es zwar keinen linearen Starkeffekt jedoch einen linearen Zeemaneffekt gibt, also müsste nach diesem Gedankengange das fragliche Glied tatsächlich auftreten. Wir wollen jetzt zeigen, dass das nicht der Fall ist.

Für das lineare Glied (erste Näherung der gestörten Energie) erhält man aus (12)

$$E_1 = \frac{2\pi e}{hc} a \int \frac{\partial u_0}{\partial z} \left(e^{i2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} - e^{-i2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c}\right)} \right) \bar{u}_0 d\tau. \quad (59)$$

Da es sich jedoch um sichtbares Licht handelt, so können wir den Faktor

$$e^{\pm i2\pi\nu \frac{x}{c}} = e^{\pm i2\pi \frac{x}{\lambda}} \quad (60)$$

vernachlässigen, also folgt

$$E_1 = \frac{2\pi e}{hc} a \int \frac{\partial u_0}{\partial z} \bar{u}_0 d\tau \cdot 2i \sin 2\pi\nu t \quad (61)$$

und da

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial u_0}{\partial z} \bar{u}_0 dz = \frac{1}{2} \int \frac{\partial |u_0|^2}{\partial z} dz = |u_0|^2 \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \quad (62)$$

ist, so verschwindet E_1 . Man kann also das fragliche Glied immer vernachlässigen, wenn man den Faktor (60) gleich Eins setzen kann.

Es sei nur noch bemerkt, dass es im Grundzustande meistens sowieso keine Zeemanaufspaltung gibt.

§ 3. Wir wollen jetzt die Frage besprechen, ein wie grosser Effekt bei der Streuung mit doppelter Frequenz nach unserem Resultate (58) zu erwarten ist und besonders, wie sich die Grössenordnung dieser zu der Grössenordnung der Intensität der Rayleigh-Streuung verhält. Selbstverständlich wird dann der grösste Effekt zu erwarten sein, wenn wir das parallel zu dem elektrischen Vektor der einfallenden Lichtwelle induzierte alternierende Dipolmoment betrachten. Deshalb setzen wir von jetzt an immer $q = z$.

Bei der Betrachtung unserer Formel (58) fällt es gleich auf, dass darin auch zeitunabhängige Glieder stehen, und wir müssen deshalb zuerst die Frage beantworten, ob es nicht sinnlos ist, dass eine zeitabhängige Störung auch zeitunabhängige Störglieder (wenn auch nur in zweiter Näherung) verursacht. Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir folgendes bedenken: Vor diesen Gliedern steht immer (wenn wir $q = z$ setzen) der Faktor

$$\int u_0 z \bar{u}_k d\tau \cdot \int u_k z \bar{u}_l d\tau \cdot \int u_l z \bar{u}_0 d\tau, \quad (63)$$

und der verschwindet nach den Auswahlregeln bei kugelsymmetrischen Atomen oder Molekülen. Bei diesen treten also diese Glieder nicht auf. Bei asym-

metrischen Molekülen können sie jedoch tatsächlich auftreten, und das ist gar kein Paradoxon. Es wäre selbstverständlich eine Absurdität wenn in \mathcal{E}_0 lineare solche Glieder auftreten würden, für in \mathcal{E}_0 quadratische Glieder ist das jedoch nicht mehr der Fall. Man denke z. B. nur an das Beispiel eines asymmetrischen Oszillators, bei dem das schwingende Partikel vom Oszillationszentrum rechts und links verschiedene maximale Ablenkungen erfährt. Die Änderung der Kerndistanz (und des Dipolmomentes) eines zweiatomigen heteropolaren Moleküls infolge der Nullpunktschwingung ist ein analoges Beispiel.

Nach dieser kleinen Abweichung wollen wir jetzt die Größenordnungen der Intensitäten der Rayleigh-Streuung und der Streuung mit doppelter Frequenz aus unserem Resultate (58) berechnen und miteinander vergleichen.

Ein schwingender elektrischer Dipol verursacht bekannterweise in seiner weiteren Umgebung (Wellengebiet) die elektrischen und magnetischen Feldintensitäten

$$|H| = |E| = \left| \frac{1}{c^2} \frac{\ddot{p}}{r} \sin \vartheta \right|, \quad (64)$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit, r die Entfernung vom Dipol und ϑ den Winkel, den die Richtung von \vec{r} und die Dipolachse miteinander einschliesen, bedeutet. Aus (64) erhalten wir die ausgesandte Energie mit Hilfe des Poyntingschen Vektors

$$\mathcal{E} = \frac{c}{4\pi} [\mathcal{E}, \mathcal{H}]. \quad (65)$$

Setzen wir (64) in (65) ein, so folgt

$$S(\vartheta) = \frac{1}{4\pi c^3} \left(\frac{\ddot{p}}{r} \sin \vartheta \right)^2. \quad (66)$$

Um die Intensität des Lichtes zu erhalten, müssen wir noch (66) über die Zeit mitteln. Also folgt

$$I(\vartheta) = \overline{S(\vartheta)} = \frac{1}{4\pi c^3} \frac{\overline{\ddot{p}^2}}{r^2} \sin^2 \vartheta. \quad (67)$$

Wir müssen also p aus (58) in (67) einsetzen, zweimal nach der Zeit differenzieren, das erhaltene Resultat quadrieren und dann über der Zeit mitteln.

Bezüglich der Zeitabhängigkeit besitzt jedoch p die Form

$$p = C_0 + C_1 \cos 2\pi \nu t + C_2 \cos 4\pi \nu t. \quad (68)$$

Wenn wir also die erwähnten mathematischen Operationen durchführen, so verschwindet selbstverständlich das erste Glied, ausserdem verschwindet jedoch auch das in C_1 und C_2 bilineare Glied, weil

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_0^T \cos 2\pi \nu t \cdot \cos 4\pi \nu t \, dt &= \frac{1}{T} \int_0^T \cos 2\pi \nu t (2 \cos^2 2\pi \nu t - 1) \, dt = \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T (2 \cos^3 2\pi \nu t - \cos 2\pi \nu t) \, dt = 0 \end{aligned} \quad (69)$$

ist. Es bleiben also nur die reinen Quadrate der zeitabhängigen Glieder (reine Rayleigh- und reine Doppelfrequenzstreuung) übrig.

Aus (58) folgt, dass die mit $\cos 2\pi \nu t$ und $\cos 4\pi \nu t$ multiplizierten Glieder die Grössenordnungen

$$\mathfrak{E}_0 P^2 \frac{2}{h\nu} \quad \text{und} \quad \mathfrak{E}_0^2 P^3 \frac{1}{h^2 \nu^2} \quad (70)$$

besitzen. Mit P haben wir die die Grössenordnungen der Übergangsmomente vom Typ $\int u_0 \varepsilon \bar{u}_k \, d\tau$ bezeichnet. Zu den Quadraten dieser Glieder treten wegen der zweimaligen Differentiation nach der Zeit auch noch die Faktoren $(2\pi\nu)^4$ und $(4\pi\nu)^4$ hinzu, wir haben also endlich

$$\frac{I_{2\nu}}{I_\nu} = \frac{16 \mathfrak{E}_0^4 P^6 \frac{1}{h^4 \nu^4}}{\mathfrak{E}_0^2 P^4 \frac{4}{h^2 \nu^2}} = \mathfrak{E}_0^2 \frac{4P^2}{h^2 \nu^2}, \quad (71)$$

wo I_ν die Intensität der Rayleigh-Streuung und $I_{2\nu}$ die der Doppelfrequenzstreuung bedeutet. Für die Grössenordnung von P setzen wir 10^{-18} cgs. ein, h ist gleich $6,612 \cdot 10^{-27}$ ergsec und für ν benützen wir ungefähr die Frequenz der NaD-Linie, setzen also $\nu \sim 0,5 \cdot 10^{15}$ sec $^{-1}$. Dann erhalten wir für (71)

$$\frac{I_{2\nu}}{I_\nu} \sim 0,4 \mathfrak{E}_0^2 \cdot 10^{-12}. \quad (72)$$

Das Verhältnis der Streuintensitäten hängt also von der Intensität des primären Lichtes ab, wie ja das auch nach elementaren physikalischen Erwägungen sein muss. Um also doch einen Begriff von dem Verhältnis der Grössenordnungen der erwähnten zwei Intensitäten erhalten zu können,

müssen wir bezüglich der Intensität des Primärlichtes eine Annahme machen. Betrachten wir also zuerst den Fall, dass die Intensität von diesem (monochromatischen) Licht ebenso gross wie die totale Intensität der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche ist.

Die Solarkonstante beträgt auf der Erde rund $2g$ cal/cm² in der Minute. Für \mathcal{E}_0^2 berechnen wir daraus mit Hilfe der Formel

$$I = \frac{c}{4\pi} [\mathcal{E}, \mathcal{H}] = \frac{c}{8\pi} \mathcal{E}_0^2 \quad (73)$$

etwa

$$\mathcal{E}_0^2 \sim 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cgs.} \quad (74)$$

Setzen wir dieses Resultat in (72) ein, so folgt

$$\frac{I_{\nu}}{I} \sim \frac{1}{2} \cdot 10^{-15}. \quad (75)$$

Das ist eine recht kleine Zahl, jedoch sind hier einige weitere Umstände zu beachten, welche (75) noch um viele Grössenordnungen ändern können.

Zu allererst müssen wir selbstverständlich den Umstand beachten, dass hier die Beobachtungsmöglichkeiten viel günstiger sind als beim Ramaneffekt, weil ja die zu beobachtende Frequenz hier sehr weit von der der Rayleigh-Linie liegt. Man könnte z. B. die Versuchsbedingungen sogar so wählen, dass nur die zu beobachtende Streulinie im sichtbaren Gebiet liegt. Ausserdem strahlen unsere künstlichen Lichtquellen eben im nahen Ultraroten am stärksten.

Zweitens müssen wir berücksichtigen, dass nach (72) das Verhältnis der Intensitäten der Doppelfrequenzlinie und der Rayleigh-Linie zu \mathcal{E}_0^2 , also zu der Intensität des Primärlichtes, proportional ist. Wir haben es deshalb in der Hand, dieses Verhältnis noch wesentlich zu erhöhen. Bekannterweise sendet die Flächeneinheit einer modernen Quecksilberhochdrucklampe mehr Licht aus als die der Sonnenoberfläche. Desshalb kann man also (75) etwa um den Faktor

$$\frac{I_{\text{Sonnenoberfläche}}}{I_{\text{Erde}}} = \frac{(150 \cdot 10^6 \text{ Km})^2}{(7 \cdot 10^5 \text{ Km})^2} \sim 4,5 \cdot 10^4 \quad (76)$$

erhöhen.

Drittens — und das ist vielleicht der wichtigste Umstand, der im Zusammenhang mit dieser Frage berücksichtigt werden muss — steht in (58) im unter-

strichenen Gliede ein Resonanznenner, der die doppelte eingestrahlte Frequenz enthält. Wegen (67) geht ausserdem noch das Quadrat dieses Gliedes in die Formel der Intensität der Streuung mit doppelter Frequenz ein. Wir haben also im Ausdruck dieser Intensität den Faktor

$$\left[\frac{1}{\{\nu^2(k0) - \nu^2\} \cdot \{\nu^2(l0) - (2\nu)^2\}} \right]^2. \quad (77)$$

Wählen wir also die eingestrahlte Frequenz so, dass ihr doppelter Wert ganz nahe zu einer scharfen Resonanzfrequenz der benutzten Streusubstanz liegt, so können wir nach (77) die Intensität des mit doppelter Frequenz gestreuten Lichtes noch um viele Grössenordnungen erhöhen, ohne dass wir damit auch die Intensität der Rayleigh-Linie erhöhen würden. In diesen beiden zuletzt erwähnten Umständen liegt ein krasser Unterschied gegenüber den bei der experimentellen Untersuchung des Ramaneffektes auftretenden Verhältnissen vor.

§ 4. Jetzt wollen wir noch die bei dem berechneten neuen Effekt auftretenden Auswahlregeln besprechen, aus denen man auch Richtlinien dafür erhält, welche Materialien zu dem experimentellen Nachweis dieses Effektes am geeignetesten sein werden. Vor unseren die Streuung mit doppelter Frequenz verursachenden Gliedern steht in (58) der Faktor (63), und wie wir das schon bei der Besprechung der zeitunabhängigen Glieder in (58) erwähnt haben, verschwindet dieser Faktor für Atome und kugelsymmetrische Moleküle. Bei diesen ist also der neue Effekt nicht zu erwarten. Dagegen wird dieser Faktor *ceteris paribus* desto grösser sein, aus je unsymmetrischeren Molekülen die streuende Substanz besteht. Die Moleküle der Streusubstanz sollen also jedenfalls ein grosses Dipolmoment besitzen.

Die Auswahlregeln für den neuen Effekt wollen wir jetzt streng formulieren. Wie wir das eben erwähnt haben, verschwindet diese Streuung für Atome (Atomionen) und kugelsymmetrische Moleküle. Das folgt einfach aus der Auswahlregel für die Nebenquantenzahl, nach der sich diese nur um ± 1 ändern kann, also können in (63) nicht alle drei Integrale gleichzeitig von Null verschieden sein. Bei zweiatomigen heteropolaren Molekülen wird jedoch der Effekt im allgemeinen nicht verschwinden, weil sich ja bei ihnen die Quantenzahl Λ um ± 1 und 0 ändern kann, (dabei werden, wenn sich Λ nicht ändert, Momente entlang der Molekülachse und, wenn sie sich um ± 1 ändert, Momente darauf senkrecht induziert) und deshalb (63) nicht notwendigerweise verschwindet. Allerdings wird bei zweiatomigen Molekülen, die ja meistens recht symmetrisch gebaut sind, (ihre Dipolmomente sind meistens klein) der Effekt nur schwach auftreten. Bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen verschwindet dagegen wieder exakt der neue Effekt. Das folgt einfach aus der Auswahlregel, dass bei diesen gerade Terme nur mit ungeraden und umgekehrt

kombinieren. Also können für solche Moleküle in (63) wieder nicht alle drei Faktoren von Null verschieden sein. Analog könnte man beweisen, dass auch bei mehratomigen Molekülen, die eine zweizählige Symmetrieachse und eine darauf senkrecht stehende Spiegelebene besitzen (z. B. Acetylen, Äthylen usw.), der neue Effekt verschwindet.

Schließlich können wir also feststellen: Atome, kugelsymmetrische Moleküle, zweiatomige homonukleare Moleküle und mehratomige Moleküle, welche eine zweizählige Symmetrieachse und eine darauf senkrecht stehende Symmetrieebene besitzen, sind »doppelfrequenzinaktiv«. Mehratomige unsymmetrisch gebaute Moleküle sind dagegen »doppelfrequenzaktiv« und zwar um so mehr, je unsymmetrischer sie gebaut sind.

Um doch einen gewissen Anhaltspunkt bezüglich der bei asymmetrischen Molekülen auftretenden Verhältnisse zu erhalten, wollen wir jetzt unsere Formeln stark schematisieren. Nehmen wir also an, dass wir statt den verschiedenen Eigenfrequenzen geeignet gewählte Frequenzmittelwerte einführen können. Die Summenzeichen vor unseren in (58) stehenden Gliedern beziehen sich dann nur noch auf die Faktoren (63). Wir haben also

$$\sum_{kl} \int u_0 z \bar{u}_k d\tau \cdot \int u_k z \bar{u}_l d\tau \cdot \int u_l z \bar{u}_0 d\tau. \quad (78)$$

Andererseits ist nach einem bekannten matrizentheoretischen Satze

$$\sum P(jk) \cdot P(kl) = P^2(jl). \quad (79)$$

Mit Hilfe von (79) formen wir (78) um:

$$\begin{aligned} \sum_{kl} \int u_0 z \bar{u}_k d\tau \cdot \int u_k z \bar{u}_l d\tau \int u_l z \bar{u}_0 d\tau &= \sum_l \int u_0 z^2 \bar{u}_l d\tau \cdot \int u_l z \bar{u}_0 d\tau = \\ &= \int u_0 z^3 \bar{u}_0 d\tau. \end{aligned} \quad (80)$$

Es werden also solche Moleküle für die Streuung mit doppelter Frequenz besonders »aktiv« sein, bei denen z^3 über die ganze Ladungsverteilung gemittelt, recht gross sein wird. Es ist zu beachten, dass diese Behauptung nicht mit der identisch ist, dass das Dipolmoment des fraglichen Moleküls recht gross sein soll, weil das letztere durch die Formel

$$\int u_0 z \bar{u}_0 d\tau \quad (81)$$

definiert ist.

Wir können also unsere Resultate folgendermassen zusammenfassen : Zum experimentellen Nachweis des neuen Effektes werden erstens ganz asymmetrisch gebaute Moleküle am geeignetesten sein, bei denen (80) (also z^3 gemittelt über die ganze Ladungsverteilung) recht gross ist. Ausserdem sollen diese Moleküle eine möglichst scharfe Resonanzfrequenz besitzen, und die eingestrahlte Frequenz ist nach (77) so zu wählen, dass ihre Grösse sehr nahe gleich der Hälfte dieser Resonanzfrequenz ist. Ausserdem wird es für die Beobachtung günstig sein, wenn die fragliche Streusubstanz in der Nähe der eingestrahlten Frequenz eine Resonanzfrequenz besitzt, weil dadurch nach unserer Formel (58) die Intensitäten der Rayleigh- und der Doppelfrequenzstreuung noch im selben Masse erhöht werden.

Wahrscheinlich werden zum Nachweis des besprochenen neuen Effektes, ebenso wie beim Ramaneffekt, Flüssigkeiten am geeignetesten sein. Es ist zwar wahr, dass bei diesen infolge der unvermeidlichen Verunreinigungen die Rayleigh-Streuung (Mie-Effekt an suspendierten Teilchen usw.) gegenüber Gasen stark erhöht wird, die viel grössere Dichte wird jedoch diesen Nachteil sicher überkompensieren. Selbstverständlich müsste der neue Effekt auch an sehr asymmetrisch gebauten festen Körpern (z. B. solchen die auch Ferroelektrika sind) auftreten, doch könnte man bei diesen (77) nicht ausnützen, weil ja feste Körper keine scharfen Absorptionsfrequenzen besitzen.

Wir wollen noch erwähnen, dass auch die Intensität des neuen Effektes ebenso wie die der Rayleigh-Streuung ausserhalb der Resonanzgebiete, die für die zwei Effekte nicht übereinstimmen, λ^{-4} proportional ist, und dass wir bei unseren Rechnungen die Molekülrotation immer unberücksichtigt gelassen haben, also immer ein molekülfestes Koordinatensystem benutzten. Das war tatsächlich erlaubt, weil ja die Rotationsfrequenzen im Verhältnis zur Frequenz des eingestrahlten Lichtes recht klein sind.

Zum Schluss wollen wir nur noch erwähnen, dass man ganz analog, wie wir hier die Streuung mit doppelter Frequenz berechnet haben, auch das Problem behandeln könnte, in dem an einer Streusubstanz gleichzeitig zwei Lichtwellen verschiedener Frequenz gestreut werden und dabei auch eine Streuung auftritt, deren Frequenz die Summe der zwei eingestrahlten (verschiedenen) Frequenzen ist.

LITERATUR

1. H. A. WILSON, Proc. Roy. Soc. London, A, **122**, 589, 1929; Vgl. auch P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London, A, **112**, 661, 1926; P. M. MORSE u. H. FESHBACH, Methods of Theoretical Physics, McGraw Hill Book Company, New York, 1953. Chap. 9.; E. P. WIGNER, Phys. Rev., **94**, 77, 1954; P. GOLDHAMMER u. E. FEENBERG, Phys. Rev., **101**, 1233, 1956; R. E. TREES, Phys. Rev., **102**, 1553, 1956; A. DALCARNÒ, Proc. Phys. Soc. A, **69**, 784, 1956; E. FEENBERG u. P. GOLDHAMMER, Phys. Rev., **105**, 750, 1957; R. C. YOUNG, L. C. BIEDENHARN u. E. FEENBERG, Phys. Rev., **106**, 1151, 1957; G. SPEISMAN, Phys. Rev., **107**, 1180, 1957.

ВЫЧИСЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА МАТЕРИАЛЕ ДВУХ ФОТОНОВ С ОДИНАКОВОЙ ЧАСТОТОЙ ПРИ ПОМОЩИ УРАВНЕНИЯ КЛЕЙНА—ГОРДОНА

Т. НАЙГЕБАЕР

Резюме

После короткого обсуждения физической реальности второго приближения квантовомеханической теории возмущения в данном приближении вычисляется электрический момент, индуцированный векторным потенциалом сверхкороткой волны в молекуле. Конечные результаты вывода даются формулой [58] в которой член, умноженный на \mathcal{E}_0 дает простое рэлеевское рассеяние, а умноженные на \mathcal{E}_0^2 и зависящие от времени члены обуславливают рассеяние с двойной частотой. В дальнейшем доказывається, что и члены, умноженные на \mathcal{E}_0^2 и в то время не зависящие от времени, имеют физическую реальность. Оценивается отношение интенсивностей рассеяния, и в связи с этим обсуждается вопрос правильного выбора экспериментальных условий с целью, чтобы первое было по возможности больше. Самым важным членом является член подчеркнутый в (58) (он, кроме этого, фигурирует и в формуле интенсивности, возведенный в квадрат), который допускает усиление одного большого резонанса рассеяния с двойной частотой без одновременного усиления рэлеевского рассеяния. В § 4 выводятся появляющиеся при новом эффекте правила отбора, по которым данный эффект в случае атомов и молекул с большой симметрией исчезает. Наиболее сильна «активность двойной частоты» поэтому у молекул с полной асимметрией.