

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 1.

---

ON THE ELECTRIC  
CONDUCTIVITY OF A SUSPENSION  
OF HOMOGENEOUS ELLIPSOIDS OF  
REVOLUTION

WITH SPECIAL REFERENCE TO AN  
ORIENTATION EFFECT

BY

JØRGEN E. THYGESEN



KØBENHAVN

EJNAR MUNKSGAARD

1939

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## INTRODUCTION

The electrical conductivity of a suspension is dependent partly upon the direct conduction through the suspending medium and the suspended particles, partly upon the cataphoretic movement of the particles. The latter phenomenon is caused by the setting-up of an electric double-layer between the suspended particles and the suspending medium. On establishment of an electric field the particles move and transport charges of electricity; the liquid layer, taking the opposite charge, also moves. The corresponding contribution to the conductivity of the system depends upon the effective charges, the number and frictional resistance of the solid particles, as well as upon the charges of the moving liquid layer.

The present paper does not propose to deal with particular aspects of this cataphoretic phenomenon but exclusively with the question as to how the aforementioned direct conduction can be influenced by the orientation of particles of non-spherical form suspended in the medium.

The suspended particles are assumed to be solid conductive ellipsoids, and the problem with which we are here concerned is how the conductivity of the suspension depends upon the orientation of the ellipsoid particles.

Let the liquid medium have a dielectric constant  $\epsilon_0$  and

an electric conductivity  $\sigma_0$ , and let the suspended inelastic ("starr-elastische") rotation-ellipsoidal particles have a dielectric constant  $\varepsilon$  and a conductivity  $\sigma$ .

Provided that the conductivity of the ellipsoids is different from that of the suspending medium, the conductivity of the suspension will depend upon the orientation of the particles, assuming one extreme value (maximum) if all the ellipsoids are adjusted with their longitudinal axes parallel to the direction of the current, and the other extreme value (minimum) if they are orientated altogether irregularly.

When  $\varepsilon_0 \neq \varepsilon$  or  $\sigma_0 \neq \sigma$  or both, ponderomotive forces will act on the ellipsoids, which will thereby become subject to a moment of rotation and tend to attain a certain orientation.

The problem will then be to follow more closely this process of orientation during the application of an electric field, and the resulting changes in the conductivity.

We have therefore to consider the electric rotation moment, the opposing moment of friction arising from the rotation of ellipsoids, and the influence of the Brownian movements upon an incipient orientation, and then calculate the conductivity of the suspension for a given orientation of ellipsoids.

### I. The Electric Rotation Moment.

Suppose that the electrodes of the conductivity vessel are two vertical plates, only slightly apart in proportion to their extent.

If there are no ellipsoids between the electrodes, the field is homogeneous with horizontal lines of force.

If an ellipsoid is placed between the electrodes, the field will be deformed locally, and the ellipsoid will be affected by a rotation moment  $D$ .

We place a rectangular right-coordinate system in the ellipsoid, with the initial point in its centre and the  $x$ -axis coincident with the axis of symmetry (the short half-axis for planetary (oblate) ellipsoids of revolution, the long half-axis for prolate ellipsoids).

Since we are considering an ellipsoid of revolution, we may choose the  $z$ -axis at right angles to the plane formed by the  $x$ -axis and the outer given field-vector, strength of field  $E$ , so that  $E_z = 0$ . This gives the  $y$ -axis.

The acute angle between the symmetrical axis ( $x$ -axis) and the field vector is called  $\vartheta$ .

The moment of revolution exerted by the field upon the ellipsoid was calculated by R. FÜRTH<sup>1 2</sup>. Retaining his terms we get:

$$D = \frac{2 \varepsilon_0 E^2 \sin 2 \vartheta}{\left(X_0 + \frac{4}{\mu - 1}\right) \left(Y_0 + \frac{4}{\mu - 1}\right)} \frac{b^2}{a^2} (a^2 - b^2) \lambda, \text{ where}$$

$$\lambda = \int_{-a}^{+a} \frac{x^2 (a^2 - x^2)}{x^2 \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right) - a^2} dx, \quad \mu = \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

and  $X_0$  and  $Y_0$  are constants.

The moment of revolution is positive and tends to increase  $\vartheta$  when  $a < b$ , and negative, tending to decrease  $\vartheta$ , when  $a > b$ .

For oblate ellipsoids of revolution we have:

<sup>1</sup> R. FÜRTH: Zeit. f. Physik. **22**: 98, 1924.

<sup>2</sup> R. FÜRTH: Zeit. f. Physik. **44**: 256, 1927.

$$\frac{b}{a} = \kappa > 1; \lambda = \frac{-2a^3}{(\kappa^2 - 1)^2} \left( \frac{1}{3} - 2\sqrt{\kappa^2 - 1} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\kappa^2 - 1} + \frac{2}{3} \kappa^2 \right)$$

$$X_0 = \frac{4\kappa^2}{\kappa^2 - 1} \left[ 1 - \frac{\pi}{2\sqrt{\kappa^2 - 1}} + \frac{1}{\sqrt{\kappa^2 - 1}} \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{\sqrt{\kappa^2 - 1}} \right]$$

$$Y_0 = \frac{2\kappa^2}{\kappa^2 - 1} \left[ -\frac{1}{\kappa^2} + \frac{\pi}{2\sqrt{\kappa^2 - 1}} - \frac{1}{\sqrt{\kappa^2 - 1}} \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{\sqrt{\kappa^2 - 1}} \right].$$

For prolate ellipsoids of revolution:

$$\frac{b}{a} = \kappa < 1; \lambda = \frac{-2a^3}{(1 - \kappa^2)^2} \left( \frac{1}{3} + \frac{2\kappa^2}{3} + \frac{\kappa^2}{2\sqrt{1 - \kappa^2}} \log \frac{1 - \sqrt{1 - \kappa^2}}{1 + \sqrt{1 - \kappa^2}} \right)$$

$$X_0 = \frac{4\kappa^2}{1 - \kappa^2} \left[ -1 + \frac{1}{2\sqrt{1 - \kappa^2}} \log \frac{1 + \sqrt{1 - \kappa^2}}{1 - \sqrt{1 - \kappa^2}} \right]$$

$$Y_0 = \frac{\kappa^2}{1 - \kappa^2} \left[ \frac{2}{\kappa^2} - \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2}} \log \frac{1 + \sqrt{1 - \kappa^2}}{1 - \sqrt{1 - \kappa^2}} \right].$$

We see that the expression for  $D$  is not dependent upon the ellipsoidal dielectric constant  $\varepsilon$ , owing to the fact that the electric field inside the ellipsoid is homogeneous.

The moment of revolution is proportional to the square of the field strength, so that  $D$  is independent of the direction of the field.

As stated by FÜRTH, the expression for  $D$  applies to quasistationary conditions only (cf. his discussion with BUSCH<sup>1</sup>).

As the moment of revolution results essentially from accumulation of electricity on the surface of the ellipsoid, owing to the difference in the conductivity of the ellipsoid and the suspension medium, we have  $D = 0$  for  $\sigma_0 = \sigma$ .

On account of  $D$ 's proportionality to  $\sin 2\vartheta$ , the moment of revolution will have a maximum for  $2\vartheta = \frac{\pi}{2}$  or  $\vartheta = 45^\circ$ .

<sup>1</sup> R. FÜRTH: Phys. Zeit. **25**: 679, 1924.

With  $0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$ ,  $D$  has a definite sign, positive for oblate, negative for prolate ellipsoids.

If the symmetrical axis is parallel to the direction of the lines of force, or is at right angles to these lines, we have  $D = 0$ .

$X_0$ ,  $Y_0$ ,  $a$ ,  $b$  and  $\lambda$  depend only on the geometrical form of the ellipsoid; with  $a = b$ , we have  $D = 0$ .

So, independently of the magnitude of its electric constants ( $\epsilon \gtrsim \epsilon_0$ ,  $\sigma \gtrsim \sigma_0$ ) the ellipsoid will tend to adjust itself with its longitudinal axis parallel to the field.

---

In the present calculations no consideration has been given to the phenomenon of cataphoresis.

The conductivity of a suspension is increased on account of the cataphoresis of the particles (SMOLUCHOWSKI<sup>1</sup>), as the slip in the Helmholtz double layer causes a transfer of electric charges.

For a suspension of spherical particles the cataphoretic conductivity is

$$\lambda = \frac{4\pi\nu\eta r(r+\delta)u^2}{N\delta}$$

where  $\lambda$  is the specific conductivity,  $\nu$  the number of particles per c. c.,  $\eta$  the coefficient of inner friction,  $\delta$  the thickness of the double layer,  $r$  the radius of the particles,  $u$  the cataphoretic mobility (cm/sec./volt/cm),  $N$  the Avogadro-Loschmidt number.

Whether the cataphoretic conductivity should be allowed for in measuring the conductivity of suspensions, has been

<sup>1</sup> M. SMOLUCHOWSKI: Anzeig. d. Akad. d. Wiss. Krakau. 1903, p. 185. Phys. Zeit. **6**: 529, 1905.

discussed by FREUNDLICH<sup>1</sup> and DE HEVESY<sup>2</sup>. The increase of conductivity is constant, however, and has no influence on the orientation effect, as the symmetrical distribution of the charges in the double layer cannot produce any rotation of the ellipsoid.

There is no orientation of the particles in the direction of least hydrodynamic resistance, brought about by cataphoresis, electro-endosmotic flow or translational Brownian movements, as in this sense there is no minimal principle of liquid resistance (R. GANS<sup>3</sup> and C. E. MARSHALL<sup>4</sup>).

In narrow vessels, however, the different velocities of the liquid layers will be able to cause an orientation (cf. orientation of particles by "streaming double refraction").

The velocity of cataphoretic movement is low; according to HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI's theory<sup>5</sup> and FREUNDLICH and ABRAMSON's experiments<sup>6</sup> it is independent of the form of the particles, that is, independent of the orientation of the ellipsoids.

## II. The Hydrodynamic Problem.

The moment of friction for an ellipsoid rotating about a main axis in a viscous medium was first calculated by EDWARDES<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> H. FREUNDLICH: *Kapillarchemie*. Akadem. Verlagsg. vol. I, p. 351, 1930. vol. II, p. 63, 1932.

<sup>2</sup> G. DE HEVESY: *Koll. Zeitschr.* **21**: 136, 1917.

<sup>3</sup> R. GANS: *Sitz. br. d. math.-phys. Klasse d. K. B. Akadem. d. Wiss. zu München*, 1911, p. 191.

<sup>4</sup> G. E. MARSHALL: *Transact. of the Faraday Soc.* **26**: 173, 1930.

<sup>5</sup> L. GRAETZ: *Handbuch der Elektrizität und d. Magnetismus*. Ambr. Barth, Leipzig. vol. II, p. 381, 1912—21.

<sup>6</sup> H. FREUNDLICH and H. A. ABRAMSON: *Zeit. f. phys. Chemie.* **133**: 51, 1928.

<sup>7</sup> EDWARDES: *Quart. Journ. Math.* **26**: 70, 1892.

The coefficient of resistance  $\xi$  for rotation of an ellipsoid of revolution about an axis at right angles to the symmetrical axis is

$$\xi = \frac{16\pi\eta}{3} \frac{a^2 + b^2}{a^2 A + b^2 B}$$

where  $a$  and  $b$  are the lengths of the semi-axes,  $\eta$  the coefficient of the internal friction of the medium, and  $A$  and  $B$  are constants expressed by

$$A = \int_0^\infty \frac{ds}{(a^2 + s)(b^2 + s)\sqrt{a^2 + s}} = \frac{X_0}{2ab^2}$$

$$B = \int_0^\infty \frac{ds}{(b^2 + s)^2\sqrt{a^2 + s}} = \frac{Y_0^2}{2ab^2}$$

$X_0$  and  $Y_0$  are the integrals given in Section I.

EDWARDES' concluding formula is incorrect, as the numerical factor  $32/5$  must be replaced by  $16/3$  when the coefficient of the last term of the preceding equation is corrected to 4.

### III. Calculation of a Distributive Function for Orientation of the Ellipsoids in Relation to Time.

If a polar coordinate system ( $\vartheta$ ,  $\varphi$ ) is introduced into the sphere of unit with the direction of the field for polar axis, and if from the initial point we draw for each ellipsoid a radius vector parallel to the momentary direction of the symmetrical axis, the density of intersections on the surface of the sphere will, for symmetrical reasons, statistically, depend only on the polar angle  $\vartheta$ , the angle between the field vector and the symmetrical axis, and on the time, but not on  $\varphi$ .

Giving the term  $fd\Omega$  to the relative number of ellipsoids with the symmetrical axis within a solid angle  $d\Omega$  around the direction  $(\vartheta, \varphi)$ , the distributive function  $f(t, \vartheta)$  will be altered, partly due to the electric field which causes the orientation of the ellipsoids, partly due to the Brownian rotation movement.

This alteration of  $f$  can be calculated by a method analogous to that employed by DEBYE<sup>1</sup> for calculation of the orientation of polar molecules in electric fields.

Instead of the simple MAXWELL-BOLTZMANN distribution function, which applies to statistical equilibrium only P. DEBYE—on the basis of EINSTEIN'S theory concerning the Brownian movement—derived a partial differential equation determining the distribution function for orientation of polar molecules.

Applied to the present case, this method will only be roughly outlined. The number of ellipsoids, the direction of whose symmetrical axes in the time interval  $\delta t$  runs more into than out of  $d\Omega$ , is given by the equation

$$\delta t \frac{\partial f}{\partial t} d\Omega = A_1 + A_2$$

where  $A_1$  signifies the part arising from the orientation effect of the field,  $A_2$  the part due to the Brownian rotation movements.

If  $\Theta$  is the angle between the axes of  $d\Omega$  and an adjacent solid angle  $d\Omega'$ , the following expression applies:

$$A_2 = d\Omega \frac{\overline{\Theta^2}}{4} \left[ \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} \right].$$

From this expression it is evident that the Brownian rotation

<sup>1</sup> P. DEBYE: Polare Molekeln. Hirzel, Leipzig, 1929, p. 88.

movements have no influence if  $f$  is independent of  $\vartheta$ , *i. e.*, in an altogether irregular distribution. As soon as the electric field induces an orientation ( $f$  dependent on  $\vartheta$ ), the Brownian rotation movements influence the distribution.

The rotation moment  $D$ , acting on the individual ellipsoid (mentioned in Section I) and causing it to rotate round an axis at right angles to the direction of the symmetrical axis and the field, tends to alter  $\vartheta$ .

Under the influence of a constant rotation moment, the friction would make an ellipsoid rotate with a constant angular velocity, determined by the equation

$$D = \xi \frac{d\vartheta}{dt}$$

where  $\xi$  is the coefficient of resistance mentioned in Section II.

If the rotation moment is positive, the angular velocity is also positive, and vice versa.

Applying this equation to our case with a variable rotation moment, we shall again assume that the acceleration effect is negligible.

For  $A_1$  we then have:

$$A_1 = -\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( 2\pi f \frac{D}{\xi} \delta t \sin \vartheta \right) d\vartheta.$$

Introducing  $A_1$  and  $A_2$  and  $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$  in the original equation we obtain

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \left[ \frac{\overline{\Theta^2}}{4\delta t} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} - \frac{D}{\xi} f \right] \right).$$

For determination of the characteristic constant  $\frac{\overline{\Theta^2}}{\delta t}$  we

make use of the fact that the MAXWELL-BOLTZMANN expression

$$f = A \cdot e^{-\frac{u}{kT}}$$

where  $u$  is the potential energy,  $k$  the BOLTZMANN constant (gas constant per single molecule), and  $T$  the absolute temperature, in the special case of  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$  (constant field) must be a solution of the differential equation.

As in the stationary case

$$D = -\frac{\partial u}{\partial \vartheta}$$

it can be shown that the MAXWELL-BOLTZMANN expression is a solution when:

$$\frac{\overline{\Theta^2}}{4\delta t} = \frac{kT}{\xi}$$

Introduction of this expression gives the final differential equation for determination of the distribution function  $f(t, \vartheta)$ , which can then be found for an arbitrary period of the regulating moment of revolution.

$$\xi \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \left( kT \frac{\partial f}{\partial \vartheta} - Df \right) \right]. \quad (I)$$

### Solution of the Differential Equation and Determination of the Relaxation Time of the Particles.

We divide equation (I) by  $kT$  and transfer the term with  $\frac{\partial f}{\partial \vartheta}$  to the left side. If then we express the complicated formula for the rotation moment (mentioned in Section I) as

$$D = D_0 \sin 2\vartheta$$

and put  $\tau_0 = \frac{\xi}{kT}$  and  $\alpha = \frac{2D_0}{kT}$

where  $\alpha$  may be a function of the time, the differential equation for our problem is as follows:

$$(1) \quad \tau_0 \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right] = - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \sin 2\vartheta \frac{\alpha}{2} f \right].$$

We first consider the homogeneous equation resulting from (1) by putting  $\alpha = 0$ :

$$(2) \quad \tau_0 \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right] = 0.$$

Putting in the usual way,

$$f = \varphi(t) \cdot \psi(\vartheta)$$

where  $\varphi(t)$  is a function of  $t$  alone and  $\psi(\vartheta)$  a function of  $\vartheta$  alone, we get:

$$(3) \quad \tau_0 \frac{\varphi'}{\varphi} = -\lambda = \frac{1}{\psi} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right]$$

$\lambda$  is a constant.

(3) divides into two equations, of which we consider

$$\lambda = - \frac{1}{\psi} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right].$$

This is LEGENDRE's equation, which allows only regular solutions for the proper values

$$\lambda = n(n+1) \quad (\text{with } n = 0, 1, 2, \dots)$$

with the appertaining proper functions ("Eigenfunktionen"), the normalized spherical harmonics of the first kind:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2n+1}{2}} P_n(x) \quad x = \cos \vartheta.$$

After this, the second half of (3) gives:

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = -\frac{\lambda}{\tau_0} = -\frac{n(n+1)}{\tau_0} = -\frac{1}{\tau_n} \text{ as } \tau_n = \frac{\tau_0}{n(n+1)}.$$

The solution of this equation is

$$\varphi_n = C_n e^{-\frac{t}{\tau_n}}.$$

Then the general solution of (2) is:

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n(\cos \vartheta) e^{-\frac{t}{\tau_n}} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n(\cos \vartheta) e^{-\frac{n(n+1)t}{\tau_0}}.$$

By a suitable selection of the coefficients  $C_n$  it may be adjusted to any function for the time  $t = 0$ , and we see that, no matter what solution we start with, in the course of time we arrive at the equal distribution, all the terms except the first one being eliminated, and  $P_0(x) = 1$

$f(t, \vartheta)$  is given for the time  $t = 0$ , for example  $f(0, \vartheta) = F(\vartheta)$  where  $F$  is a given function:

$$F(\vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n(\cos \vartheta).$$

In order to solve (1) with this initial condition we make a calculation of perturbation, considering  $\alpha$  as a small value, and put:

$$(4) \quad f = f^0 + f^1$$

where  $f^0$  is that solution of the homogeneous equation (2) which for  $t = 0$  is equal to the assumed  $f$  for  $t = 0$ . This

means that  $f^1 = 0$  at  $t = 0$  for all  $\vartheta$ ; this makes  $f^0$  a given known function.

As both  $\alpha$  and  $f^1$  are small, the products are disregarded, so that substitution of (4) in (1) gives:

$$(5) \quad \tau_0 \frac{\partial f^1}{\partial t} - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial f^1}{\partial \vartheta} \right] = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\sin \vartheta} \left[ \sin \vartheta \sin 2 \vartheta f^0 \right].$$

(5) is a non-homogeneous differential equation in which the right side is a given function of  $f^0$  and  $\vartheta$ .

For any time we may expand  $f^1(t, \vartheta)$  in terms of the proper functions of the homogeneous equation:

$$(6) \quad f^1(t, \vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n^1(t) \psi_n(\cos \vartheta).$$

Substitution of (6) in (5) gives for the left side:

$$\begin{aligned} & \tau_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d \varphi_n^1(t)}{dt} \psi_n(\cos \vartheta) - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n^1(t) \psi_n(\cos \vartheta) \right] = \\ & \tau_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d \varphi_n^1(t)}{dt} \psi_n(\cos \vartheta) - \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n^1(t) \underbrace{\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \frac{\partial \psi_n(\cos \vartheta)}{\partial \vartheta} \right]}_{-n(n+1) \psi_n(\cos \vartheta)} \end{aligned}$$

and makes the whole equation:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \tau_0 \frac{d \varphi_n^1(t)}{dt} + n(n+1) \varphi_n^1(t) \right] \psi_n(\cos \vartheta) = \\ & -\frac{\alpha}{2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \sin \vartheta \sin 2 \vartheta f^0 \right]. \end{aligned}$$

Introduction of  $x = \cos \vartheta$ , as a new variable instead of  $\vartheta$ , finally gives:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[ \tau_0 \frac{d \varphi_n^1(t)}{dt} + n(n+1) \varphi_n^1(t) \right] \psi_n(x) = +\alpha \frac{d}{dx} \left[ x(1-x^2) f^0 \right].$$

By multiplication of this equation with  $\psi_m(x)$  and integration over  $x$  from  $-1$  to  $+1$ , employing the orthogonal relation of spherical harmonics, we get

$$(7) \quad \tau_0 \frac{d\varphi_m^1(t)}{dt} + m(m+1)\varphi_m^1(t) = g_m(t)$$

$$\text{where } g_m(t) = +\alpha \int_{-1}^{+1} \psi_m(x) \frac{d}{dx} [x(1-x^2)f^0(t,x)] dx$$

and  $m = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$

In order to solve (7), using again index  $n$  instead of  $m$ , we put:

$$(8) \quad \varphi_n^1(t) = e^{-\frac{t}{\tau_n}} y_n(t) = e^{-\frac{n(n+1)t}{\tau_0}} y_n(t).$$

By substitution we get

$$(9) \quad \tau_0 \frac{dy_n(t)}{dt} = g_n(t) e^{+\frac{t}{\tau_n}}$$

(9) can be integrated directly, since  $y_n$ , like  $\varphi_n^1$  and  $f^1$ , will vanish when  $t = 0$ . We then have

$$(10) \quad y_n(t) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^t g_n(t') e^{\frac{t'}{\tau_n}} dt'$$

where  $t'$  is a variable of integration, or according to (8)

$$(11) \quad \varphi_n^1(t) = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_n}} \int_0^t g_n(t') e^{\frac{t'}{\tau_n}} dt'.$$

Substituting this expression in (6) we have  $f^1$  as a function of  $t$  and  $x$  or of  $t$  and  $\vartheta$ .

The formulae derived so far, which are quite general, will now be applied to a particular simple initial distribution.

If  $f$  for the time  $t = 0$  is independent of  $\vartheta$ , then  $f^0 = 1$  for  $t = 0$ ; and as  $f^0 = \text{constant}$  is a solution of the homogeneous equation,  $f^0 = 1$  is valid for all  $t$ .

For  $g_n(t)$  we then have:

$$g_n(t) = + \alpha(t) \int_{-1}^{+1} \psi_n(x) (1 - 3x^2) dx.$$

But we know that

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \text{ and } \psi_2 = \sqrt{\frac{5}{2}} P_2(x).$$

Therefore

$$(12) \quad g_n(t) = -2 \sqrt{\frac{2}{5}} \alpha(t) \int_{-1}^{+1} \psi_n(x) \psi_2(x) dx.$$

So, for this simple initial condition (equal distribution of direction) all  $g_n(t) = 0$ , except  $g_2(t)$ , which is equal to  $-2 \sqrt{\frac{2}{5}} \alpha(t)$ .

This means  $\varphi_n^1(t) = 0$  for all  $n \neq 2$ , and

$$(13) \quad \varphi_2^1(t) = -\frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} \int_0^t 2 \sqrt{\frac{2}{5}} \alpha(t') e^{\frac{t'}{\tau_0}} dt'.$$

If now we further consider the case that a constant field is established at the time  $t = 0$ ,  $\alpha$  becomes constant in the time, and then we have:  $\varphi_2^1(t) = -2 \sqrt{\frac{2}{5}} \alpha \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}}\right) \frac{1}{6}$

$$\text{as } \int_0^t e^{\frac{t'}{\tau_0}} dt' = \tau_0 \left(e^{\frac{t}{\tau_0}} - 1\right) \text{ and } \tau_2 = \frac{1}{6} \tau_0$$

As  $f^1 = \varphi_2^1(t) \psi_2(\cos \vartheta)$  and  $\psi_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (3x^2 - 1)$

we get:

$$(14) \quad f = f^0 + f^1 = 1 - \frac{\alpha}{6} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) (3 \cos^2 \vartheta - 1).$$

With  $t = \infty$  formula (14) becomes the simple MAXWELL distribution, as in this case we get:

$$f = 1 - \frac{\alpha}{4} \left( \cos 2 \vartheta + \frac{1}{3} \right).$$

This means that, apart from values of higher orders of magnitude in  $\alpha$  we have:

$$f \propto e^{-\frac{\alpha}{4} \left( \cos 2 \vartheta + \frac{1}{3} \right)} \propto \text{const } e^{-\frac{\alpha}{4} \cos 2 \vartheta} \propto \text{const } e^{-\frac{u}{kT}}$$

where

$\alpha = \frac{2D_0}{kT}$  and  $D = D_0 \sin 2 \vartheta = -\frac{\partial u}{\partial \vartheta}$ , the last expression by integration giving

$$u = \frac{D_0}{2} \cos 2 \vartheta = \frac{\alpha}{4} kT \cos 2 \vartheta.$$

From (14) the relaxation time for the particles is seen to be:

$$\tau_2 = \frac{\tau_0}{6} = \frac{\xi}{6kT}.$$

If  $\alpha$  is a function of the time  $\alpha(t)$  (for example, when the field results from a sine tension), with the usual symbols for angular velocity and phase-displacement we get:

$E = E_0 \sin(\omega t + \delta)$  and  $D = D_0 \sin 2 \vartheta \sin^2(\omega t + \delta)$

$$D_0 \sin^2(\omega t + \delta) = D_0 \left[ \frac{e^{i(\omega t + \delta)} - e^{-i(\omega t + \delta)}}{2i} \right]^2 =$$

$$\frac{D_0}{2} - \frac{D_0}{2} \text{Real part of } \left\{ e^{i(2\omega t + 2\delta)} \right\} \text{ that is}$$

$$\alpha(t) = \frac{2D_0 \sin^2(\omega t + \delta)}{kT} = \frac{D_0}{kT} - \frac{D_0}{kT} R \left\{ e^{i(2\omega t + 2\delta)} \right\}$$

Introducing this  $\alpha(t)$  into the expression (13) found before for  $\varphi_2^1(t)$ , and remembering that:

$$f^1 = \varphi_2^1(t) \psi_2(\cos \vartheta)$$

we get by fairly simple calculations:

$$\begin{aligned} = f^0 + f^1 &= 1 - \frac{D_0}{6kT} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \left\{ 1 - \frac{\cos [2\omega t + 2\delta] + 2\omega\tau_2 \sin [2\omega t + 2\delta]}{1 + (2\omega\tau_2)^2} \right. \\ &\quad \left. - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \left[ 1 - \frac{\cos [2\delta] + 2\omega\tau_2 \sin [2\delta]}{1 + (2\omega\tau_2)^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f &= 1 - \frac{D_0}{6kT} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (2\omega\tau_2)^2}} \cos [2\omega t + 2\delta + b] \right. \\ &\quad \left. - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (2\omega\tau_2)^2}} \cos [2\delta + b] \right] \right\} \end{aligned}$$

$$f = 1 - \frac{D_0}{6kT} (3 \cos^2 \vartheta - 1) G(t)$$

where  $b = \arctg (-2\omega\tau_2)$  signifies a phase-displacement, and  $G(t)$  an abbreviation for the  $\left\{ \right\}$  parenthesis.

We find that the distribution of direction varies with twice the frequency of the field strength. This is easy to understand, as the rotation moment (cf. Section I) depends on the square of the field strength.

For  $\omega = 0$   $\delta = \frac{\pi}{2}$  we get  $G(t) = 2 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right)$  and  $f$  equal to expression (14) with

$$\alpha \text{ const} = \frac{2D_0}{kT}$$

For  $(\omega\tau_2) \gg 1$  we get

$$f = 1 - \frac{D_0}{6kT} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) = 1 - \frac{\alpha}{12} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right)$$

that is, when the oscillation periods are small in proportion to the time of relaxation, the expression for the deviation from the equal distribution is exactly one half of the corresponding expression for direct current.

#### IV. Calculation of the Conductivity of a Suspension for a Given Time.

H. FRICKE<sup>1</sup> has calculated the conductivity of a suspension of ellipsoids, assuming a random orientation of the ellipsoids.

As we are here interested in the orientating effect of the electric field on the conductivity of the suspension, this method must be generalized.

We consider again (see Section I) a coordinate system  $x, y, z$  fixed in the ellipsoid, where the  $x$ -axis coincides with the symmetrical axis and the  $z$ -axis is perpendicular to the direction of the applied external electric field. We further introduce the coordinate system  $x', y', z'$ , having the same point of origin and  $z$ -axis as the  $x, y, z$  system and the  $x'$ -axis situated in the direction of the field.

The components of the applied field in the directions of the  $x$ -,  $y$ - and  $z$ -axes are:

$$E_x = E \cos \vartheta \quad E_y = E \sin \vartheta \quad E_z = 0$$

$\vartheta$ , as previously, signifying the acute angle between the symmetrical axis ( $x$ -axis) and the direction of the field ( $x'$ -axis).

For the components of the field strenght inside an

<sup>1</sup> H. FRICKE: Phys. Rev. **24**: 575, 1924.

ellipsoid calculated according to directions of the main axes ( $x, y, z$ ) we have (cf. FÜRTH<sup>1</sup> p. 102):

$$E'_x = -\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\alpha_1 \quad E'_y = -\frac{\partial\varphi}{\partial y} = -\beta_1 \quad E'_z = -\frac{\partial\varphi}{\partial z} = -\gamma_1$$

where

$$\alpha_1 = -\frac{E_x}{1 + \frac{\mu-1}{4} X_0} = -\frac{E \cos \vartheta}{1 + \frac{\mu-1}{4} X_0}$$

$$\beta_1 = -\frac{E_y}{1 + \frac{\mu-1}{4} Y_0} = -\frac{E \sin \vartheta}{1 + \frac{\mu-1}{4} Y_0}$$

$$\gamma_1 = -\frac{E_z}{1 + \frac{\mu-1}{4} Z_0} = -\frac{0}{1 + \frac{\mu-1}{4} Z_0} = 0$$

and

$$X_0 = 2ab^2 \int_0^\infty \frac{dt}{(a^2+t)T(t)} \quad Y_0 = 2ab^2 \int_0^\infty \frac{dt}{(b^2+t)T(t)}$$

$$T(t) = \sqrt{a^2+t}(b^2+t)$$

the  $x'$  component of the intensity of the field inside the ellipsoid  $E'_{x'}$  can be calculated by means of the formula

$$A_s = A_x \cos(s, x) + A_y \cos(s, y) + A_z \cos(s, z)$$

which gives

$$(1) \quad E'_{x'} = -\alpha_1 \cos \vartheta - \beta_1 \sin \vartheta = \frac{E \cos^2 \vartheta}{1 + \frac{\mu-1}{4} X_0} + \frac{E \sin^2 \vartheta}{1 + \frac{\mu-1}{4} Y_0}$$

The intensity of the field outside the ellipsoids will be called  $\underline{E}^0$ . In the immediate proximity of the ellipsoid  $\underline{E}^0$  differs from  $\underline{E}$ , but at great distances from the ellipsoids the two values are identical.

<sup>1</sup> R. FÜRTH: Zeit. f. Physik: **22**: 98, 1924.

The volume between the electrodes is called  $\Omega$ , and the total volume of the ellipsoids  $\Omega_1$ .

Let  $\underline{F}_o$  express the strength of the electric field at an arbitrary point of the suspending medium. For a definite assumed distribution and orientation of the ellipsoids we now form the mean value taken over the space outside the ellipsoids, and call it

$$(2) \quad \underline{F} = \overline{\underline{F}_o} \Big|_{\text{outside ellipsoids.}}$$

We know that it is a vector, at right angles to the electrodes, that is

$$(3) \quad F_{x'} = F \text{ and } F_{y'} = F_{z'} = 0.$$

Inside the ellipsoids there is a certain intensity of electric field  $\underline{F}_i$  which, strictly speaking, varies from point to point within the ellipsoids.

Considering all the ellipsoids whose symmetrical axis ( $x$ -axis) forms an angle between  $\vartheta$  and  $\vartheta + d\vartheta$  with the direction of the field ( $x'$ -axis), and forming the mean value of  $\underline{F}_i$  taken over the volume of these ellipsoids, we get a vector  $\underline{F}_i(\vartheta)$ , that is:

$$(4) \quad \underline{F}_i(\vartheta) = \overline{\underline{F}_i} \Big|_{\vartheta, \vartheta + d\vartheta.}$$

It is natural to assume that this mean strength of the field  $\underline{F}_i(\vartheta)$  is the same as the constant field strength in a single ellipsoid placed in a suitably chosen external constant field  $\underline{E}$ , and whose symmetrical axis forms the angle  $\vartheta$  with the direction of this field.

Now the problem is how we are to choose this field  $\underline{E}$ . The condition must be that the mean value of  $\underline{E}^0$  (see above) taken over a volume  $(\Omega - \Omega_1)$  outside the ellipsoid is equal to the  $\underline{F}$  found above.

It is found that if the volume  $\Omega$  is large in proportion to the volume of a single ellipsoid, the mean value of  $\underline{E}^0$  within this region will be approximately equal to  $\underline{E}$ , that is, that we have to put

$$(5) \quad \underline{E} = \underline{F} \text{ and } \underline{E}' = \underline{F}_i(\vartheta) \\ (\underline{F}_i(\vartheta)\text{'s components } E'_{x'} \text{ etc.)}$$

In order to get the connection between  $\underline{F}$  and  $V$  (the potential between the electrodes), we note that the mean value of the true field strength taken over the entire volume  $\Omega$  must be equal to  $\frac{V}{l}$ , where  $l$  is the distance between the plates, i. e.,

$$(6) \quad \overline{(F_o)_{x'}} \Big|_{\text{outside ellipsoids}} (\Omega - \Omega_1) + \overline{(F_i)_{x'}} \Big|_{\text{inside ellipsoids}} \Omega_1 = \frac{V}{l} \Omega$$

which is equal to

$$(6') \quad F(\Omega - \Omega_1) + \Omega_1 \int_0^{\vartheta = \pi} (F_i(\vartheta))_{x'} N(\vartheta) d\vartheta = \frac{V}{l} \Omega$$

where  $N(\vartheta) d\vartheta$  means the relative number of ellipsoids within  $\Omega$ , whose symmetrical axes forms an angle between  $\vartheta$  and  $\vartheta + d\vartheta$  with the  $x'$ -axis, and normalized so that

$$\int_0^{\pi} N(\vartheta) d\vartheta = 1$$

By employing (1) and (5) we get, instead of (6'):

$$(7) \quad (\Omega - \Omega_1) F + \Omega_1 F \int_0^{\pi} \left\{ \frac{\cos^2 \vartheta}{1 + \frac{\mu - 1}{4} X_0} + \frac{\sin^2 \vartheta}{1 + \frac{\mu - 1}{4} Y_0} \right\} N(\vartheta) d\vartheta = \frac{V}{l} \Omega$$

This relation replaces FRICKE's<sup>1</sup> equation 7, p. 580.

<sup>1</sup> H. FRICKE: Phys. Rev. **24**: 575, 1924.

When  $\varrho$  means the volume concentration  $\varrho = \frac{\Omega_1}{\Omega}$ , we get by dividing (7) by  $\Omega$ :

$$(8) \quad F(1 - \varrho) + \varrho F \int_0^{\pi} \left\{ \frac{\cos^2 \vartheta}{A} + \frac{\sin^2 \vartheta}{B} \right\} N(\vartheta) d\vartheta = \frac{V}{l}$$

where

$$(8') \quad A = 1 + \frac{\mu - 1}{4} X_0 \quad B = \frac{\mu - 1}{4} Y_0.$$

When we know the mean value of the field strength, we also know the mean value of the density of the current  $\underline{u}$ , as it applies to every point that

$$\underline{u} = \sigma \underline{E}$$

so that the mean value of  $\underline{u}$  through a region of space where  $\sigma$  is constant is equal to  $\sigma$  times the mean value of the field strength.

So, for the mean value of  $\underline{u}$  outside the ellipsoids, we get

$$\underline{u}^0 = \overline{\underline{u}_0} \Big|_{\text{outside ellipsoids}} = \sigma^0 \overline{\underline{F}_0} \Big|_{\text{outside ellipsoids}} = \sigma^0 \underline{F}.$$

$\underline{u}^0$  is perpendicular to the electrodes, and equal to  $\sigma^0 F$ .

The mean value of the  $x'$  component of the current-density inside the ellipsoids, the direction of whose symmetrical axes is between  $\vartheta$  and  $\vartheta + d\vartheta$ , is likewise:

$$\begin{aligned} (u_i(\vartheta))_{x'} &= \sigma (F_i(\vartheta))_{x'} = \sigma E'_{x'} = \sigma \underline{E} \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{A} + \frac{\sin^2 \vartheta}{B} \right) \\ &= \sigma F \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{A} + \frac{\sin^2 \vartheta}{B} \right) \end{aligned}$$

Hence the mean value of the  $x'$  component of the current-density taken through the entire region of space  $\Omega$  becomes equal to:

$$(9) \quad \sigma^0 F(\Omega - \Omega_1) + \Omega_1 \int_0^{\pi} \sigma F \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{A} + \frac{\sin^2 \vartheta}{B} \right) N(\vartheta) d\vartheta = \bar{u}_{x'} \Omega$$

$$(9') \quad \sigma^0 F(1 - \varrho) + \varrho \sigma F \int_0^{\pi} \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{A} + \frac{\sin^2 \vartheta}{B} \right) N(\vartheta) d\vartheta = \bar{u}_{x'}.$$

The conductivity of the suspension  $\sigma_m$  is defined by the equation:

$$(10) \quad \bar{u}_{x'} = \sigma_m \frac{V}{l}.$$

We put

$$I = \int_0^{\pi} \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{A} + \frac{\sin^2 \vartheta}{B} \right) N(\vartheta) d\vartheta$$

and instead of (8) and (9') we get

$$(11) \quad F(1 - \varrho) + \varrho FI = \frac{V}{l}$$

$$(12) \quad \sigma^0 F(1 - \varrho) + \sigma \varrho FI = \sigma_m \frac{V}{l}, \text{ which gives}$$

$$(13) \quad \sigma_m = \frac{\sigma^0 + \varrho(\sigma I - \sigma^0)}{1 + \varrho(I - 1)}.$$

Now, obviously, the relative number of ellipsoids, the direction of whose symmetrical axes falls between  $\vartheta$  and  $\vartheta + d\vartheta$ , is proportional to

$$f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta$$

that is  $N(\vartheta) d\vartheta = C f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta$

where the constant  $C$  can be determined by the normalizing equation:

$$\int_0^{\pi} N(\vartheta) d\vartheta = \int_0^{\pi} C f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = 1.$$

The function  $f(\vartheta)$  is normalized so that the integral, being extended over all directions, is equal to  $4\pi$ , since we started with an equal distribution; and this integral is constant in the course of time, that is:

$$4\pi = \int_{\text{sphere of unit}} f(\vartheta) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\vartheta) d\varphi \sin \vartheta d\vartheta = 2\pi \int_0^{\pi} f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta.$$

This means that  $C = \frac{1}{2}$  or

$$N(\vartheta) d\vartheta = \frac{1}{2} f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta$$

and thus we get

$$I = \int_0^{\pi} \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{A} + \frac{\sin^2 \vartheta}{B} \right) \frac{1}{2} f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta.$$

Substitution of  $x = \cos \vartheta$ , as a new variable of integration gives:

$$I = - \int_1^{-1} \left( \frac{x^2}{A} + \frac{1-x^2}{B} \right) \frac{1}{2} f(x) dx.$$

For equal distribution of direction it holds that  $f = f^0 = 1$ ; the corresponding  $I$  is called  $I_0$

$$I_0 = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \left( \frac{x^2}{A} + \frac{1-x^2}{B} \right) dx = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{A} + \frac{2}{B} \right).$$

This value introduced in (13) then gives  $\sigma_m$  for a random distribution of direction, in agreement with H. FRICKE<sup>1</sup>.

For  $\alpha$  independent of the time ( $\omega \rightarrow 0$ ) we found above (p. 18):

$$f = 1 - \frac{\alpha}{6} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right)$$

By again introducing  $x = \cos \vartheta$  as a variable of integration, we find for the corresponding  $I$

<sup>1</sup> H. FRICKE: Physical Review. **24**: 575, 1924.

$$\begin{aligned}
 I_{\alpha \text{ const.}} &= I_0 - \frac{\alpha}{4} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) \int_{-1}^{+1} \left(\frac{x^2}{A} + \frac{1-x^2}{B}\right) \left(x^2 - \frac{1}{3}\right) dx \\
 &= I_0 - \frac{2\alpha}{45} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{B}\right).
 \end{aligned}$$

We see that  $I$  decreases from the value  $I_0$  at the original state of equal distribution to the value  $I_{\alpha \text{ constant}}$ .

The time of relaxation — i. e. the time that passes before the conductivity assumes its new constant value—is  $\tau_2 = \frac{\tau_0}{6}$ , as stated already on p. 18.

In the case of  $\sigma_0 \gg \sigma I$ , we see from (13) that a decrease of  $I$  means an increase of the conductivity in the course of time.

If on the other hand,  $\sigma$  is so great in proportion to  $\sigma_0$  that  $\sigma_0$  can be considered small in proportion to  $\sigma I$ , a decrease of  $I$  means a decrease in the conductivity of the suspension.

For  $\alpha$  dependent on the time,  $\alpha(t)$ , we found (p. 19)

$$f = 1 - \frac{\alpha}{4} \left(x^2 - \frac{1}{3}\right) G(t).$$

So the corresponding  $I$  becomes

$$\begin{aligned}
 I_{\alpha(t)} &= I_0 - \frac{\alpha}{8} G(t) \int_{-1}^{+1} \left(\frac{x^2}{A} + \frac{1-x^2}{B}\right) \left(x^2 - \frac{1}{3}\right) dx \\
 &= I_0 - \frac{\alpha}{45} \left\{ \frac{1}{A} - \frac{1}{B} \right\} \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (2\omega\tau_2)^2}} \cos [2\omega t + 2\delta + b] \right. \\
 &\quad \left. - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (2\omega\tau_2)^2}} \cos [2\delta + b] \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

For  $(\omega\tau_2) \gg 1$  we get:

$$I_{\alpha(t)} = I_0 - \frac{\alpha}{45} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{B}\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$$

where the term containing  $\alpha$  is half as great as the corresponding term in the expression for  $I_{\alpha \text{ const.}}$

### V. Numerical Examples of the Preceding Calculations.

The effect of orientation depends especially on the term characteristic of our theory

$$\alpha = \frac{2D_0}{kT} \left( \infty \frac{\text{field energy per ellipsoid}}{kT} \right)$$

that is, of  $\varepsilon_0, E, \mu = \frac{\sigma}{\sigma^0}, a, b$  and  $T$ , ( $X_0$  and  $Y_0$  depend only on  $\varkappa = \frac{b}{a}$ ,  $\lambda$  also on  $a$ ;  $I_0 = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{A} + \frac{2}{B} \right)$  and  $\left( \frac{1}{A} - \frac{1}{B} \right)$  depend on  $\mu$  and  $\varkappa$ ), besides on the volume concentration  $\varrho$  (formula (13), Section IV.)

The duration of the effect is determined by the time of relaxation

$$\tau_2 = \frac{\xi}{6kT}$$

which depends on  $\eta$ , besides on  $a, b$  and  $T$ .

From the formula for the rotation moment  $D$  (see Section I) it is evident that we have to distinguish between two main cases:

I.  $\mu \gg 1$  and II.  $\mu \ll 1$ , where we may obtain considerable effects in the first case, and only insignificant ones in the second, as the value of the denominator in the expression for  $D$  chiefly depends on  $\mu$ .

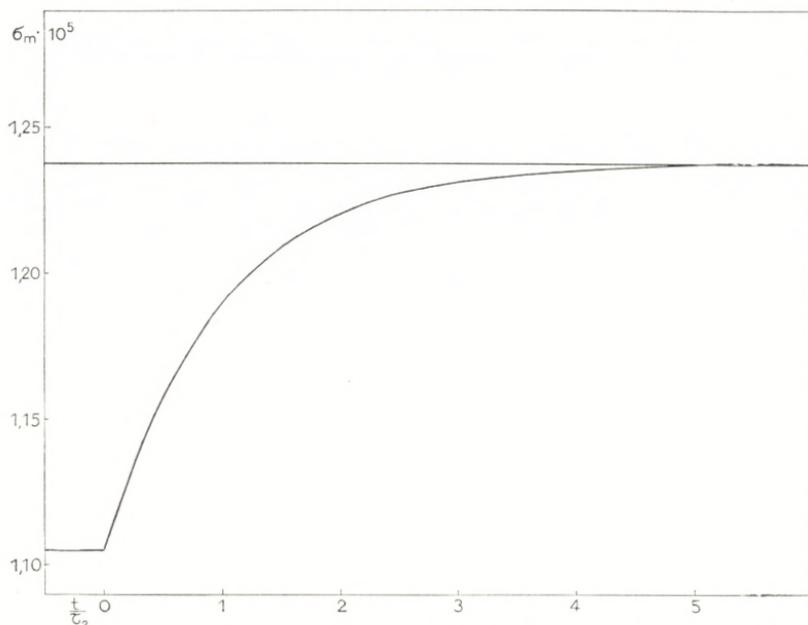
For the sake of simplicity, examples are calculated for rod-shaped particles (elongated ellipsoids of revolution) only.

$$\begin{aligned} \text{I. } \mu \gg 1 \quad & \sigma = 1 \times 10^{-4} \text{ rec. Ohm. cm}^{-1} \quad a = 4 \times 10^{-4} \text{ cm} \\ & \sigma^0 = 1 \times 10^{-6} \text{ rec. Ohm. cm}^{-1} \quad b = 0,5 \times 10^{-4} \text{ cm} \\ \mu = \frac{\sigma}{\sigma^0} = 100 \quad & \varkappa = \frac{b}{a} = \frac{1}{8} \quad T = 291 \text{ Kelvin (18}^\circ\text{C.)} \end{aligned}$$

Sine current 1000 Hertz.  $E_0 =$  Maximal tension/cm = 2 volts/cm =  $\frac{2}{300}$  electrostatic unit/cm.

$$\alpha = -2,4284 \quad I_{\alpha \text{ const.}} = 0,26358 + 0,03939 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$$

For  $\eta = 0,05$  Poise we have  $\tau_2 = 159,4$  seconds.



By calculating  $I_{\alpha \text{ const.}}$  and substituting it in formula (13), Section IV, we get the conductivity for various lengths of time.

Fig. 1 gives a graphic presentation of the orientation effect when the volume concentration of the suspension  $\varrho = 0,3$ , that is, when it amounts to

$$\frac{\varrho}{\frac{4}{3}ab^2\pi} = \text{about } 7 \times 10 \text{ particles/c.c.}$$

II.  $\mu \ll 1$

$$\sigma = 1 \times 10^{-6} \text{ rec. Ohm. cm}^{-1} \quad a = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\sigma^0 = 1 \times 10^{-4} \text{ rec. Ohm. cm}^{-1} \quad b = 0,5 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\mu = \frac{1}{100}$$

$$z = \frac{1}{8}$$

$$T = 291 \text{ Kelvin (18}^\circ\text{C.)}$$

Sine current 1000 Hertz  $E_0 = \text{Maximal tension/cm} = \frac{2}{300}$  electrostatic units/cm.

$\alpha = -0,03226$   $I_{\alpha(t)} = 1,6502 - 0,0007 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$ . For  $\eta = 0,05$  Poise we have  $\tau_2 = 159,4$  seconds.

Here the orientation effect becomes insignificant, as the conductivity increases only from  $5,8987 \times 10^{-5}$  to  $5,8996 \times 10^{-5}$  rec. Ohm.  $\text{cm}^{-1}$  that is,  $0,0009 \times 10^{-5}$  rec. Ohm.  $\text{cm}^{-1}$  from the time 0 to the time  $\infty$ .

The slight rotation moment in case II explains why FREUNDLICH and ABRAMSON<sup>1</sup> and ABRAMSON<sup>2</sup> in cataphoretic experiments found no orientation of the red blood corpuscles of horse (which may approximately be considered oblate ellipsoids of revolution), either when situated singly or in rouleaux ("piles of coins").

The conductivity of suspensions of blood corpuscles, with special reference to the phenomenon demonstrated by H. FRICKE and S. MORSE<sup>3</sup> and by McCLENDON<sup>4</sup>—that the conductivity of blood changes in the course of time when the stirring up or agitation movement have ceased—will be discussed in a subsequent paper.

As  $D$  depends on  $a^3$ , the orientation effect will be very slight for very small particles, even in case I. ( $\mu \gg 1$ ).

In the experiment performed by KRUYT<sup>5</sup> with a colloid solution of vanadium pentoxide ( $a = 0,5$  micron) it must be assumed, therefore, that the particles are orientated through cataphoretic liquid currents in the very shallow observation chamber (as, *ceteris paribus*, a decrease of  $a$  from  $4 \times 10^{-4}$  to  $0,5 \times 10^{-4}$  will reduce  $D$  by  $64/0,125 = 512$  times).

<sup>1</sup> H. FREUNDLICH and H. A. ABRAMSON: Zeit. f. phys. Chem. **133**: 51, 1928.

<sup>2</sup> H. A. ABRAMSON: Proceed. Soc. Exp. Biol. and Med. **26**: 147, 1928—29.

<sup>3</sup> H. FRICKE and S. MORSE: Journ. of Gen. Physiol. **9**: 153, 1926.

<sup>4</sup> McCLENDON: Journ. Biol. Chem. **68**: 653, 1926.

<sup>5</sup> KRUYT: Kolloidz. **19**: 161, 1916.

The different views held by French physicists (COTTON and MOUTON, MESLIN and CHAUDIER) and by German colloid chemists (FREUNDLICH and collaborators, KRUYT) as to the cause of the orientation of the particles by "electrical double refraction" in suspensions have been discussed by C. E. MARSHALL.<sup>1</sup>

### Summary.

In a suspension of homogeneous ellipsoids it is assumed that a change in the electrical conductivity takes place in the course of time, owing to an orientation of the ellipsoids produced by that moment of rotation with which the electric field acts upon the ellipsoids.

In the present paper this effect is calculated for ellipsoids of revolution.

For the electric rotation moment acting on an ellipsoid of revolution I have used R. FÜRTH'S formula, which is valid if quasi-stationary conditions be assumed.

For the antagonistic moment of friction I have used EDWARDES' formula.

By means of a method analogous to the one employed by P. DEBYE for polar molecules, a function of distribution is calculated, which describes the orientation of the ellipsoids under the influence of an arbitrary electric field and of the Brownian molecular movements.

Finally, in agreement with H. FRICKE, a formula is calculated for the conductivity of the suspension when the ellipsoids of revolution have a given distribution of direction, so that it is possible to estimate the conductivity at a given time and follow its change in the course of time.

For a quite random distribution of the ellipsoids the

<sup>1</sup> C. E. MARSHALL: *Transact. of the Faraday Soc.* **26**: 173, 1930.

formula for the conductivity is identical with the one worked out by H. FRICKE.

For a constant field the conductivity changes with the time, and after some length of time (relaxation time) it assumes a new constant value that differs somewhat from the one that corresponds to equal distribution of direction.

For alternating voltage, the periods of which are small in proportion to the time of relaxation, the change in conductivity (orientation effect) is found to be in simple relation to the change observed under constant voltage.

For suspensions of ellipsoids whose conductivity is many times greater than that of the medium, considerable effects may be obtained. If the conductivity of the suspending medium is many times greater than that of the particles, only a slight effect is obtained.

When the particles are very small, the effect is insignificant in every instance.

---

I wish to acknowledge my indebtedness to Mr. CHR. MØLLER, Ph. D. for his kind interest and valuable assistance during my work on this paper.

Finsen Laboratory,  
Finsen Institute and Radium Station,  
Copenhagen.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 2.

---

ON THE APPLICATION OF  
SMOLUCHOWSKI'S COAGULATION  
THEORY TO THE PROBLEM OF IN-  
TERCORPUSCULAR ATTRACTION

BY

JØRGEN E. THYGESEN



KØBENHAVN

EJNAR MUNKSGAARD

1939

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## INTRODUCTION

**O**n microscopic examination of suspensions of human red blood cells, an "orientated" aggregation is observed, many of the corpuscles, which are disk-shaped, lying together with their flat sides against each other and forming cylindrical conglomerates. This phenomenon is termed "rouleaux formation"\* by biologists.

Owing to their enormous size in proportion to particles of ordinary hydrophobic colloids, the red blood cells possess Brownian movement only to a very slight degree; yet, in some preliminary experiments concerning the suspension stability of the blood, the writer was able to observe rouleaux within a relatively short time, even in fairly dilute suspensions.

While forces (of adhesion) with a very short range are the cause of the coagulation of most (hydrophobic) colloid solutions, we must assume that it is far-range intercorpuscular forces that bring about the rouleaux formation of the red blood cells.

\* As to studies on rouleaux formation, the reader is referred to the extensive literature on the suspension stability of the blood; comprehensive reviews by FÄHRÆUS<sup>1,2</sup>, WESTERGREN<sup>3</sup>, KATZ and LEFFKOWITZ<sup>4</sup>, and REICHEL<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> FÄHRÆUS: *Acta med. scand.* **55**: 1, 1921.

<sup>2</sup> FÄHRÆUS: *Physiol. Rev.* **9**: 241, 1929.

<sup>3</sup> WESTERGREN: *Ergeb. d. inn. Med. u. Kinderh.* **26**: 577, 1924.

<sup>4</sup> KATZ and LEFFKOWITZ: *Ergeb. d. inn. Med. u. Kinderh.* **33**: 266, 1928.

<sup>5</sup> REICHEL: *Blutkörperchensenkung*. Wien 1936.

In hopes of being able, by the determination of such forces, to enquire into the detailed mechanism of erythrocytic aggregation, the author has attempted to generalize SMOLUCHOWSKI's<sup>1</sup> mathematical coagulation theory, so as to make it cover arbitrary attractive intermicellar forces as well.

Besides this indirect method—experiments on the kinetics of coagulation—a direct method is also given, based on a cinematographic record of the movements of the particles.

### I. Colloid Stability.

The dispersity of a colloid solution, on which many important properties depend, is the statistical result of the two antagonistic processes characteristic of colloidal chemistry: dispersion (peptisation, increase in the number of particles or decrease in the size of the particles) and condensation (flocculation, coagulation, decrease in the number of particles or increase in the size of the particles).

If the particles of the colloid solution were entirely at rest and uninfluenced by any forces, the stability would be maximal, and the system would remain unaltered indefinitely.

But the dispersed particles are subject to influences from many forces, primarily the force of gravity, which will try to drive the particles up or down (sedimentation), according to the difference in specific gravity between the particles and the suspending medium, and thus destroy the system.

With a modification of STOKES's formula as known from dispersoid analysis<sup>2</sup> the sedimentation rate for a particle

<sup>1</sup> SMOLUCHOWSKI: *Z. phys. Chem.* **92**: 129, 1917.

<sup>2</sup> GESSNER: *Die Schlämmanalyse*. Leipzig 1931. (*Kolloidforsch.* in *Einz. d. 10*).

or a spherical aggregate with the radius  $r$  and the specific gravity  $D$  is

$$v = \frac{2(D-d)g}{9\eta} r^2 = \text{constant} \times r^2$$

if the specific gravity of the suspending medium is  $d$ , and the coefficient for its internal friction is  $\eta$ , while  $g$  signifies the acceleration of gravity.

This law is valid for sedimentation in dilute suspensions only, no allowance being made for the mutual friction of the particles or other intercorporeal forces.

In case of coagulation the sedimentation rate increases rapidly, on account of the increasing radius of the aggregates, so that precipitation takes place.

As the collision of particles is a condition for coagulation, repulsive or attractive intercorporeal forces, counteracting or promoting the collisions brought about by the Brownian movements, will influence the stability of the system—and this is what the coagulation theory proper deals with.

## II. Methods of Measuring Coagulation<sup>1</sup>.

The forces interacting between the particles of a colloidal solution determine their aggregation and thus the coagulation of the colloid. Hence an ideal investigation of this process would aim at determining these forces. No such method is known, however, and generally an attempt is made therefore, to establish the quantitative course of the coagulation by measuring the "rate of coagulation" (FREUNDLICH<sup>2</sup>).

<sup>1</sup> In this work the term "coagulation" is used only in the colloidal-chemical sense—flocculation or aggregation—without reference to the reversibility or irreversibility of this process.

<sup>2</sup> FREUNDLICH: Kapillarchemie vol. II., 114. Leipzig 1932.

For this purpose various methods have been adopted, of which merely the most important principles will be mentioned here:

- 1) Counting methods, with a microscopic or ultra-microscopic estimation of the number of particles at various times.
- 2) Nephelometric methods, with observation of the transparency of the sol or the intensity of the Tyndall light.
- 3) Measuring the viscosity of the sol.
- 4) Determination of the electrical conductivity of the sol.
- 5) Measuring the flocculation by determination of the specific gravity, direct weighing, or
- 6) quantitative chemical analysis of the flocculated mass, etc.

Of these methods only the counting method ad modum ZSIGMONDY-SMOLUCHOWSKI<sup>1</sup> is of particular interest for the problems to be dealt with in the sequel.

### III. Smoluchowski's Mathematical Coagulation Theory.

On the basis of ZSIGMONDY's experimental findings, SMOLUCHOWSKI<sup>2</sup> developed the first useful theory about coagulation. Even though his theoretic-physical investigation, owing to its nature, is based upon a number of "ideal" suppositions which are hardly completely fulfilled, his theory describes almost quantitatively the coagulation of the hydrophobic colloids.

These suppositions may be summarized as follows:

- 1) that the particles and micellæ are spherical,
- 2) that the primary colloid is monodispersive, and that an approximate monodispersity prevails during the coagulation,

<sup>1</sup> SMOLUCHOWSKI: Z. phys. Chem. **92**: 129, 1917.

<sup>2</sup> Ibid. loc. cit.

3) that each particle possesses a certain sphere of action within which the attractive (adhesive) forces are so great that the particles unite "permanently", while the forces outside this sphere are put equal to zero,

4) that the frequency of the collisions of particles is determined by the Brownian movements only,

5) that other movements of the micellæ—due to sedimentation, stirring, etc.—can be disregarded,

6) that only the stationary distribution of particles round the nuclei of condensation are of significance for the coagulation,

7) that the tendency to aggregation is the same between micellæ of any multiplicity.

The third supposition—that the forces interacting between the particles can be described as such a sphere of action—means a considerable simplification of the mathematical calculation. That this assumption may lead to reasonable results will be evident from the calculations carried out by the writer concerning the dependence of the radius of action upon the intercorpular forces.

SMOLUCHOWSKI first calculates the average number of particles which, owing to their Brownian movements, in a given length of time enter the sphere of action surrounding an arbitrary particle, temporarily assumed immobile, and conceived as a nucleus of condensation.

As a diffusion process is the macroscopic expression of the Brownian movements, the problem can be solved by calculating the corresponding diffusion. If we imagine the nucleus of condensation as a completely absorbent sphere floating in the middle of an infinite medium, the solution of the diffusion equation (written according to the formula for spherical symmetry) must satisfy the following boundary conditions:

At any time the concentration of particles at the surface of the sphere of action must be zero, while outside this surface it must everywhere have a constant value at the time zero.

SMOLUCHOWSKI'S expression for the in-diffused amount consists of two components, one that is independent of the time, and one that is dependent on the time, although its influence subsides very rapidly after the commencement of coagulation.

On account of the component dependent on time, the amount coagulated will at first be a little greater per unit of time, since the concentration of particles just round the nuclei of condensation falls below the constant value which is found everywhere at the time zero.

As soon as such falls in concentration are established round the nuclei of coagulation the condition will be stationary, since now just as many particles will diffuse in as are caught up at the nucleus of condensation.

In the preliminary calculations SMOLUCHOWSKI assumed the nucleus of condensation to be immobile; but, as it is merely a random particle, performing Brownian movements just like the others, allowance has to be made for this property. Since the coagulation is determined exclusively by the relative movement of the nucleus and of the particle, which is merely a new Brownian movement, to which corresponds a diffusion constant equal to the sum of the respective diffusion constants, SMOLUCHOWSKI simply reckons with a mutual diffusion constant twice as large as that of the individual particles.

Finally the concentration of the various aggregates at any time is determined by solving a system of simultaneous differential equations. The differential equations are

highly reminiscent of those known from the kinetics of certain chemical processes or for the disintegration of radioactive substances where a number of intermediate products appear which are again transformed.

With  $\nu_0$  for the initial number of particles (per unit of volume) at the time  $t = 0$  and  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  etc. for the number of single, double, triple etc. particles, the total number of particles is

$$\sum \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots$$

determined by the differential equation

$$\frac{d\sum \nu}{(\sum \nu)^2} = -\alpha dt \quad \text{where } \alpha = 4\pi DR,$$

as  $D$  is the constant of diffusion, and  $R$  the radius of the attraction sphere. If the numbers of particles are expressed as fractions of the total number,  $\alpha dt$  gives the number of particles caught up by an arbitrary condensation nucleus in the time  $dt$ .

With the initial condition  $\sum \nu = \nu_0$  for  $t = 0$  we get the solution:

$$\sum \nu = \frac{\nu_0}{1 + \alpha\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi DR\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}$$

The constant  $T = \frac{1}{\alpha\nu_0}$ , which has the dimension of a time, is designated as (half) the coagulation time. For  $t = T$  we get  $\sum \nu = \frac{\nu_0}{2}$ .

By means of the result for  $\sum \nu$  SMOLUCHOWSKI is able to integrate the other differential equations, thus obtaining for the various particles:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 \frac{1}{[1 + \alpha \nu_0 t]^2} & \nu_2 &= \nu_0 \frac{\alpha \nu_0 t}{[1 + \alpha \nu_0 t]^3} \\ \nu_3 &= \nu_0 \frac{[\alpha \nu_0 t]^2}{[1 + \alpha \nu_0 t]^4} & \nu_k &= \nu_0 \frac{[\alpha \nu_0 t]^{k-1}}{[1 + \alpha \nu_0 t]^{k+1}} \end{aligned}$$

The number of  $k$ -tuple particles reaches its maximum with

$$t = \frac{k-1}{2} T \text{ and this amounts to } \nu_k = 4 \nu_0 \frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}}.$$

$\nu_1$  and  $\sum \nu$  fall off, at first rapidly,  $\nu_1$  faster than  $\sum \nu$ , later slowly, while  $\nu_2, \nu_3$  etc. rise from zero and pass a maximum, at increasingly later points of time, then again falling off.

Comparison of coagulation measurements is carried out by means of "reduced" curves, obtained by plotting relative numbers of particles  $\frac{\sum \nu}{\nu_0}, \frac{\nu_1}{\nu_0}, \frac{\nu_2}{\nu_0}, \frac{\nu_3}{\nu_0}$  etc. in relation to  $\frac{t}{T}$ , the time in multiples of the coagulation time.

Whether a coagulation follows SMOLUCHOWSKI'S theory may be settled by examining:

1) whether the attraction radius is constant in the course of an experiment,

2) whether the attraction radius is constant at different initial concentrations, or, what amounts to the same thing, whether the initial concentration and the coagulation time are inversely proportional,

3) whether the coagulation probability ( $\alpha$ ) is independent of the particle radius, as

$$\alpha = \frac{1}{\nu_0 T} = 4 \pi D R = \frac{2}{3} \frac{k \theta}{\eta} \frac{R}{r}$$

since  $R$  increases proportionally to  $r$ ;  $k$  is BOLTZMANN's entropy constant;  $\theta$  is the absolute temperature; and  $\eta$  is the coefficient for the internal friction in the suspending medium,

4) whether  $\alpha$  at different temperatures is proportional to  $\frac{\theta}{\eta}$ .

The importance of the radius of attraction is most readily understood by studying the relation between the attraction radius and the particle radius,  $\frac{R}{r}$ .

If  $\frac{R}{r} = 2$  (that is,  $R = 2r$ ), it means that coagulation takes place by contact only. If  $\frac{R}{r} > 2$ , aggregation takes place, according to SMOLUCHOWSKI, if only the distance between the centres of gravity of the particles is less than  $R$ , or equal to  $R$ . With  $\frac{R}{r} < 2$  SMOLUCHOWSKI assumes that only a certain fraction  $\varepsilon$  of the collisions between the particles will result in coagulation; and on this basis he develops his theory of the "slow" coagulation, in which  $\alpha$  is merely replaced by  $\alpha\varepsilon$ .

Of the extensive literature on the measurement of coagulation (by the counting method) only a few works will here be mentioned, some classical and some more recent, for elucidation of the magnitude of  $\frac{R}{r}$ .

ZSIGMONDY<sup>1</sup> determined ultramicroscopically the decrease in the total number of particles  $\sum \nu$  in a gold sol, brought to "rapid" coagulation by the addition of electrolytes. The number of individual particles was calculated by means of the average value for  $\frac{1}{T}$  from several experiments,  $\frac{1}{T}$  being constant throughout the single experiment except for the very first moments. As the single particles showed green, and the aggregates yellow, he was able to determine the

<sup>1</sup> ZSIGMONDY: Z. phys. Chem. **92**: 600, 1917.

number of single particles, which agreed with the calculated numbers for different times. For  $\frac{R}{r}$ , values between 2 and 3 were obtained.

WESTGREN and REITSTÖTTER<sup>1</sup> who likewise examined the variation of  $\sum \nu$  in a gold sol found  $\frac{R}{r} = 2,3$  (average value).

EHRINGHAUS and WINTGEN<sup>2</sup> who studied the coagulation of gold particles in the borax pearl at 925° C., and determined the decrease of  $\sum \nu$  with the glowing time, found  $\frac{R}{r} = 2,3$ , except in one experiment where  $\frac{R}{r} = 13,7$ .

$\frac{R}{r} > 2$  may result in two essentially different ways:

1) it may be due to the form and size of the particles, for example, in

a) polydisperse suspensions of spherical particles, owing to the so-called WIEGNER-GALECKI effect<sup>3,4</sup>, when large micellæ act as germs of coagulation.

In the coagulation of polydisperse systems  $\frac{R}{r}$  rarely, even with extreme polydispersity, exceeds the value 7 (WIEGNER and TUORILA<sup>5</sup>).

b) Or in monodisperse suspensions of non-spherical particles (rod or leaf micellæ).

HANS MÜLLER<sup>6</sup> has generalized SMOLUCHOWSKI's theory for arbitrary forms of particles. For the characterization of the form and size of the particles he uses a form constant that corresponds to two times SMOLUCHOWSKI's proportion between the attraction radius and the particle radius.

<sup>1</sup> WESTGREN and REITSTÖTTER: Z. phys. Chem. **92**: 750, 1917.

<sup>2</sup> EHRINGHAUS and WINTGEN: Z. phys. Chem. **104**: 301, 1923.

<sup>3</sup> WIEGNER: Kolloid. Z. **8**: 227, 1911.

<sup>4</sup> GALECKI: Z. f. anorg. u. allg. Chem. **74**: 174, 1912.

<sup>5</sup> WIEGNER and TUORILA: Kolloid. Z. **38**: 3, 1926.

<sup>6</sup> MÜLLER: Koll. ch. Beih. **27**: 223, 1928.

For spherical particles of equal size  $\frac{R}{r} = 2$ .

For thin circular leaves  $2 < \frac{R}{r} < 3$ , i. e., the coagulation of these suspensions practically agrees with SMOLUCHOWSKI'S theory. This has been confirmed experimentally with certain clay sols (TUORILA).

For long rod micellæ, on the other hand,  $\frac{R}{r} = 2 \ln \left( \frac{a}{b} \right)$ , where  $a$  and  $b$  mean respectively half the length and half the thickness, so that considerable deviations may result.

WIEGNER and MARSHALL<sup>1</sup>, working with old sols of benzopurpurin and vanadium pentoxide in which the particles were long rods, found  $\frac{R}{r}$  values up to 100. Owing to the plumper form of the secondary particles as compared to that of the primaries,  $\frac{R}{r}$  falls off rapidly towards the value 2 in the course of an experiment. An additional proof of the significance of the rod form for a more rapid coagulation was found by measurement of the freshly prepared sols that contained very short, almost spherical, particles and therefore coagulated according to the theory of SMOLUCHOWSKI with  $\frac{R}{r}$  values 2–2.4.

2)  $\frac{R}{r} > 2$ , due to intercorpuseular forces.

The examples mentioned under 1) deal with forces of very short range, which are practically only effective when the particles touch each other, and even if the strength of these forces be increased enormously, they will not be able to accelerate the coagulation. But the far-range intermicellar forces may be able to do so, as their increase will cause a convection of the particles to be superposed on the diffusion towards the nuclei of condensation (cf. Section IV.). This fact is particularly conspicuous in experiments with

<sup>1</sup> WIEGNER and MARSHALL: Z. phys. Chem. A 140: 1, 39, 1929.

suspensions of large particles, the diffusion coefficient of which is so small that the diffusion is unable to cause coagulation within a multiple of the actual coagulation time.

In the writer's opinion, examples of such systems are found not only in different suspensions of red blood corpuscles but also in numerous other cellular suspensions (agglutination of yeast cells, protozoa and bacteria<sup>1</sup>).

ERIC PONDER<sup>2</sup> was the first who tried to employ ZSIGMONDY-SMOLUCHOWSKI'S counting method for quantitative measurements of the rouleaux formation of red blood corpuscles. Technique: Oxalated blood was centrifugalized, separating the cells from the plasma, the plasma was distributed in test tubes, and placed in an incubator. A certain small amount of blood was taken from the ear of the donor by means of a capillary pipette, and this blood was added to the tubes with plasma. During the experiment the mixing tubes were shaken "as one shakes a boiling tube".

This shaking involves the risk of some acceleration of the coagulation rate, on account of the more frequent collision of particles, whereas a more brisk shaking will cause a delay of the process, as the aggregates formed are broken up again. The sedimentation, which PONDER had probably

<sup>1</sup> The method described later in this paper is applicable to these suspensions:

Thus for a study of rouleaux formation of the red blood cells (the so-called pseudoagglutination);

for a study of the specific hæmagglutination, on which the blood-grouping is based;

for a study of erythrocyte agglutination in isotonic saccharose solution, etc.;

for a study of the bacterial agglutination involved in the Gruber-Durham-Widal reaction (agglutination of thypoid, parathypoid, colon, dysentery and other bacilli.

<sup>2</sup> PONDER: Quartl. Journal. exp. Physiol. **16**: 173, 1926.

planned to avoid, influence the process only when the experiment is extended over some length of time or when the suspension is concentrated—a fact that may be explained as follows:

When some of the aggregates have obtained such a size that their sedimentation rate is considerably greater than that of the individual particles, the number of collisions between the particles in a vertical direction is increased, the so-called "orthokinetic" coagulation (WIEGNER and TUORILA<sup>1</sup>).

Just before a fixed period expired, a drop of the mixture was placed on a slide and walled-in with vaseline to prevent flow and evaporation. In the thin layer of fluid the red blood cells sedimented rapidly, so that the process of aggregation ceased. Then 20—30 microphotos were taken of each preparation (magnification  $\times 300$ ). The finished preparations were examined under the microscope at low magnification, and counts were made of single, double, triple etc. particles.

PONDER found that the more rapid the rouleaux formation, the greater was the attraction radius. It was not necessary, during the individual experiment, to assume any variation of the attraction radius ( $R$ ). The size of  $R$ , which was subject to great variation, was dependent upon the red cell concentration, the temperature, and "such undefined factors as the charge of the cells and the state of the red cell surface".

In his paper, unfortunately, PONDER gives no numerical values for  $R$ , nor for its variation with the concentration or with the temperature, nor for the validity of SMOLUCHOWSKI'S theory on these points. The rate of the rou-

<sup>1</sup> TUORILA: Koll. ch. Beih. **24**: 1, 1927.

leaux formation varied symbatically with the temperature, so that the aggregation proceeded more slowly at a lower temperature (15° C.), and more rapidly at a higher temperature (37° C.).

J. OLIVER and P. SMITH<sup>1</sup> studied suspensions of red blood cells in isotonic saccharose solutions, to which was added a little sodium hydroxide (till the solution was  $m/500$ ) in order to stabilize the suspension. "Rapid" coagulation was brought about by the addition of aluminium chloride (till the solution was  $m/4000$ ). In the counting, ZSIGMONDY'S "protective colloid method" was employed, samples being taken at intervals, and to these was added 1% gelatin; then the numbers of particles ( $\sum \nu$ ,  $\nu_1$  and  $\nu_2$ ) were determined by counting in an ordinary hæmatological counting-chamber.

The attraction radius was fairly constant in the individual experiments, and the calculated numbers of single particles agreed very well with those observed; the number of double particles was also calculated and compared with the counted number. For the different experiments, however, SMOLUCHOWSKI'S proportion  $\frac{R}{r}$  varied enormously (from 142,3 to 2513). In spite of low concentrations the rate of agglutination was found to be of the same magnitude as that for concentrated colloidal solutions.

Comparison was made with a gold sol, and this strikingly emphasized the peculiarities of the system examined. The volume of the red blood cells was about 50,000 times greater than that of the gold particles, and their Brownian movements were very small. Therefore, when the blood cells really formed aggregates, in spite of an average di-

<sup>1</sup> OLIVER and SMITH: Journ. phys. chem. **30**: 1, 1926.

stance of particles that was greater than the one for the just as rapidly coagulating gold sol, this must be due to some unknown factor.

The phenomenon of agglutination investigated by OLIVER and SMITH (*loc. cit.*) has nothing to do with the rouleaux formation of the red blood cells, even though there are points of colloido-physical resemblance between the two phenomena.

The disk-shape of the red blood cells which is necessary for the "orientated" coagulation in rouleaux formation, changes into the form of a sphere in the saccharose solution, and in keeping herewith the agglutinates are completely irregular clumps. Further, when the blood cells are transferred from their own native suspension medium (plasma) to other media, great changes take place in the electrical charge of the corpuscular membrane, the ion permeability etc.

In OLIVER and SMITH's agglutination experiment the coagulation is produced by precipitation of aluminium hydroxide on the corpuscles. The agglutination is an expression of a mutual coagulation of the hydrophilic colloid, aluminium hydroxyde, and the hydrophobic colloid, red blood cells (so-called sensibilisation). This agglutination is thus reminiscent of the rouleaux formation, where plasma proteins in principle correspond to the aluminium hydroxide.

It is strange that OLIVER and SMITH used gelatin as a protective colloid for the blood cells if gelatin causes an increased aggregation in these solutions, as in blood. Besides gelatin, gum arabic and several other viscous substances promote the rouleaux formation.

The preceding survey of the literature on SMOLUCHOWSKI'S

proportion between action radius and particle radius  $\left(\frac{R}{r}\right)$  permits a classification of the hydrophobic colloid systems into two groups:

- I. Systems with intercorpuseular forces of short range:  $\frac{R}{r} = 2$  and  $\frac{R}{r} \gg 2$ , depending upon the form and size of the particles.
- II. Systems with far-range intercorpuseular forces: the other cases with  $\frac{R}{r} \gg 2$ .

It would seem that measuring of the adhesion of colloidal particles to walls of the same substance may give us some information of coagulation forces of short range (Group I). v. BUZAGH<sup>1</sup> has studied the adhesion of quartz particles to quartz walls by means of a "Haftzahl" method and an "Abreisswinkel" method.

Some theoretical studies carried out by the writer, covering Group II. only, will be presented in the following two sections.

#### IV. An Amplification of Smoluchowski's Coagulation Theory.

(An interpretation of the attraction radius).

In order to analyse the attraction radius more thoroughly, SMOLUCHOWSKI'S coagulation theory is generalized so as to cover arbitrary intercorpuseular forces of attraction. It is likewise investigated whether it is possible by means of such a general theory physically to determine these forces on the basis of coagulation-kinetic experiments.

While SMOLUCHOWSKI assumes that the Brownian movements of the particles alone determine the frequency of

<sup>1</sup> v. BUZAGH; Kolloid. Z. **47**: 370, 1929. **51**: 105, 230, 1930. **52**: 46, 1930. Naturw. **18**: 444, 1930.

collisions (condition 4), p. 7), the forces assumed in our new theory imply an additional convection.

Since a diffusion process is merely a superposition of the Brownian movements of the individual particles, these can be calculated by solving a corresponding diffusion problem.

We now will evolve the differential equation for the present case. In case of an external force the density of current,  $\underline{i}$ , consists of two parts, one of which  $\underline{i}_D$ , which is due to diffusion, is equal to

$$\underline{i}_D = -D \text{grad } W$$

while the other  $\underline{i}_c$ , which is due to convection, is

$$\underline{i}_c = W\beta\underline{f}$$

$\beta$  signifies the hydrodynamic mobility of the particles,  $D$  is their diffusion coefficient,  $\underline{f}$  vector for the external force, and  $W$  a function of distribution, which for the macroscopic case is equal to concentration.

For the total density of current we then have:

$$\underline{i} = \underline{i}_D + \underline{i}_c = -D \text{grad } W + W\beta\underline{f}.$$

As the divergence of the vector for the density of current is equal to the decrease in the density of particles in the time

$$\text{div } \underline{i} = -\frac{\partial W}{\partial t}$$

we find (expressed as vector analysis) the differential equation:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \Delta W - \beta \text{div} [W \cdot \underline{f}]$$

which the distribution function  $W$  has to satisfy.

We let SMOLUCHOWSKI'S suppositions (except 3) and 4), p. 7) remain valid.

Instead of 3) we assume:

8) that contact between the particles is necessary for aggregation, i. e., a distance between the centres equal to the diameter of the particles.

For the sake of simplicity, we further assume

9) a non-orientated coagulation, i. e., aggregation through the collision of particles, independent of the position of the particles inter se. Then the force  $\underline{f}$  will only be a function of  $r$  (the distance from the centre of the condensation nucleus):

$$\underline{f} = \underline{f}(r)$$

so that the concentration  $W$  in the sphero-symmetrical system depends solely on  $r$ :

$$W = W(r)$$

Expressing the force vector  $\underline{f}$  in the usual manner by means of a unit vector  $\frac{r}{r}$  ( $\underline{r}$  place vector), we get

$$\underline{f} = -f(r) \left( \frac{r}{r} \right)$$

where  $f(r)$  is a positive value, when

10) the force is supposed to cause attraction.

SMOLUCHOWSKI'S analysis has shown that it is only the stationary distribution of particles which determine the amount coagulated in the given time (supposition 4), p. 7). We therefore look merely for a stationary solution of the differential equation above, which is thus reduced to

$$4 a) \quad D \triangle W - \beta \operatorname{div} [W \cdot \underline{f}] = 0$$

which replaces the condition

$$4) \quad D \triangle W = 0$$

in SMOLUCHOWSKI'S theory.

According to well-known propositions from vector analysis we get

$$\begin{aligned} \operatorname{div} [W \cdot \underline{f}] &= -\operatorname{div} \left[ \left( \frac{Wf}{r} \right) \cdot \underline{r} \right] = \\ &= -\frac{Wf}{r} \operatorname{div} \underline{r} - \left( \operatorname{grad} \frac{Wf}{r}, \underline{r} \right) = -3 \frac{Wf}{r} - r \frac{d}{dr} \left( \frac{Wf}{r} \right). \end{aligned}$$

By substitution of the expression obtained for

$$\operatorname{div} [W \cdot \underline{f}] \text{ and } \triangle W = \frac{d^2 W}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dW}{dr}$$

in the differential equation, we have:

$$D \left\{ \frac{d^2 W}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dW}{dr} \right\} + \beta \left\{ 3 \frac{Wf}{r} + r \frac{d}{dr} \left( \frac{Wf}{r} \right) \right\} = 0.$$

Since this can be written as

$$\frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{dW}{dr} + \frac{\beta}{D} r^2 Wf \right\} = 0$$

integration, with  $c_1$  as an arbitrary constant, gives

$$\frac{dW}{dr} + W \frac{\beta}{D} f(r) = \frac{c_1}{r^2}.$$

By further integration, with  $c_2$  as a new arbitrary constant, we get:

$$W = e^{-\frac{\beta}{D} \int_{r_0}^r f(r) dr} \left\{ \int_{r_0}^r \frac{c_1}{r^2} e^{+\frac{\beta}{D} \int_{r_0}^r f(r) dr} dr + c_2 \right\}.$$

For the determination of the constants  $c_1$  and  $c_2$ , we have the initial conditions

$W = 0$  for  $r = r_0$  (contact), and

$W = c$  (the constant initial concentration) for  $r \rightarrow \infty$ .  $c_2$  satisfies the first condition. Putting

$$A(\infty) = \frac{\beta}{D} \int_{r_0}^{\infty} f(r) dr$$

which is a constant, we get

$$c_1 = \frac{c}{e^{-A(\infty)} \int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{+A(r)}}{r^2} dr}.$$

By substitution of the constants  $c_1$  and  $c_2$ , we then have:

$$W = ce^{-[A(r)-A(\infty)]} \frac{\int_{r_0}^r \frac{e^{+A(r)}}{r^2} dr}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{+A(r)}}{r^2} dr}.$$

( $W = c$  satisfied for  $r = \infty$ ), where

$$A(r) = \frac{\beta}{D} \int_{r_0}^r f(r) dr.$$

For  $r_0 = R$  (action radius) and  $f(r) = 0$  for  $r > R$  and large  $t$  (stationary state) the formula found for  $W$  passes into SMOLUCHOWSKI'S formula, since  $A(r) = 0$  for all  $r \gg r_0$ .

$$W = c \frac{\int_{r_0}^r \frac{1}{r^2} dr}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^2} dr} = c \frac{\left| -\frac{1}{r} \right|_R^r}{\left| -\frac{1}{r} \right|_{\infty}^R} = c \left\{ 1 - \frac{R}{r} \right\}.$$

For determination of the indiffusing amount of substance the calculation is:

$$\frac{\partial W}{\partial r} = \frac{ce^{+A(\infty)}}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{+A(r)}}{r^2} dr} \frac{d}{dr} \left\{ e^{-A(r)} \int_{r_0}^r \frac{e^{+A(r)}}{r^2} dr \right\} =$$

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{+A(r)}}{r^2} dr \left\{ \frac{1}{r^2} - \frac{\beta}{D} f(r) e^{-A(r)} \int_{r_0}^r \frac{e^{+A(r)}}{r^2} dr \right\}$$

the first factor being a constant. For  $r = r_0$  we have

$$\left. \frac{\partial W}{\partial r} \right|_{r=r_0} = c \frac{1}{r_0^2} \frac{e^{A(\infty)}}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{A(r)}}{r^2} dr}.$$

So the amount diffusing through the sphere of contact (radius  $r_0$ ) per second will be

$$4 \pi r_0^2 D \left. \frac{\partial W}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 4 \pi D c \frac{e^{A(\infty)}}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{A(r)}}{r^2} dr},$$

and SMOLUCHOWSKI'S action radius:

$$R = \frac{e^{A(\infty)}}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{A(r)}}{r^2} dr}.$$

By integration by parts the integral in the denominator can be transformed to

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{A(r)}}{r^2} dr = -\frac{1}{r} e^{A(r)} \Big|_{r_0}^{\infty} + \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r} e^{A(r)} \frac{\beta}{D} f(r) dr$$

$$= \frac{1}{r_0} \left\{ 1 + r_0 \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r} e^{A(r)} \frac{\beta}{D} f(r) dr \right\}.$$

Assuming small forces and evolving after  $f(r)$ , we have

$$e^{A(\infty)} = 1 + A(\infty) + \dots \quad \text{and} \quad e^{A(r)} = 1 + A(r) + \dots$$

whereafter:

$$R = r_0 \frac{1 + A(\infty) + \dots / \dots}{1 + \frac{\beta}{D} r_0 \int_{r_0}^{\infty} \frac{f(r)}{r} (1 + A(r) + \dots / \dots) dr}$$

so that employing the well-known formula

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + \dots$$

we have

$$R = r_0 \left( 1 + \frac{\beta}{D} \int_{r_0}^{\infty} f(r) dr \right) \left( 1 - \frac{\beta}{D} r_0 \int_{r_0}^{\infty} \frac{f(r)}{r} dr \right).$$

Through the usual discarding of the product term

$$- \left( \frac{\beta}{D} \int_{r_0}^{\infty} f(r) dr \right) \left( \frac{\beta}{D} r_0 \int_{r_0}^{\infty} \frac{f(r)}{r} dr \right)$$

we finally get

$$R = r_0 \left\{ 1 + \frac{\beta}{D} \int_{r_0}^{\infty} f(r) \frac{r - r_0}{r} dr \right\} = r_0 (1 + \text{constant}) = \text{constant}.$$

For  $f(r) = 0$  and  $r_0 = 2 r_p$  ( $r_p$  radius of the particle) SMOLUCHOWSKI's proportion  $\frac{R}{r_p} = 2$ .

If distance forces are active, i. e.,  $f(r) > 0$ , there will be a constant action radius which is greater than  $2 r_p$ .

Since the action radius is constant, all the above-cited formulæ of SMOLUCHOWSKI for calculation of the numbers of particles remain valid, so we understand why SMOLUCHOWSKI's theory can describe the coagulation in hydrophobic colloids, although the rough assumption of a simple

attraction sphere undoubtedly fails to give a correct description of the forces between the particles.

According to the formula found for  $R$ , the action radius must be a function of the absolute temperature  $\theta$ . Only if the intercorpular forces are independent of the temperature, is it possible to calculate from  $R$   $f(r)$ , which even enters implicitly in the form of an integral.

By transcription of the formula for  $R$  we get:

$$R = \frac{e^{A(\infty)}}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{A(r)}}{r^2} dr} = \frac{1}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{A(r)-A(\infty)}}{r^2} dr} = \frac{1}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\beta}{D} \int_{r_0}^{\infty} f(r) dr}}{r^2} dr}$$

since

$$A(r) - A(\infty) = \frac{\beta}{D} \left\{ \int_{r_0}^r f(r) dr - \int_{r_0}^{\infty} f(r) dr \right\} = -\frac{\beta}{D} \int_r^{\infty} f(r) dr = -\frac{M}{k\theta}.$$

$M$  is an abbreviated designation for the integral with the limits  $r$  and  $\infty$ . The value for  $\frac{\beta}{D}$  is derived from

$$D = \frac{H\theta}{N} \frac{1}{6\pi\eta r_p} = k\theta\beta.$$

$H$  stands for the gas constant,  $\theta$  the absolute temperature.  $N$  means AVOGADRO-LOSCHMIDT'S figure,  $\eta$  the coefficient for internal friction,  $r_p$  the particle radius, and  $k$  the entropy constant of BOLTZMANN.

The integral  $M$  is zero when  $r$  is greater than the range of the forces. The quantity  $\frac{M}{k\theta}$  being positive, we get by expansion of the  $e$  power in a MACLAURIN series and integration term by term:

$$\frac{1}{R(\theta)} = \int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{M}{k\theta}}}{r^2} dr = \int_{r_0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{M}{k\theta}\right)^n \frac{1}{\theta^n} dr = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \frac{1}{\theta^n}$$

where  $A_n$  signifies the constant coefficients of the new series. By measuring  $R$  as a function of the temperature, the  $A$ 's can be determined and thus some information can be obtained about  $R$ .

If the force function is known, the action radius can be calculated. If the attraction takes place according to the function

$$f(r) = \alpha \frac{1}{r^2} \quad (1)$$

the corresponding action radius is calculated from

$$\begin{aligned} -\frac{\alpha}{k\theta} \int_r^\infty \frac{1}{r^2} dr &= -\frac{\alpha}{k\theta} \left[ -\frac{1}{r} \right]_r^\infty = -\frac{\alpha}{k\theta} \frac{1}{r} \\ \int_{r_0}^\infty e^{-\frac{\alpha}{k\theta} \frac{1}{r}} \frac{1}{r^2} dr &= - \int_{\frac{1}{r_0}}^0 e^{-\frac{\alpha}{k\theta} r'} dr' = \frac{k\theta}{\alpha} \left( 1 - e^{-\frac{\alpha}{k\theta} \frac{1}{r_0}} \right) \end{aligned}$$

as we introduce  $r' = \frac{1}{r}$  as a new variable, that is,

$$R = \frac{\alpha}{k\theta \left( 1 - e^{-\frac{\alpha}{k\theta} \frac{1}{r_0}} \right)} = \frac{\alpha}{k\theta}$$

since  $\frac{\alpha}{k\theta} \frac{1}{r_0}$  is always large.

For this simple case ("square law")  $R$  and  $\theta$  will be inversely proportional, i.e., the reciprocal coagulation time  $\frac{1}{T}$  is proportional to the fluidity of the suspension medium  $\frac{1}{\eta}$ , since

$$\frac{1}{T} = 4\pi DRv_0 \quad \text{and} \quad D = k\theta \frac{1}{6\pi\eta r_p}$$

<sup>1</sup> Where the dimension  $\left[ \frac{\text{cm}^3 \text{ gram}}{\text{sec}^2} \right]$  is given to the proportionality constant as the force must have the dimension  $\left[ \frac{\text{gram cm}}{\text{sec}^2} \right]$ .

In SMOLUCHOWSKI'S case—no distance forces— $R$  is constant, and  $\frac{1}{T}$  is proportional to  $\theta \frac{1}{\eta}$ . In both cases, then,  $\frac{1}{T}$  increases with the temperature, but more rapidly in SMOLUCHOWSKI'S case.

If the force itself is dependent upon the temperature,  $f(r)$  cannot be calculated from  $R(\theta)$ , but then  $f(r)$  for a definite temperature as well as  $f(r)$ 's variation with the temperature can be determined by the following direct method.

Experiments carried out by LACHS and GOLDBERG<sup>1</sup> and by GARNER and LEWIS<sup>2</sup>, all working with gold sols brought to coagulate by the addition of barium chloride, showed approximate proportionality between  $\frac{1}{T\nu_0}$  and  $\frac{\theta}{\eta}$ .

As mentioned already (p. 13), the constant action radius (SMOLUCHOWSKI'S proportion  $\frac{R}{r_p} = 2$ ) in systems with short-range intercorpuseular forces need not necessarily express the independency of these forces upon the temperature, as considerable changes in strength do not alter the rate of coagulation if only the forces are so great that each collision of particles results in aggregation ("rapid" coagulation).

In "slow" coagulation the fraction  $\epsilon$ , which is an expression of the frequency of the effective collisions, shows distinct dependence upon the temperature.

## V. Method for Direct Determination of the Intercorpuseular Forces.

We consider two equally large spherical particles, 1 and 2 (see Fig. 1.), where the size and direction of the central line are determined by the vector  $r$ .

<sup>1</sup> LACHS and GOLDBERG: Kolloid. Z. **31**: 116, 1922.

<sup>2</sup> GARNER and LEWIS: Journ. phys. chem. **30**: 1401, 1926.

If  $\underline{r}$  is expressed by the place vectors  $\underline{x}_1$  and  $\underline{x}_2$  of the particles 1 and 2, then

$$\underline{r} = \underline{x}_2 - \underline{x}_1$$

Particle 1 is subject to the effect of the following forces:  
a 1) a completely irregular influence of force  $\underline{X}_1$ , manifest in the Brownian movements of the particle.

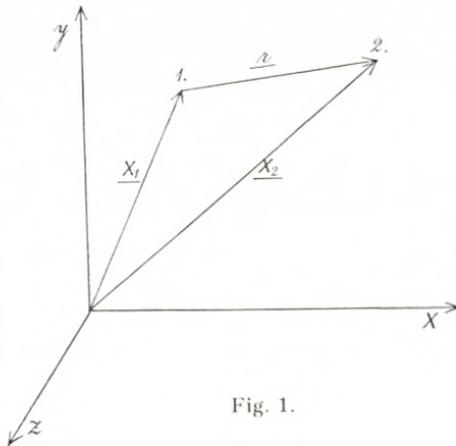


Fig. 1.

b 1) the intercorporeal attraction

$$\underline{f}_1 = f(r) \left( \frac{\underline{r}}{r} \right)$$

where  $\left( \frac{\underline{r}}{r} \right)$  is the vector of unit, and  $f(r)$  the function of force that indicates the dependence of the force upon the

position in relation to the other particle.

c 1) a force of friction

$$-\gamma \frac{d\underline{x}_1}{dT}$$

the magnitude of which is directly proportional to the velocity of the particle, and the direction of which is opposite to the direction of the movement of the particle;  $\gamma$  means the hydrodynamic resistance coefficient (or reciprocal mobility), which is the same for both particles.

Particle 2 is submitted to similar forces:

a 2)  $\underline{X}_2$ , which produces the Brownian movements.

b 2)  $\underline{f}_2$ , the intercorporeal attraction which, according to the law of action and reaction, is equal to  $\underline{f}_1$ , with opposite direction, that is

$$\underline{f}_2 = -f(r) \left( \frac{r}{r} \right).$$

c 2) the force of friction

$$-\gamma \frac{dx_2}{dt}$$

Employing the definition of force, mass multiplied by acceleration, generally designated as Newton's second law, we have for particle 1:

$$m \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\gamma \frac{dx_1}{dt} + \underline{X}_1 + \underline{f}_1.$$

and for particle 2:

$$m \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -\gamma \frac{dx_2}{dt} + \underline{X}_2 + \underline{f}_2$$

By subtraction we get the equation for the relative movement of the particles:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -\gamma \frac{dr}{dt} + (\underline{X}_2 - \underline{X}_1) - 2f(r) \left( \frac{r}{r} \right).$$

If, then, we imagine that from a large number of observed pairs of particles (studied in such a dilute suspension that we can pick out pairs of particles lying sufficiently far from the other particles, so that the attraction of the others can be left out of consideration) we select all those which have a distance of  $r$ , and form the average values for acceleration and velocity, we get:

$$m \left. \frac{d^2 r}{dt^2} \right|_r = -\gamma \left. \frac{dr}{dt} \right|_r - 2f(r) \left( \frac{r}{r} \right)$$

$\overline{\underline{X}_2 - \underline{X}_1} = 0$ , since the relative movement, produced by the Brownian movements of the particles, is a new Brownian movement, i. e., completely irregular.

By solving the equation with reference to  $f(r)$ , now paying no attention to the direction of the central line, we get:

$$f(r) = -\frac{\gamma}{2} \overline{\frac{dr}{dt}} \Big|_r - \frac{m}{2} \overline{\frac{d^2r}{dt^2}} \Big|_r.$$

Through direct observation by means of kinematographic records, the change in  $r$ ,  $\mathcal{A}r$  for a certain small time unit  $\mathcal{A}t$ , is measured. Now the equation for  $f(r)$  is

$$f(r) = -\frac{\gamma}{2} \overline{\frac{\mathcal{A}r}{\mathcal{A}t}} \Big|_r - \frac{m}{2} \overline{\frac{\mathcal{A}(\mathcal{A}r)}{\mathcal{A}t^2}} \Big|_r$$

( $\mathcal{A}(\mathcal{A}r)$  means the change of the change of  $r$ ).

We can now disregard the acceleration term, on account of its insignificant size. If no forces are acting between the particles we get:

$$\overline{\frac{\mathcal{A}r}{\mathcal{A}t}} \Big|_r = 0.$$

If forces are acting between the particles, we get the value of  $f(r)$  for the central distance  $r$ ; by following the phenomenon in the time, we get a complete picture of  $f(r)$ .

With the method here employed—averaging the shifts in position of numerous pairs of particles—we have eliminated the Brownian movements.

Finally, by calculation of

$$\int f(r) dr$$

and by the employment of previous formulæ, we are able to determine the action radius and compare the calculated value with values obtained by ordinary coagulation-kinetical experiments.

### Summary.

In suspensions of human red blood cells in the appertaining plasma a phenomenon of aggregation, "rouleaux formation" takes place. This phenomenon is the main cause of a decrease in the suspension stability of the blood, and manifests itself in sedimentation of the cells. The "sedimentation test" in which this sedimentation rate is determined has attained great practical and theoretical significance in medicine.

In preliminary experiments on the kinetics of rouleaux formation performed by the writer in order to investigate the mechanism of the sedimentation of the red blood cells was seen to take place in a relatively short time, in spite of the gigantic size of the cells (i. e., very small Brownian movements) and low concentration (number of particles per volume unit) in comparison with the particles of ordinary hydrophobic colloid solutions.

The rapid aggregation actually demonstrable, necessitates the assumption of attractive forces (between the corpuscles) which exert their effect far beyond the immediate vicinity of the corpuscles. In most hydrophobic colloid solutions, on the other hand, the coagulation is effected by short-range intercorpuscular forces.

Generally processes of coagulation are followed quantitatively by measuring the "rate" of coagulation, which merely expresses the total course of the process. But it seems reasonable to expect that a determination of the intercorpuscular forces—which actually constitute the main-spring of the mechanism of coagulation—may open up new roads for an investigation into the phenomena of aggregation, colloido-chemical as well as biological.

In the present work the writer has tried to give a theoretical basis for such methods, not described before.

Since the so-called "action radius" in SMOLUCHOWSKI'S mathematical coagulation theory indirectly appears to give an idea of the coagulation forces, a generalization of this theory suggested itself as the first problem to be investigated. While SMOLUCHOWSKI assumes that the Brownian movements alone are the cause of collisions between the particles, the attractive but otherwise perfectly arbitrary intercorpuseular forces introduced by the new theory imply, in addition, a convection.

As the solution of the corresponding diffusion problem SMOLUCHOWSKI'S formulæ for the numbers of particles recur with the mere modification that a new constant action radius appears. By this means it is possible to explain the good results that can be obtained with SMOLUCHOWSKI'S theory even though the rough assumption of an attraction sphere undoubtedly fails to give a correct description of the forces between the particles.

The intercorpuseular forces enter into the expression found for the action radius in the form of a force integral, so that only in a very special case (if the intercorpuseular forces are independent of the temperature) is it possible to calculate these forces from the (variation of the) action radius (with the temperature). On the other hand, it is practicable to calculate the action radius for a known function of force.

A direct method for the determination of the intercorpuseular forces could only be evolved for systems with forces acting beyond the immediate vicinity of the particles.

By a kinematographic recording of the movement of pairs of particles and measuring of the central line, the

function of force can be determined by applying the fundamental principles of mechanical physics. The influence of the Brownian movements is eliminated by studying numerous pairs of particles.

If the same suspension is used for ordinary coagulation-kinetical experiments, through which the action radius is determined, and for kinematography of pairs of particles for measuring the force function, it is possible to compare the experiments with the given theory, since then the calculated action radius should then agree with the observed.

The method here described is applicable to the study of various biological phenomena, among which may be mentioned

rouleaux formation,

specific hæmagglutination, on which the blood-grouping is based,

agglutination of red blood cells in isotonic saccharose solution etc.,

agglutination of various bacteria, especially

the Gruber-Durham-Widal reaction (agglutination of typhoid, paratyphoid, colon bacilli and others).

---

I wish here to express my sincere thanks to Mr. CHR. MØLLER, Ph. D. for checking my mathematico-physical considerations and for helpful suggestions concerning these.

Finsen Laboratory.

Finsen Institute and Radium Station.

Copenhagen.

---



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 3.

---

# NOTE ON DIVIDED DIFFERENCES

BY

J. F. STEFFENSEN



KØBENHAVN  
EJNAR MUNKSGAARD  
1939

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

1. The number of general theorems concerning divided differences is so small that any addition to the list may, perhaps, be welcome. The unexpectedly simple theorem which forms the object of this Note seems, as far as I have been able to ascertain, to be new; it may be regarded as a generalization of LEIBNIZ' formula for the  $r^{\text{th}}$  derivate of a product of two functions.

The notation will be that of the author's book "Interpolation". Thus, for instance,  $\varphi(x_0 x_1 \dots x_r)$  will be the  $r^{\text{th}}$  divided difference of  $\varphi(x)$ , formed with the arguments  $x_0, x_1, \dots, x_r$ . In order to save space we shall, as a rule, only write the first and the last of the arguments, where no confusion is likely to arise.

Let, then,

$$\varphi(x) = f(x) g(x); \quad (1)$$

we propose to prove, by induction, that

$$\varphi(x_0 \dots x_r) = \sum_{\nu=0}^r f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_r). \quad (2)$$

It is readily ascertained that the formula is true for  $r = 1$ , that is,

$$\varphi(x_0 x_1) = f(x_0) g(x_0 x_1) + f(x_0 x_1) g(x_1).$$

We proceed to show that, if the formula is true for one value of  $r$ , it also holds for the following value.

In order to prove this, we employ the identity

$$\varphi(x_0 \dots x_{r+1}) = \frac{\varphi(x_0 \dots x_r) - \varphi(x_1 \dots x_{r+1})}{x_0 - x_{r+1}}.$$

Applying this, we find, assuming (2) to be true for some particular value of  $r$ ,

$$\begin{aligned} & (x_0 - x_{r+1}) \varphi(x_0 \dots x_{r+1}) = \\ = & \sum_{\nu=0}^r f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_r) - \sum_{\nu=0}^r f(x_1 \dots x_{\nu+1}) g(x_{\nu+1} \dots x_{r+1}). \end{aligned}$$

Inserting, in this,

$$f(x_1 \dots x_{\nu+1}) = f(x_0 \dots x_\nu) - (x_0 - x_{\nu+1}) f(x_0 \dots x_{\nu+1}),$$

we find

$$\begin{aligned} & (x_0 - x_{r+1}) \varphi(x_0 \dots x_{r+1}) = \\ = & \sum_{\nu=0}^r f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_r) - \sum_{\nu=0}^r f(x_0 \dots x_\nu) g(x_{\nu+1} \dots x_{r+1}) \\ & + \sum_{\nu=0}^r (x_0 - x_{\nu+1}) f(x_0 \dots x_{\nu+1}) g(x_{\nu+1} \dots x_{r+1}). \end{aligned}$$

In the second sum on the right we introduce

$$g(x_{\nu+1} \dots x_{r+1}) = g(x_\nu \dots x_r) - (x_\nu - x_{r+1}) g(x_\nu \dots x_{r+1}),$$

and in the third sum we write  $\nu-1$  instead of  $\nu$ . Thus, we obtain

$$\begin{aligned} & (x_0 - x_{r+1}) \varphi(x_0 \dots x_{r+1}) = \\ = & \sum_{\nu=0}^r f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_r) - \sum_{\nu=0}^r f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_r) \\ & + \sum_{\nu=0}^r (x_\nu - x_{r+1}) f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_{r+1}) \\ & + \sum_{\nu=1}^{r+1} (x_0 - x_\nu) f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_{r+1}) \end{aligned}$$

which reduces to

$$(x_0 - x_{r+1}) \sum_{\nu=0}^{r+1} f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_{r+1}),$$

so that

$$\varphi(x_0 \dots x_{r+1}) = \sum_{\nu=0}^{r+1} f(x_0 \dots x_\nu) g(x_\nu \dots x_{r+1}).$$

But this is (2) with  $r+1$  instead of  $r$ , so that (2) is true for all values of  $r$ .

2. Formula (2) contains several well-known formulas as particular cases. Thus, if we make all the arguments  $x_\nu$  tend to the same point  $x$ , we obtain, if the derivatives exist,

$$\frac{\varphi^{(r)}(x)}{r!} = \sum_{\nu=0}^r \frac{f^{(\nu)}(x)}{\nu!} \frac{g^{(r-\nu)}(x)}{(r-\nu)!}$$

which may also be written

$$D^r f(x) g(x) = \sum_{\nu=0}^r \binom{r}{\nu} D^\nu f(x) \cdot D^{r-\nu} g(x). \quad (3)$$

This is the theorem of LEIBNIZ referred to above.

Putting next, in succession,  $x_\nu = x + \nu$ ,  $x_\nu = x - \nu$  and  $x_\nu = x - \frac{r}{2} + \nu$  and making use of the relations

$$\begin{aligned} f(x, x+1, \dots, x+n) &= \frac{\Delta^n f(x)}{n!}, \\ f(x, x-1, \dots, x-n) &= \frac{\nabla^n f(x)}{n!}, \\ f\left(x - \frac{n}{2}, x - \frac{n}{2} + 1, \dots, x + \frac{n}{2}\right) &= \frac{\delta^n f(x)}{n!}, \end{aligned}$$

we obtain, in analogy with (3), the three well-known relations

$$\Delta^r f(x) g(x) = \sum_{\nu=0}^r \binom{r}{\nu} \Delta^\nu f(x) \cdot \Delta^{r-\nu} g(x + \nu), \quad (4)$$

$$\nabla^r f(x) g(x) = \sum_{\nu=0}^r \binom{r}{\nu} \nabla^\nu f(x) \cdot \nabla^{r-\nu} g(x - \nu), \quad (5)$$

$$\delta^r f(x) g(x) = \sum_{\nu=0}^r \binom{r}{\nu} \delta^\nu f\left(x - \frac{r-\nu}{2}\right) \cdot \delta^{r-\nu} g\left(x + \frac{\nu}{2}\right). \quad (6)$$

3. We now put

$$f(x) = F(t) - F(x), \quad g(x) = \frac{1}{t-x}, \quad (7)$$

so that

$$g(x_\nu \dots x_r) = \frac{1}{(t-x_\nu) \dots (t-x_r)}$$

and

$$\varphi(x) = \frac{F(t) - F(x)}{t-x}. \quad (8)$$

Inserting in (2), we obtain, keeping the first term on the right apart,

$$\varphi(x_0 \dots x_r) = \frac{F(t) - F(x_0)}{(t-x_0) \dots (t-x_r)} - \sum_{\nu=1}^r \frac{F(x_0 \dots x_\nu)}{(t-x_\nu) \dots (t-x_r)}$$

or, solving for  $F(t)$ ,

$$F(t) = \sum_{\nu=0}^r (t-x_0) \dots (t-x_{\nu-1}) F(x_0 \dots x_\nu) + R, \quad (9)$$

$$R = (t-x_0) \dots (t-x_r) \varphi(x_0 \dots x_r), \quad (10)$$

where the factorial  $(t-x_0) \dots (t-x_{\nu-1})$  for  $\nu = 0$  is interpreted as 1.

This is NEWTON'S interpolation formula with divided differences and a remainder term differing slightly from the usual form. The latter is obtained by observing that, if we put

$$\theta_p f(x_0) = f(x_0 x_p), \quad \theta f(x_0) = f(x_0 t), \quad (11)$$

$\theta_p$  and  $\theta$  being symbols acting on  $x_0$  alone, then, since  $\varphi(x_0) = \theta F(x_0)$ ,

$$\varphi(x_0 \dots x_r) = \theta_r \theta_{r-1} \dots \theta_1 \varphi(x_0) = \theta_r \theta_{r-1} \dots \theta_1 \theta F(x_0),$$

or

$$\varphi(x_0 \dots x_r) = F(tx_0 \dots x_r), \quad (12)$$

so that

$$R = (t-x_0) \dots (t-x_r) F(tx_0 \dots x_r). \quad (13)$$

But from (10) we obtain in particular cases forms of the remainder which are worth noting. Thus, for instance, if all the arguments tend to the same point  $x$ , we find TAYLOR'S formula

$$F(t) = \sum_{\nu=0}^r \frac{(t-x)^\nu}{\nu!} F^{(\nu)}(x) + R \quad (14)$$

with the remainder

$$R = \frac{(t-x)^{r+1}}{r!} D^r \frac{F(t) - F(x)}{t-x}, \quad (15)$$

the operator  $D$  acting on  $x$ .

Further, putting  $x_\nu = x + \nu$ , (9) and (10) yield

$$F(t) = \sum_{\nu=0}^r \frac{(t-x)^{(\nu)}}{\nu!} \Delta^\nu F(x) + R, \quad (16)$$

$$R = \frac{(t-x)^{(r+1)}}{r!} \Delta^r \frac{F(t) - F(x)}{t-x}, \quad (17)$$

where  $\Delta$  acts on  $x$ . This is the interpolation formula with descending differences and a remainder term which has already been given by BOOLE<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Finite Differences, 3rd ed., p. 146.

Finally, putting  $x_\nu = x - \nu$ , we find the interpolation formula with ascending differences

$$F(t) = \sum_{\nu=0}^r \frac{(t-x)^{(-\nu)}}{\nu!} \nabla^\nu F(x) + R, \quad (18)$$

$$R = \frac{(t-x)^{(-r-1)}}{r!} \nabla^r \frac{F(t) - F(x)}{t-x}, \quad (19)$$

$\nabla$  acting on  $x$ .

It is evidently easy to transform the preceding remainder terms to the usual forms.

4. It is easy to extend the formula (2) to a product of any number of functions. Thus, if

$$f(x) = f_1(x) f_2(x), \quad g(x) = f_3(x),$$

we have

$$f(x_0 \dots x_\nu) = \sum_{\mu=0}^{\nu} f_1(x_0 \dots x_\mu) f_2(x_\mu \dots x_\nu),$$

and

$$\varphi(x) = f_1(x) f_2(x) f_3(x)$$

$$\varphi(x_0 \dots x_r) =$$

$$= \sum_{\nu=0}^r \sum_{\mu=0}^{\nu} f_1(x_0 \dots x_\mu) f_2(x_\mu \dots x_\nu) f_3(x_\nu \dots x_r).$$

Generally, if

$$\varphi(x) = f_1(x) f_2(x) \dots f_n(x), \quad (20)$$

we may write

$$\begin{aligned} & \varphi(x_0 \dots x_r) = \\ & = \sum f_1(x_0 \dots x_\alpha) f_2(x_\alpha \dots x_\beta) f_3(x_\beta \dots x_\gamma) \dots f_n(x_\rho \dots x_r), \end{aligned} \quad (21)$$

the summation extending to all values of  $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \rho$  for which

$$0 \leq \alpha \leq \beta \leq \gamma \leq \dots \leq \rho \leq r. \quad (22)$$

Thus, for instance, if  $n = 3$  we may at once write down

$$\begin{aligned} \varphi(x_0 x_1 x_2) &= f_1(x_0) f_2(x_0) f_3(x_0 x_1 x_2) \\ &\quad + f_1(x_0) f_2(x_0 x_1) f_3(x_1 x_2) \\ &\quad + f_1(x_0) f_2(x_0 x_1 x_2) f_3(x_2) \\ &\quad + f_1(x_0 x_1) f_2(x_1) f_3(x_1 x_2) \\ &\quad + f_1(x_0 x_1) f_2(x_1 x_2) f_3(x_2) \\ &\quad + f_1(x_0 x_1 x_2) f_2(x_2) f_3(x_2). \end{aligned}$$

If, in (21), we let all the arguments tend to the same point  $x$ , we get

$$\frac{\varphi^{(r)}(x)}{r!} = \sum \frac{f_1^{(\alpha)}(x)}{\alpha!} \frac{f_2^{(\beta-\alpha)}(x)}{(\beta-\alpha)!} \dots \frac{f_n^{(r-\varrho)}(x)}{(r-\varrho)!}$$

and from this, putting  $\alpha = \nu_1$ ,  $\beta - \alpha = \nu_2, \dots, r - \varrho = \nu_n$ ,

$$\varphi^{(r)}(x) = \sum \frac{r!}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_n!} f_1^{(\nu_1)}(x) f_2^{(\nu_2)}(x) \dots f_n^{(\nu_n)}(x), \quad (23)$$

the summation extending to all values of  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$  for which

$$\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n = r. \quad (24)$$

This is the theorem of Leibniz for a product of  $n$  functions. It may be written symbolically in the form

$$\varphi^{(r)} = (f_1 + f_2 + \dots + f_n)^r \quad (25)$$

with the convention that, after expanding,  $f^\nu$  should be replaced by  $f^{(\nu)}$ . It should be noted that the zero powers of  $f$  cannot be omitted, since  $f^{(0)}$  does not mean 1 but  $f$ .

If, in (21), we choose  $x_\nu = x + \nu$ , we find

$$\frac{\Delta^r \varphi(x)}{r!} = \sum \frac{\Delta^\alpha f_1(x)}{\alpha!} \frac{\Delta^{\beta-\alpha} f_2(x+\alpha)}{(\beta-\alpha)!} \dots \frac{\Delta^{r-\varrho} f_n(x+\varrho)}{(r-\varrho)!}$$

or, in the notation (24),

$$\left. \begin{aligned} \Delta^r \varphi(x) &= \sum \frac{r!}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_n!} \times \\ \Delta^{\nu_1} f_1(x) \Delta^{\nu_2} f_2(x + \nu_1) \dots \Delta^{\nu_n} f_n(x + \nu_1 + \dots + \nu_{n-1}). \end{aligned} \right\} (26)$$

Similarly, putting  $x_\nu = x - \nu$ , we obtain

$$\left. \begin{aligned} \nabla^r \varphi(x) &= \sum \frac{r!}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_n!} \times \\ \nabla^{\nu_1} f_1(x) \nabla^{\nu_2} f_2(x - \nu_1) \dots \nabla^{\nu_n} f_n(x - \nu_1 - \dots - \nu_{n-1}), \end{aligned} \right\} (27)$$

and finally, making  $x_\nu = x - \frac{r}{2} + \nu$ ,

$$\left. \begin{aligned} \delta^r \varphi(x) &= \sum \frac{r!}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_n!} \times \\ \delta^{\nu_1} f_1\left(x - \frac{r - \nu_1}{2}\right) \delta^{\nu_2} f_2\left(x + \nu_1 - \frac{r - \nu_2}{2}\right) \dots \\ \dots \delta^{\nu_n} f_n\left(x + \nu_1 + \dots + \nu_{n-1} - \frac{r - \nu_n}{2}\right). \end{aligned} \right\} (28)$$

It is easy to put also (26), (27) and (28) into symbolic forms; but as these are more complicated than (25) and, therefore, not so useful, they seem hardly worth recording.

5. As an application of (21) we put

$$f_\nu(x) = \frac{1}{t-x}, \quad \varphi(x) = \frac{1}{(t-x)^n}, \quad (29)$$

and obtain without difficulty

$$\left. \begin{aligned} \varphi(x_0 \dots x_r) &= \\ = \frac{1}{(t-x_0) \dots (t-x_r)} \sum \frac{1}{(t-x_\alpha)(t-x_\beta) \dots (t-x_\rho)} \end{aligned} \right\} (30)$$

the summation extending to the values of  $\alpha, \beta, \dots, \rho$  satisfying (22).

But since the degree of the product

$$(t-x_\alpha)(t-x_\beta)\dots(t-x_\rho)$$

is the same as the number of the quantities  $\alpha, \beta, \dots, \rho$  which is  $n-1$ , (30) may also be written

$$\left. \begin{aligned} & \varphi(x_0 \dots x_r) = \\ & = \frac{1}{(t-x_0)\dots(t-x_r)} \sum \frac{1}{(t-x_0)^{\mu_0} \dots (t-x_r)^{\mu_r}}, \end{aligned} \right\} (31)$$

the summation extending to all values of  $\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_r$  for which

$$\mu_0 + \mu_1 + \dots + \mu_r = n-1. \quad (32)$$

Instead of (31) and (32) we may evidently write

$$\varphi(x_0 \dots x_r) = \sum \frac{1}{(t-x_0)^{\lambda_0} \dots (t-x_r)^{\lambda_r}} \quad (33)$$

where

$$\lambda_0 + \lambda_1 + \dots + \lambda_r = n+r, \quad \lambda_\nu \geq 1. \quad (34)$$

It thus appears that  $\varphi(x_0 \dots x_r)$  is the coefficient of  $z^{n+r}$  in the development of

$$\left. \frac{\frac{z}{t-x_0} \cdot \frac{z}{t-x_1} \dots \frac{z}{t-x_r}}{\left(1-\frac{z}{t-x_0}\right)\left(1-\frac{z}{t-x_1}\right)\dots\left(1-\frac{z}{t-x_r}\right)} \right\} (35)$$

or the coefficient of  $z^{n-1}$  in the development of

$$\frac{1}{(t-x_0-z)(t-x_1-z)\dots(t-x_r-z)}. \quad (36)$$

The number of terms in (33) is obtained by putting  $t = 1, x_\nu = 0$  for all  $\nu$ , and is therefore, according to (36), the coefficient of  $z^{n-1}$  in the development of  $(1-z)^{-r-1}$ , that is,  $\binom{r+n-1}{n-1}$ .

6. Lastly, we consider the case

$$f_{\nu}(x) = \frac{1}{t_{\nu} - x}, \quad \varphi(x) = \frac{1}{(t_1 - x) \dots (t_n - x)}, \quad (37)$$

assuming all  $t_{\nu}$  different. Here, an abbreviation of the notation becomes necessary, and we shall write

$$t^{\alpha\beta} = (t - x_{\alpha})(t - x_{\alpha+1}) \dots (t - x_{\beta}). \quad (38)$$

We obtain, then, from (21)

$$\varphi(x_0 \dots x_r) = \sum \frac{1}{t_1^{0\alpha} t_2^{\alpha\beta} \dots t_n^{0r}}, \quad (39)$$

the summation extending as before to (22).

But we have also, for instance by LAGRANGE'S interpolation formula,

$$\varphi(x) = \frac{1}{(t_1 - x) \dots (t_n - x)} = \sum_{\nu=1}^n \frac{1}{K_{\nu}(t_{\nu} - x)} \quad (40)$$

where

$$K_{\nu} = (t_1 - t_{\nu})(t_2 - t_{\nu}) \dots (t_{\nu-1} - t_{\nu}) \cdot (t_{\nu+1} - t_{\nu}) \dots (t_n - t_{\nu}), \quad (41)$$

so that

$$\varphi(x_0 \dots x_r) = \sum_{\nu=1}^n \frac{1}{K_{\nu} t_{\nu}^{0r}}. \quad (42)$$

We therefore obtain, by comparison of (42) and (39), the identity

$$\sum \frac{1}{t_1^{0\alpha} t_2^{\alpha\beta} \dots t_n^{0r}} = \sum_{\nu=1}^n \frac{1}{K_{\nu} t_{\nu}^{0r}}. \quad (43)$$

In the particular case where  $n = 2$  this becomes

$$\sum_{\nu=0}^r \frac{1}{t_1^{0\nu} t_2^{\nu r}} = \frac{1}{t_2 - t_1} \left( \frac{1}{t_1^{0r}} - \frac{1}{t_2^{0r}} \right). \quad (44)$$

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 4.

---

FOURIER EXPANSIONS FOR  
PERIODIC ORBITS AROUND THE  
TRIANGULAR LIBRATION POINTS

BY

PEDER PEDERSEN



KØBENHAVN  
EJNAR MUNKSGAARD

1939

Printed in Denmark  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S

In two papers published in the Monthly Notices of the Royal Astronomical Society I have treated the Fourier expansions for the infinitesimal periodic orbits around the triangular libration points in the restricted problem of three bodies. In the first paper<sup>1</sup> I considered the special case that the mass product deviates only slightly from the critical value  $\frac{1}{27}$ , while the general case was treated in the second paper<sup>2</sup>. In the series expansions of the differential equations of motion terms of the third order were retained, so that the coefficients in the Fourier series of the co-ordinates could be determined with third order accuracy.

It followed from the investigation that the Fourier series for the short-period orbits could always be determined, whereas for certain critical values of the mass product the Fourier series for the long-period orbits could not be found.

When the value of the mass product is close to  $\frac{1}{27}$ , however, a difficulty of a special nature arises, namely, that the Fourier series exist, but are of a form that differs from the normal. In my first paper the investigation of these series was not carried completely through. As it seemed to be a matter of considerable interest to clear up the problems of the periodic orbits near the triangular libration points for values of the mass product close to  $\frac{1}{27}$ ,

<sup>1</sup> M. N., 94, 167—185, 1933. Publ. fra Københavns Obs. Nr. 91.

<sup>2</sup> M. N., 95, 482—495, 1935. Publ. fra Københavns Obs. Nr. 101.

I have carried out the complete calculation of the Fourier series up to terms of the third order, using my first paper as a basis.

In what follows all references are to my first paper in the Monthly Notices.

The co-ordinates  $\xi$  and  $\eta$  of the infinitesimal mass are to be represented by the Fourier series

$$\left. \begin{aligned} \xi &= a_0 + a_1 \cos \omega t + a_{-1} \sin \omega t \\ &\quad + a_2 \cos 2 \omega t + a_{-2} \sin 2 \omega t \\ &\quad + a_3 \cos 3 \omega t + a_{-3} \sin 3 \omega t, \\ \eta &= b_0 + b_1 \cos \omega t + b_{-1} \sin \omega t \\ &\quad + b_2 \cos 2 \omega t + b_{-2} \sin 2 \omega t \\ &\quad + b_3 \cos 3 \omega t + b_{-3} \sin 3 \omega t, \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (1) \\ \text{[M. N. (14)]} \end{array}$$

where the constants of integration are so chosen that

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \varepsilon, & b_1 &= 0. \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (2) \\ \text{[M. N. (29, 30)]} \end{array}$$

The other coefficients in the series are then functions of  $\varepsilon$ .

When terms up to the 3. order in the series expansions are retained, the equation that determines  $\omega$  takes the form

$$\left( \omega^2 - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{27}{4} \delta - \frac{295}{864} \varepsilon^2 = 0, \quad \begin{array}{l} (3) \\ \text{[M. N. (63)]} \end{array}$$

where  $\delta$  denotes the deviation of the mass product from  $\frac{1}{27}$ , thus

$$\mu(1-\mu) = \frac{1}{27} + \delta. \quad \begin{array}{l} (4) \\ \text{[M. N. (45)]} \end{array}$$

Assuming  $\varepsilon$  to be a small quantity of the 1. order, we find that  $\omega^2 - \frac{1}{2}$  is also of the 1. order, while  $\delta$  is a small quantity of the 2. order.

In the general case where  $\delta$  is finite,  $\omega$  can be determined by an equation corresponding to (3) with 2. order accuracy. The coefficients in the Fourier expansions can then be found with 3. order accuracy. In the special case here considered, however,  $\delta$  is assumed to be a small quantity of the 2. order. It is seen that in this case  $\omega$  is determined by equation (3) with 1. order accuracy only. In consequence the Fourier coefficients, with the exception of the coefficients of the 3. order  $a_3$ ,  $a_{-3}$ ,  $b_3$  and  $b_{-3}$ , can only be found up to terms of the 2. order.

In order to determine the coefficients up to terms of the 3. order even in the special case, it is necessary to retain, in the original series expansions, terms up to the 4. order. A detailed investigation now shows that the coefficient scheme previously used [M.N., 172] suffices even in the case that terms up to the 4. order have to be retained. It is necessary, however, to recalculate the quantities in the coefficient scheme.

---

Let  $\omega_0$  denote the value of  $\omega$  that satisfies equation (3). For the sake of brevity we introduce

$$\omega_0^2 - \frac{1}{2} = \zeta_0, \quad (5)$$

so that equation (3) now becomes

$$\zeta_0^2 + \frac{27}{4} \delta - \frac{295}{864} \varepsilon^2 = 0. \quad (6)$$

In this equation  $\varepsilon$  and  $\zeta_0$  are of the 1. order, while  $\delta$  is of the 2. order.

We shall now express the coefficients in the Fourier series as functions of  $\varepsilon$  and  $\zeta_0$ . From equation (5) we get

$$\omega_0 = \frac{1}{2} \sqrt{2} (1 + \zeta_0). \quad (7)$$

We now see that  $\omega$ , as was already mentioned, is for the present determined up to terms of the 1. order only. Introducing  $\omega_0$  instead of  $\omega$  in the equations [M.N.(35)], leaving out terms of the 3. order for the present, we get

$$\left. \begin{aligned} a_{-1} &= \frac{3}{8} \sqrt{6} k \varepsilon (1 - \zeta_0), \\ b_{-1} &= -\frac{5}{8} \sqrt{2} \varepsilon \left(1 - \frac{1}{5} \zeta_0\right). \end{aligned} \right\} \left(k = \sqrt{\frac{23}{27}}\right) \quad (8)$$

The values of  $a_{-1}$  and  $b_{-1}$  are now determined up to terms of the 2. order. With these values it is now possible to recompute the quantities in the coefficient scheme to the accuracy required.

In the determination of  $a_0$  and  $b_0$  we use the first column of the coefficient scheme. Inserting the values of  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_{-1}$  and  $b_{-1}$  we get the values given in the scheme.

$\xi^2$	$\frac{55}{64} \varepsilon^2 - \frac{23}{32} \zeta_0 \varepsilon^2$	(9)
$\xi\eta$	$-\frac{15}{64} \sqrt{3} k \varepsilon^2 + \frac{9}{32} \sqrt{3} k \zeta_0 \varepsilon^2$	
$\eta^2$	$\frac{25}{64} \varepsilon^2 - \frac{5}{32} \zeta_0 \varepsilon^2$	

With  $\zeta_0 = 0$  the scheme reduces to the scheme [M.N. (53)]. For the determination of  $a_0$  and  $b_0$  we have the following two equations:—

$$\left. \begin{aligned} \frac{3}{4} a_0 + \frac{3}{4} \sqrt{3} k b_0 &= -\frac{75}{128} k \epsilon^2 + \frac{15}{16} k \zeta_0 \epsilon^2, \\ \frac{3}{4} \sqrt{3} k a_0 + \frac{9}{4} b_0 &= -\frac{85}{192} \sqrt{3} \epsilon^2 + \frac{49}{64} \sqrt{3} \zeta_0 \epsilon^2. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

These equations have the roots

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= -\frac{165}{128} k \epsilon^2 + \frac{99}{64} k \zeta_0 \epsilon^2, \\ b_0 &= \frac{65}{384} \sqrt{3} \epsilon^2 - \frac{19}{192} \sqrt{3} \zeta_0 \epsilon^2. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Now the quantities in the fourth and fifth column of the coefficient scheme are determined. We thus get:—

	cos 2 $\omega t$	sin 2 $\omega t$	
$\xi_2^2$	$\frac{9}{64} \epsilon^2 + \frac{23}{32} \zeta_0 \epsilon^2$	$\frac{3}{8} \sqrt{6} k \epsilon^2 - \frac{3}{8} \sqrt{6} k \zeta_0 \epsilon^2$	(12)
$\xi_1^2$	$\frac{15}{64} \sqrt{3} k \epsilon^2 - \frac{9}{32} \sqrt{3} k \zeta_0 \epsilon^2$	$-\frac{5}{16} \sqrt{2} \epsilon^2 + \frac{1}{16} \sqrt{2} \zeta_0 \epsilon^2$	
$\eta^2$	$-\frac{25}{64} \epsilon^2 + \frac{5}{32} \zeta_0 \epsilon^2$	0	

With  $\zeta_0 = 0$  the scheme reduces to the scheme [M.N. (56)]. For the determination of  $a_2$ ,  $a_{-2}$ ,  $b_2$  and  $b_{-2}$  we have the equations

$$\left. \begin{aligned}
 \left(4\omega^2 + \frac{3}{4}\right)a_2 + \frac{3}{4}\sqrt{3}kb_2 &+ 4\omega b_{-2} = \\
 &= -\frac{93}{128}k\varepsilon^2 - \frac{15}{16}k\zeta_0\varepsilon^2, \\
 \frac{3}{4}\sqrt{3}ka_2 + \left(4\omega^2 + \frac{9}{4}\right)b_2 &- 4\omega a_{-2} = \\
 &= \frac{121}{192}\sqrt{3}\varepsilon^2 - \frac{49}{64}\sqrt{3}\zeta_0\varepsilon^2, \\
 -4\omega b_2 + \left(4\omega^2 + \frac{3}{4}\right)a_{-2} + \frac{3}{4}\sqrt{3}kb_{-2} &= \\
 &= -\frac{103}{192}\sqrt{6}\varepsilon^2 + \frac{85}{192}\sqrt{6}\zeta_0\varepsilon^2, \\
 4\omega a_2 &+ \frac{3}{4}\sqrt{3}ka_{-2} + \left(4\omega^2 + \frac{9}{4}\right)b_{-2} = \\
 &= -\frac{69}{64}\sqrt{2}k\varepsilon^2 + \frac{3}{64}\sqrt{2}k\zeta_0\varepsilon^2.
 \end{aligned} \right\} (13)$$

The roots are

$$\left. \begin{aligned}
 a_2 &= -\frac{11}{128}k\varepsilon^2 - \frac{1}{192}k\zeta_0\varepsilon^2, \\
 b_2 &= \frac{79}{3456}\sqrt{3}\varepsilon^2 + \frac{841}{5184}\sqrt{3}\zeta_0\varepsilon^2, \\
 a_{-2} &= -\frac{127}{864}\sqrt{6}\varepsilon^2 + \frac{1381}{2592}\sqrt{6}\zeta_0\varepsilon^2, \\
 b_{-2} &= -\frac{13}{96}\sqrt{2}k\varepsilon^2 - \frac{29}{288}\sqrt{2}k\zeta_0\varepsilon^2.
 \end{aligned} \right\} (14)$$

With the values of  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $a_2$ ,  $a_{-2}$ ,  $b_2$  and  $b_{-2}$  thus found it is possible to calculate the quantities in the second and third column of the coefficient scheme up to terms of the 4. order. The values given below result:—

	$\cos \omega t$	$\sin \omega t$
$\xi^2$	$-\frac{575}{192} k \epsilon^3 + \frac{665}{144} k \zeta_0 \epsilon^3$	$-\frac{26075}{27648} \sqrt{6} \epsilon^3 + \frac{192335}{82944} \sqrt{6} \zeta_0 \epsilon^3$
$\xi \eta$	$\frac{1585}{6912} \sqrt{3} \epsilon^3 - \frac{3713}{10368} \sqrt{3} \zeta_0 \epsilon^3$	$\frac{455}{512} \sqrt{2} k \epsilon^3 - \frac{199}{128} \sqrt{2} k \zeta_0 \epsilon^3$
$\eta^2$	$\frac{65}{384} k \epsilon^3 + \frac{53}{576} k \zeta_0 \epsilon^3$	$-\frac{5455}{27648} \sqrt{6} \epsilon^3 + \frac{21943}{82944} \sqrt{6} \zeta_0 \epsilon^3$
$\eta^3$	$\frac{165}{128} \epsilon^3 - \frac{69}{64} \zeta_0 \epsilon^3$	$\frac{495}{1024} \sqrt{6} k \epsilon^3 - \frac{909}{1024} \sqrt{6} k \zeta_0 \epsilon^3$
$\xi^2 \eta$	$-\frac{15}{64} \sqrt{3} k \epsilon^3 + \frac{9}{32} \sqrt{3} k \zeta_0 \epsilon^3$	$-\frac{505}{1024} \sqrt{2} \epsilon^3 + \frac{791}{1024} \sqrt{2} \zeta_0 \epsilon^3$
$\xi \eta^2$	$\frac{25}{128} \epsilon^3 - \frac{5}{64} \zeta_0 \epsilon^3$	$\frac{225}{1024} \sqrt{6} k \epsilon^3 - \frac{315}{1024} \sqrt{6} k \zeta_0 \epsilon^3$
$\eta^3$	0	$-\frac{375}{1024} \sqrt{2} \epsilon^3 + \frac{225}{1024} \sqrt{2} \zeta_0 \epsilon^3$

(15)

With  $\zeta_0 = 0$  the scheme reduces to the scheme [M.N. (59)]. Introducing the values given in the scheme in the differential equations we find

$$\left. \begin{aligned}
 q_1 &= \frac{44785}{13824} \epsilon^2 - \frac{48379}{10368} \zeta_0 \epsilon^2, \\
 q_2 &= \frac{7205}{4608} \sqrt{3} k \epsilon^2 - \frac{3721}{1728} \sqrt{3} k \zeta_0 \epsilon^2, \\
 q_3 &= \frac{365}{1536} \sqrt{6} k \epsilon^2 - \frac{6559}{4608} \sqrt{6} k \zeta_0 \epsilon^2, \\
 q_4 &= \frac{12835}{4608} \sqrt{2} \epsilon^2 - \frac{23767}{4608} \sqrt{2} \zeta_0 \epsilon^2.
 \end{aligned} \right\} (16)$$

$q_1, q_2, q_3$  and  $q_4$  must satisfy the two following conditions:—

$$\left. \begin{aligned} \left(\omega^2 + \frac{3}{4}\right)q_2 + 2\omega q_3 - \frac{3}{4}\sqrt{3}kq_1 &= 0, \\ \left(\omega^2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{27}{4}\delta - \left(\omega^2 + \frac{9}{4}\right)q_1 + \frac{3}{4}\sqrt{3}kq_2 + 2\omega q_4 &= 0. \end{aligned} \right\} (17)$$

Introducing the values from (16) in the first equation of condition we find that it is identically satisfied, thus obtaining a useful check on our calculations. The second equation of condition, which determines  $\omega$ , now takes the form

$$\left(\omega^2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{27}{4}\delta - \frac{295}{864}\varepsilon^2 + \frac{1867}{2592}\zeta_0\varepsilon^2 = 0. \quad (18)$$

If for the sake of brevity we put

$$\omega^2 - \frac{1}{2} = \zeta, \quad (19)$$

we get upon subtraction of equation (6) from equation (18)

$$\zeta^2 - \zeta_0^2 + \frac{1867}{2592}\zeta_0\varepsilon^2 = 0. \quad (20)$$

When  $\zeta_0$  differs from zero, this gives

$$\zeta = \zeta_0 - \frac{1867}{5184}\varepsilon^2. \quad (21)$$

From (19) and (21) we then find

$$\omega^2 = \frac{1}{2} + \zeta_0 - \frac{1867}{5184}\varepsilon^2. \quad (22)$$

We have now determined  $\omega$  up to terms of the 2. order. This enables us to find the coefficients  $a_{-1}$  and  $b_{-1}$  from the two equations [M.N.(35)]. The calculation leads to the following expressions:—

$$\left. \begin{aligned} a_{-1} &= \left[ \frac{3}{8} - \frac{3}{8} \zeta_0 - \frac{12571}{27648} \varepsilon^2 \right] \sqrt{6} k \varepsilon, \\ b_{-1} &= \left[ -\frac{5}{8} + \frac{1}{8} \zeta_0 + \frac{118231}{82944} \varepsilon^2 \right] \sqrt{2} \varepsilon. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

The 3. order coefficients  $a_3$ ,  $a_{-3}$ ,  $b_3$  and  $b_{-3}$  are given by the expressions [M.N.(79)]:—

$$\left. \begin{aligned} a_3 &= \frac{7595}{55296} \varepsilon^3, & a_{-3} &= \frac{1405}{36864} \sqrt{6} k \varepsilon^3, \\ b_3 &= -\frac{1037}{18432} \sqrt{3} k \varepsilon^3, & b_{-3} &= \frac{10951}{110592} \sqrt{2} \varepsilon^3. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

We have thus found the following series expressions for the co-ordinates of the infinitesimal periodic orbits around the libration point  $L_4$ , for values of the mass product close to the critical value  $\frac{1}{27}$ :—

$$\xi = \left[ -\frac{165}{128} + \frac{99}{64} \zeta_0 \right] k \varepsilon^2 + \varepsilon \cos \omega t + \left[ \frac{3}{8} - \frac{3}{8} \zeta_0 - \frac{12571}{27648} \varepsilon^2 \right] \sqrt{6} k \varepsilon \sin \omega t + \left[ -\frac{11}{128} - \frac{1}{192} \zeta_0 \right] k \varepsilon^2 \cos 2 \omega t + \left[ -\frac{127}{864} + \frac{1381}{2592} \zeta_0 \right] \sqrt{6} \varepsilon^2 \sin 2 \omega t + \frac{7595}{55296} \varepsilon^3 \cos 3 \omega t + \frac{1405}{36864} \sqrt{6} k \varepsilon^3 \sin 3 \omega t, \quad (25)$$

$$\eta = \left[ \frac{65}{384} - \frac{19}{192} \zeta_0 \right] \sqrt{3} \varepsilon^2 + \left[ -\frac{5}{8} + \frac{1}{8} \zeta_0 + \frac{118231}{82944} \varepsilon^2 \right] \sqrt{2} \varepsilon \sin \omega t + \left[ \frac{79}{3456} + \frac{841}{5184} \zeta_0 \right] \sqrt{3} \varepsilon^2 \cos 2 \omega t + \left[ -\frac{13}{96} - \frac{29}{288} \zeta_0 \right] \sqrt{2} k \varepsilon^2 \sin 2 \omega t - \frac{1037}{18432} \sqrt{3} k \varepsilon^3 \cos 3 \omega t + \frac{10951}{110592} \sqrt{2} \varepsilon^3 \sin 3 \omega t.$$

Here  $k$ ,  $\zeta_0$  and  $\omega$  are determined by the equations

$$k = \sqrt{\frac{23}{27}}, \quad (26)$$

$$\zeta_0^2 + \frac{27}{4} \delta - \frac{295}{864} \varepsilon^2 = 0, \quad (27)$$

$$\omega^2 = \frac{1}{2} + \zeta_0 - \frac{1867}{5184} \varepsilon^2. \quad (28)$$

$\varepsilon$  is the orbital constant, while  $\delta$  is the excess of the mass product above the critical value.

In deriving  $\zeta_0$  from equation (27) we generally get two values, which are numerically equal and of opposite sign. It appears from equation (28) that the positive value of  $\zeta_0$  corresponds to short-period orbits, and the negative value to long-period orbits.

We can find the expression for the Jacobian constant from [M.N.(13)], inserting the values of  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\xi'$  and  $\eta'$  for  $\omega t = 0$ . The calculation gives

$$C = 2 - \frac{5}{8} \zeta_0 \varepsilon^2 + \frac{2455}{41472} \varepsilon^4. \quad (29)$$

As a check the same calculation was made for  $\omega t = \frac{\pi}{2}$ . This leads to the same expression for  $C$ , as it should.

The two equations (27) and (28) determine  $\omega^2 - \frac{1}{2}$ , or  $\zeta$ , as a function of  $\delta$  and  $\varepsilon$ . A detailed investigation of this function now clears up completely the hitherto unsolved problems concerning the short-period and long-period orbital classes, for values of the mass product close to, or equal to, the critical value  $\frac{1}{27}$ .

The investigation is separated into three parts:—

1°.  $\delta < 0$ .

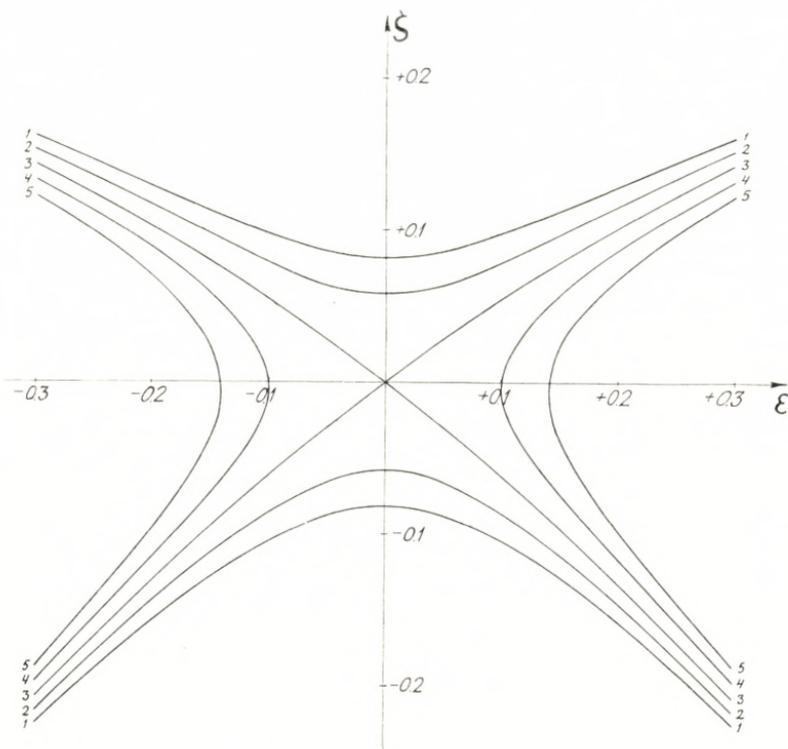
From equation (27) we find

$$\zeta_0 = \pm \sqrt{\frac{295}{864} \varepsilon^2 - \frac{27}{4} \delta}, \quad (30)$$

and then from equation (28)

$$\zeta = \pm \sqrt{\frac{295}{864} \varepsilon^2 - \frac{27}{4} \delta} - \frac{1867}{5184} \varepsilon^2. \quad (31)$$

To any given value of  $\varepsilon$  there correspond two different values of  $\zeta$ . The upper sign corresponds to short-period orbits, and the lower sign to long-period orbits. The Fig. shows a graphical representation of  $\zeta$  as a function of  $\varepsilon$ . Curve 1 corresponds to  $\delta = -0.0010$ , curve 2 to  $\delta = -0.0005$ . The curve branches above the abscissa axis correspond to short-period orbits, those below to long-period orbits. The curves are symmetrical with regard to the ordinate axis, but unsymmetrical with regard to the abscissa axis. Two symmetrical points on the same curve branch correspond to identical orbits, since substitution



of  $-\varepsilon$  for  $\varepsilon$ , and  $\omega t + \pi$  for  $\omega t$ , leaves the Fourier series for  $\xi$  and  $\eta$  unaffected.

2°.  $\delta = 0$ .

From equation (27) we get

$$\zeta_0 = \pm \sqrt{\frac{295}{864}} \varepsilon, \quad (32)$$

and then from equation (28)

$$\zeta = \pm \sqrt{\frac{295}{864}} \varepsilon - \frac{1867}{5184} \varepsilon^2. \quad (33)$$

The two parabolas that correspond to equation (33) are represented by curves 3 in the Fig. When  $\varepsilon$  has the sign

in front of the square root, we get short-period orbits, with opposite sign we get long-period orbits.

3°.  $\delta > 0$ .

Real solutions of equation (27) only exist provided

$$\varepsilon^2 \geq \frac{5832}{295} \delta. \quad (34)$$

Let  $\varepsilon_0$  be the smallest value of the orbital constant for which (34) is satisfied. Then we get from equation (27)

$$\zeta_0 = \pm \sqrt{\frac{295}{864} (\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)}, \quad (35)$$

and finally from equation (28)

$$\zeta = \pm \sqrt{\frac{295}{864} (\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)} - \frac{1867}{5184} \varepsilon^2. \quad (36)$$

The upper sign corresponds to short-period orbits, the lower sign to long-period orbits. In the Fig. the curves 4 and 5 correspond to  $\delta = 0.0005$ , and  $\delta = 0.0010$ , respectively. Short-period and long-period orbits correspond to points on the same curve branch, and belong to the same orbital class. Curve branches symmetrical with respect to the  $\zeta$ -axis correspond to the same orbital class, since substitution of  $-\varepsilon$  for  $\varepsilon$ , and  $\omega t + \pi$  for  $\omega t$ , leaves the Fourier series for  $\xi$  and  $\eta$  unaffected.

---

When the mass product is greater than  $\frac{1}{27}$  there exists an inner limiting orbit to the system of periodic orbits, corresponding to  $\varepsilon = \varepsilon_0$ . Since  $\zeta_0 = 0$  for the limiting orbits, the Fourier series for  $\xi$  and  $\eta$  assume a particularly simple form. Comparison between these Fourier expressions

and the Fourier expressions for the same orbit as given in [M.N.(87)] shows that there is, in two places, a small discrepancy, namely, a discrepancy in the terms of the 3. order in the coefficient of  $\sin \omega t$  in the Fourier expression for  $\xi$  as well as in that for  $\eta$ .

Inside the inner limiting orbit no periodic orbits exist. However in this domain there exist asymptotic orbits, i. e. spiral orbits which, with an infinite number of windings, approach or recede from the libration point. As has been shown by E. STRÖMGREN<sup>1</sup>, the shape of the individual spiral winding approaches the shape of the periodic orbits, as the value of the mass product approaches the critical value  $\frac{1}{27}$ .

<sup>1</sup> D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. X, 11. 1930. — Publ. fra Københavns Obs. Nr. 70.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 5.

---

ON THE PRODUCTS OF THE FISSION  
OF URANIUM AND THORIUM UNDER  
NEUTRON BOMBARDMENT

BY

LISE MEITNER AND O. R. FRISCH



KØBENHAVN  
EJNAR MUNKSGAARD

1939

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

The first experiment of FERMI (1) on the transmutation of uranium and thorium by neutron bombardment already disclosed several interesting new features, which were investigated more closely in the following years especially by HAHN and MEITNER, and HAHN, MEITNER and STRASSMANN. In the case of uranium, ten different radioactive bodies were found to result from the transmutation (2). In the case of thorium, six transformation products with chemical properties similar to those of radium and actinium were found, apart from a radioactive thorium isotope which is probably converted into a protactinium isotope (3). It was found in both cases that the transformation products could not be arranged to form one single radioactive chain, and isomerism had apparently to be assumed in order to explain the large number of bodies.

At that time, all previous experience with nuclear transmutations suggested as possible starting processes only radiative capture of the neutron or capture with subsequent emission of an  $\alpha$ -particle (or possibly of a proton). Neutron capture in uranium, followed by emission of a  $\beta$ -particle by the uranium isotope created, must lead to elements beyond uranium. It was therefore necessary to look for a chemical procedure which separates the elements beyond uranium from uranium itself and its lower neighbours. Precipitation with hydrogen sulfide in 2-normal hydrochloric acid was

found suitable as the elements  $Z = 85$  to  $92$  remain in the filtrate while the higher elements should be precipitated, because of their similarity to rhenium and the platinum elements, respectively. Seven different active bodies with the periods of 2.2 min., 16 min., 59 min., 2.5 h., 5.7 h., 66 h., and 66 days were found in the precipitate and were consequently assigned to transuranium elements. Three further periods (23 min., 40 sec., 10 sec.) were ascribed to uranium, although conclusive chemical identification was possible only in the case of the 23 min. period.

Following the remarkable observation by CURIE and SAVITCH (4) of the occurrence of transmutation products of uranium chemically similar to rare earth elements, HAHN and STRASSMANN found, a few months ago, some further uranium products with unsuspected properties. These products were at first believed to be isotopes of radium and actinium (5); by careful chemical tests, however, it was found later that they were actually isotopes of barium and lanthanum (6). Thus it was necessary to assume the existence of an entirely new type of nuclear reaction, the splitting of the uranium nucleus into much smaller nuclei. HAHN and STRASSMANN found also that the activities produced in thorium, which had formerly been ascribed to isotopes of radium and actinium, were actually due to isotopes of barium and lanthanum.

As was pointed out by the present writers (7), this new type of nuclear reaction can be simply understood on the basis of the general ideas on the mechanism of nuclear transmutations developed in later years by BOHR (8). According to these ideas, a nucleus behaves in many respects similarly to a liquid drop, and the new type of transmutation, for which we proposed the name "fission",

may therefore be compared with the division of such a drop into two smaller droplets as a result of a deformation produced by an external disturbance. For highly charged nuclei, such a deformation will in fact require a relatively small energy, since the restoring influence of the surface tension arising from the short range nuclear forces will be largely compensated by the electrostatic repulsion of the separating fragments of the nucleus. In the course of the separation process, this repulsion will moreover give the fragments very large kinetic energies, of the order of 100 MeV, corresponding approximately to the large difference in the mass defects of the original nucleus and the final products. Just on account of this large energy release, direct experimental evidence of the fission processes was also soon obtained partly by the observation of the large ionisation produced by each of the high speed nuclear fragments (9), partly by the possibility of separating the new products from the bombarded uranium and thorium, afforded by the power of the high speed fragments to penetrate through thin foils of solid matter (10).

In our first note on this subject (7), we discussed the possibility that all the so-called "transuranium elements", precipitated by hydrogen sulfide, might originate in the fission of the uranium nucleus and consequently be isotopes of some light elements. Only the isotope of 23 min. period, which had been chemically identified with uranium, was assumed by us to result from radiative capture of the neutron. By our subsequent experiments, which have already been briefly reported and of which a detailed account is here given, this view has also been fully confirmed and in the meantime other investigators have independently arrived at the same conclusion (11).

Our experiments were based on the possibility of collecting the high speed fission fragments, which emerge from a considerable depth of the uranium layer bombarded, on a suitable receiving surface, just as nuclei of naturally active bodies projected by  $\alpha$ -recoil can be collected as an active deposit. If then the "transuranium" activities are found among the collected nuclei, this is a proof that they originate by fission of the uranium nucleus and are, therefore, isotopic with lighter elements; the momentum imparted to a nucleus as a result of radiative neutron capture would in fact be very small and would enable only an exceedingly small fraction of these nuclei to escape from the uranium layer. Consequently the experiment consisted in collecting on a receiving surface the fission products of uranium under neutron irradiation and then applying the same chemical treatment to them which had previously been used for the separation of the "transuranium elements".

A "thick" layer ( $14 \text{ mg/cm}^2$ ) of uranium hydroxide,  $4 \times 4 \text{ cm}$  in area, was fixed on the underside of a glass plate. As a receiver, 1 mm below the uranium layer, we used the surface of about  $10 \text{ cm}^3$  water contained in a shallow trough made of paraffin wax. Both paraffin and water remain inactive under neutron bombardment, and no undesirable elements are present under the chemical operation. In each experiment a small fraction of the water was evaporated. As a test that the water had not been contaminated with uranium, it was always checked that the residue did not exhibit any persistent activity, corresponding to the natural radioactivity of uranium.

Neutrons were obtained on bombarding lithium with deuterons accelerated to about 800 KV. After a few preliminary experiments, several irradiations of one hour's dura-

tion were made. After each irradiation the water was subjected to the treatment designed to separate the "trans-uranium elements", with slight modifications in order to be sure that the recently discovered activities (5, 6) would stay in solution, in spite of the absence of uranium. The procedure consisted in adding hydrochloric acid until the

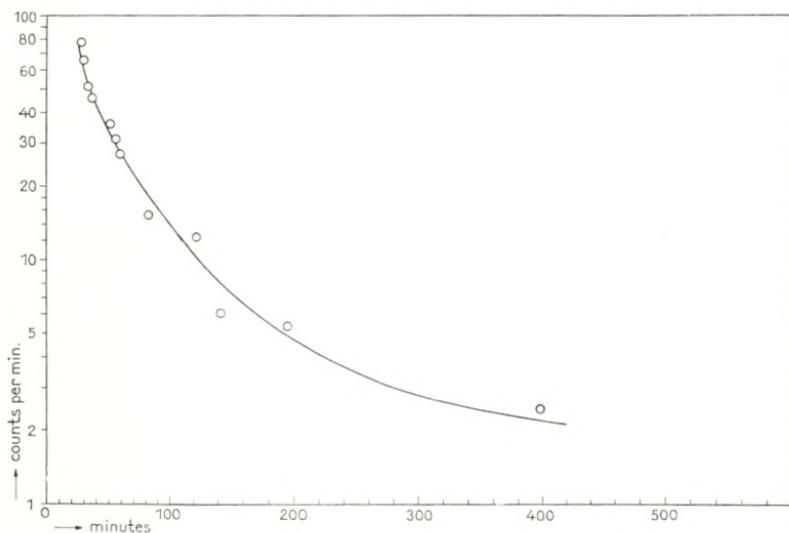


Fig. 1.

solution was 2-normal, 150 mgm barium chloride, 10 mgm lanthanum chloride, and 5–10 mgm platinum chloride in order to get a precipitate of platinum sulfide acting as a carrier for the elements under investigation; after treatment with hydrogen sulfide, the precipitate was carefully washed and dried. The activity of the filter was measured with a GEIGER-MÜLLER counter with 0.1 mm aluminium walls, as in the experiments of HAHN, MEITNER and STRASSMANN (2) and under the same geometrical conditions.

There was agreement between all the experiments and a typical example of the decay of a precipitate is shown by the

circles in fig. 1. A check experiment, in which a uranium sample after one hour's irradiation was subjected to the same chemical treatment in bulk, is represented by the full line, the intensity scale being suitably corrected. The circles are seen to lie on the curve within the statistical errors, indicating the presence, in the recoil sample, of the periods of 16 min. and 59 min., and traces of the longer period substances.

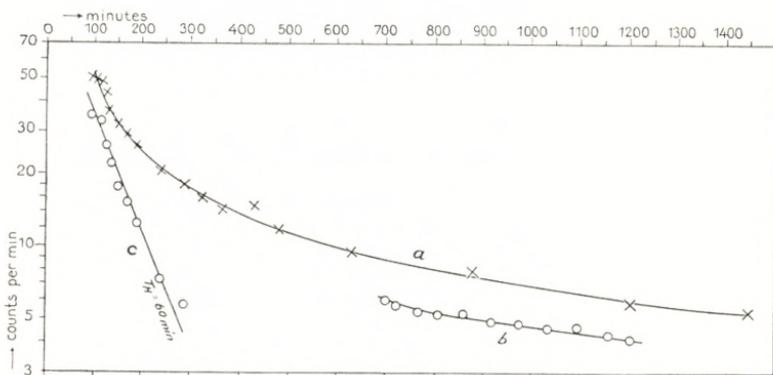


Fig. 2.

In order to get better evidence for the long-lived bodies we performed a longer irradiation, using three uranium layers and three water receivers on top of one another. More than three layers would not have increased the yield much further, because of the increasing distance from the target. The irradiation of  $2\frac{1}{2}$  hours' total effective duration had to be interrupted twice on account of trouble with the high-tension plant. One hour after the second interruption it became clear that the difficulties could not be removed within a short time and, consequently, we started the chemical separation. These circumstances obviously handicapped the shorter periods (15 min. and 59 min.) while the relative intensity of the long period (5.7 hours and

66 hours) products was only little influenced by the interruptions. Fig. 2 shows the decay of the sulfide precipitate (curve a) and, for comparison, an older curve by HAHN, MEITNER and STRASSMANN, where counting was started eleven hours after the end of a two hours' irradiation (curve b); by that time only the two long periods are left. It is seen that the curves a and b are parallel, which shows the presence of the bodies of 5.7 and 66 hours (and, of course, the one of 2.5 hours which is formed from the 66 hour body). If the activities of these long-lived bodies are extrapolated back and deducted from the measured activities at the beginning of curve a, we obtain curve c, which shows a decay of about 60 min., demonstrating the presence of the 59 min. body.

Several attempts were made to detect the 2.2 min. period in the sulfide precipitate. After an irradiation of 4 to 5 minutes, the chemical separation

was carried out as rapidly as possible. We found it possible to start counting 7.5 min. after the end of the irradiation, two minutes being lost with the transport of the water to the chemical room and of the filter to the counter room. Fig. 3 shows curves from two such experiments. The first points indicate a faster initial decay with a period of about two minutes, but the evidence is not very clear cut. The rest of the curve decays with a nearly unique period of about 17 min., demonstrating once more the presence of the 16 min. body.

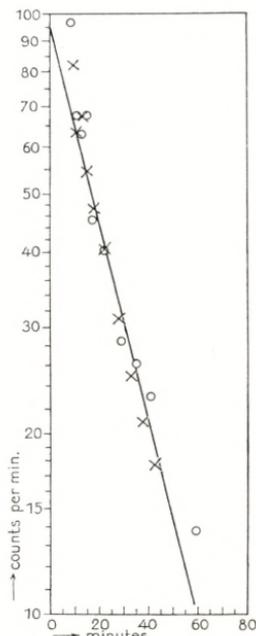


Fig. 3.

In connection with experiments by BJERGE, BROSTRØM and KOCH (12), it has been shown by one of us (13) that the decay curve of a mixture of many components with different decay times, such as results from the fission of uranium or thorium, has very nearly a "standard shape" which can be calculated from purely statistical assumptions

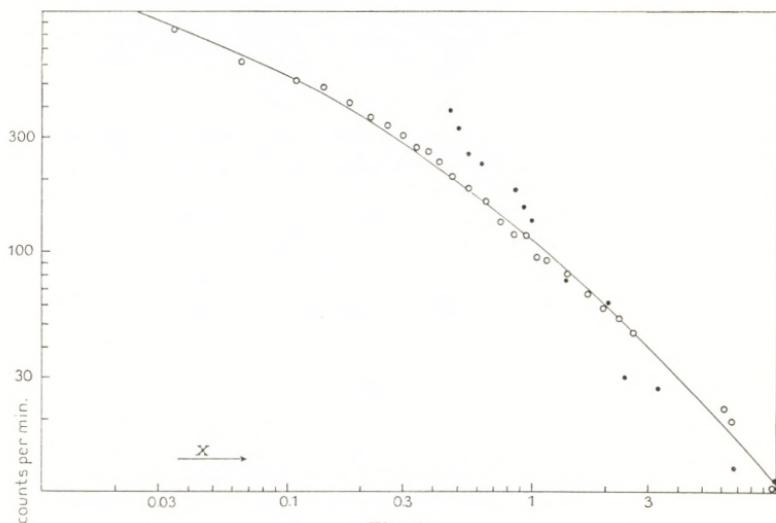


Fig. 4.

on the distribution of periods. For the intensity at a time  $t$  reckoned from the end of an irradiation of duration  $T$  the calculation gives the expression

$$J_T(t) = \text{const.} \left[ x^{-\frac{1}{n}} - (1+x)^{-\frac{1}{n}} \right] x = \frac{t}{T}$$

where  $n$  is the exponent in SARGENT'S rule,  $\lambda = \text{const.} E^n$  connecting the decay constant  $\lambda$  and the upper limit  $E$  of the  $\beta$ -ray spectrum. In fig. 4 this expression is plotted (as full line) on a double-logarithmic scale. The circles represent the results of an experiment (12) in which a uranium

layer was irradiated for 100 minutes and the activity of the recoil was measured without previous chemical treatment. A very similar decay was found with a thorium layer and it was pointed out that this similarity need not imply any similarity in the distribution of individual periods, but can be explained entirely on the basis of the statistical argument. The dots, representing our own measurements with  $H_2S$ -precipitates, do not, however, fit the standard curve. Therefore the similarity of our curves with the "transuranium curves" obtained by HAHN, MEITNER and STRASSMANN cannot be explained on the basis of the statistical argument but must be taken as evidence for the identity of the corresponding products.

Similar experiments with thorium have been reported by one of us (14). It was shown that the fission of thorium gave rise to active elements chemically analogous to the "transuranium elements", but that different periods occur. Since these periods are not mentioned in the account of the investigation of the uranium and thorium fission products, which have been published in the meantime by BRETSCHER and COOK (15), it may be worth while also to describe these experiments somewhat more closely and to discuss the decay curves in detail.

A "thick" layer of thorium oxide on a glass plate was irradiated with neutrons ( $Li + D$ ) and the fission products were collected on a water surface, the chemical treatment of the water being the same as in the uranium experiment. The thorium layer was covered with a celluloid foil of about 0.3 mm air equivalent in order to avoid contamination of the water through  $\alpha$ -recoil or traces of emanating thoron. After an irradiation of about  $2\frac{1}{2}$  hours, the decay curves of fig. 5 were obtained. Curve a shows the decay of the sulfide precipitate, and curve b shows the decay of

the carbonate precipitate obtained after subsequent neutralisation of the filtrate. The sulfide precipitate, after an initial drop with a period of about 40 min., is seen to decay with a period of 14.5 hours. For infinite irradiation, the longer period would be about ten times stronger than the shorter one. This might indicate that the 14.5 hour substance produces a short-lived substance with correspondingly

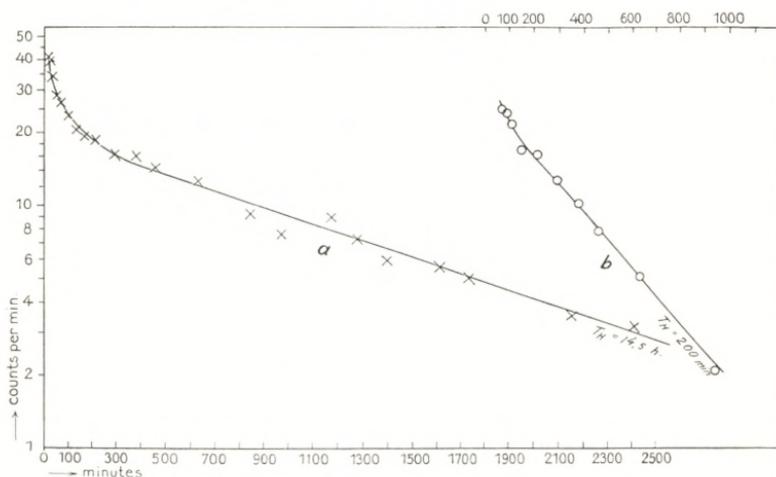


Fig. 5.

penetrating  $\beta$ -rays; we have not, however, tested this hypothesis. Curve b shows decay periods of about 20 min. (of which only little was left when counting was started one hour after the end of the irradiation), and 3.3 hours, in good agreement with the periods found earlier by MEITNER, HAHN and STRASSMANN (3). After 21 hours no measurable activity was left; this shows that no Th-B had got into the water, since our chemical procedure would have collected most of the Th-B with the carbonate precipitate.

The observation that, in spite of the general similarity of the fission products of uranium and thorium, certain

periods are only found in uranium and certain other periods only in thorium, might be interpreted as an indication of a selectivity regarding the various modes of division of the nuclei undergoing fission. Such a selectivity would also seem to be disclosed in uranium by the distribution curve obtained by BOOTH, DUNNING and SLACK, for the kinetic energies of the fission fragments. This curve shows in fact two pronounced maxima corresponding to masses of the fragments just in the regions of atomic weights of about 100 and 136, where the most abundant uranium fission products revealed by chemical analysis are found. As well the striking similarity in the occurrence of the various fission products in uranium and thorium as the marked differences revealed in our present experiments might therefore be explained if the distribution curves of the fragments were in the two cases of similar type but showed minor deviations from each other. In particular, we might expect that, corresponding to the smaller atomic weight of thorium, the maxima would be somewhat displaced towards smaller atomic weights, giving rise to a greater abundance in thorium than in uranium of some of the fission products in the region immediately below the uranium maximum at highest atomic weight.

These experiments were carried out at the Institute for theoretical physics in Copenhagen and we wish to express our thanks to Professor BOHR for his kind interest and the facilities put at our disposal. We are also indebted to several of the collaborators of the Institute for valuable help, and especially to T. BJERGE, K. J. BROSTRØM, and J. KOCH for carrying out the irradiations of our preparations with the high-tension equipment. One of us (L. M.) gratefully acknowledges a grant of the Academy of Sciences, Stockholm.

## REFERENCES

- 1) E. FERMI, *Nature* **133**, 898 (1934).
- 2) O. HAHN and L. MEITNER, *Naturwiss.* **23**, 37 and 230 (1935); O. HAHN, L. MEITNER and F. STRASSMANN, *Chem. Ber.* **70**, 1374 (1937); L. MEITNER, O. HAHN and F. STRASSMANN, *Zeits. f. Phys.* **106**, 249 (1937).
- 3) L. MEITNER, O. HAHN and F. STRASSMANN, *Zeits. f. Phys.* **109**, 537 (1937).
- 4) I. CURIE and P. SAVITCH, *C. R.* **206**, 960 and 1643 (1938); *Journ. de Phys.* VII, **9**, 355 (1938).
- 5) O. HAHN and F. STRASSMANN, *Naturwiss.* **26**, 756 (1938).
- 6) O. HAHN and F. STRASSMANN, *Naturwiss.* **27**, 11, 89 and 163 (1939).
- 7) L. MEITNER and O. R. FRISCH, *Nature* **143**, 239 (1939).
- 8) N. BOHR, *Nature* **137**, 344 (1936); N. BOHR and F. KALCKAR, *D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd.* XIV. 10 (1937). See also N. BOHR and J. A. WHEELER, *Phys. Rev.* **56**, 426 (1939) where a detailed theory of the fission phenomena is developed.
- 9) O. R. FRISCH, *Nature* **143**, 276 (1939); G. K. GREEN and LUIS W. ALVAREZ, *Phys. Rev.* **55**, 417 (1939); R. D. FOWLER and R. W. DODSON, *Phys. Rev.* **55**, 418 (1939); R. B. ROBERTS, R. C. MEYER and L. R. HAFSTAD, *Phys. Rev.* **55**, 417 (1939); W. JENTSCHKE and F. PRANKL, *Naturwiss.* **27**, 134 (1939); H. L. ANDERSON, E. T. BOOTH, J. R. DUNNING, E. FERMI, G. N. GLASOE and F. G. SLACK, *Phys. Rev.* **55**, 511 (1939).
- 10) F. JOLIOT, *C. R.* **208**, 341 (1939); L. MEITNER and O. R. FRISCH, *Nature* **143**, 471 (1939); H. L. ANDERSON, E. T. BOOTH, J. R. DUNNING, E. FERMI, G. N. GLASOE and F. G. SLACK, *Phys. Rev.* **55**, 511 (1939); E. McMILLAN, *Phys. Rev.* **55**, 510 (1939).
- 11) P. ABELSON, *Phys. Rev.* **55**, 418 (1939); N. FEATHER and E. BRETSCHER, *Nature* **143**, 516 (1939); O. HAHN and F. STRASSMANN, *Naturw.* **27**, 451 (1939).
- 12) T. BJERGE, K. J. BROSTRØM and J. KOCH, *Nature* **143**, 794 (1939).
- 13) O. R. FRISCH, *Nature* **143**, 852 (1939).
- 14) L. MEITNER, *Nature* **143**, 637 (1939).
- 15) E. BRETSCHER and L. G. COOK, *Nature* **143**, 559 (1939).
- 16) E. T. BOOTH, J. R. DUNNING and F. G. SLACK, *Phys. Rev.* **55**, 981 (1939).

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 6.

---

ENZYMIC HYDROLYSIS OF GLUCOSIDES  
III. HYDROLYSIS OF THE  
5 BUTYL- $\beta$ -D-GLUCOSIDES

BY

STIG VEIBEL AND HANNE LILLELUND



KØBENHAVN  
EJNAR MUNKSGAARD

1940

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## INTRODUCTION

In continuation of previous work we have examined the enzymic hydrolysis of all 5 butyl- $\beta$ -d-glucosides. Already in our paper from 1937 (1) we pointed out that it seems natural to us to refer the velocity of hydrolysis not to the amount of emulsin present in the solution, but to the amount of emulsin actually connected with the substrate. It will not, probably, be possible to give the final proof of the correctness of this aspect till the molecular weight of the catalyst  $\beta$ -glucosidase is known, so that its molar concentration may be taken into consideration, thus allowing a calculation of the molar concentration of the assumed complex substrate-enzyme and consequently a determination of the real monomolecular constants of velocity for the different glucosides. As it must be assumed, however, that the effect of this calculation will be the same for all the glucosides, so that all constants, referred to the amount of  $\beta$ -glucosidase connected with the substrate, are to be multiplied by the same factor M, M being the molecular weight of  $\beta$ -glucosidase, it seems likely that the relative values will not be changed, so that the constants determined in this series of papers will preserve their relative values, even if the molecular weight of the enzyme is introduced in the calculation of the constants.

We have shown that it is possible to take into consideration the inhibiting effect of the products of hydrolysis, at

all events as far as the inhibition in question is a competitive one; and the calculations carried out for the glucosides examined have proved that the inhibition caused by glucose and the alcohols in question is to a very great extent competitive. From the calculation of  $k_3$ , the monomolecular velocity-constant of hydrolysis of the enzyme-substrate-complex, the inhibition having been taken into consideration, VEIBEL and ERIKSEN (1) derived the expression

$$[1] \quad k_3 = k_{\text{obs}} \cdot c/X \cdot e \text{ (sal. f.)},$$

where  $k_{\text{obs}}$  is the directly observed velocity constant at the glucoside-concentration  $c$  and  $X$  is the fraction of the enzyme-preparation actually bound to the substrate.  $X$  may be calculated by means of the expression

$$[2] \quad X = a \cdot \frac{(1-b)(1-c)}{1-ab-ac-bc+2abc},$$

$a$ ,  $b$  and  $c$  being the fractions of emulsin bound to glucoside, glucose, and alcohol respectively, if these substances alone were present in the solution. Within the limits of the experiment the expression [1] proved to be correct. Later, VEIBEL and LILLELUND (2) have shown that the calculation of  $X$  may be simplified, as the expression [2] can be transcribed to

$$[3] \quad X = \frac{(c-x)}{K_m + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2})x + (c-x)},$$

where  $K_m$ ,  $K_{m_1}$  and  $K_{m_2}$  are the dissociation constants of the compounds enzyme-glucoside, enzyme-glucose and enzyme-alcohol respectively.

A further simplification of the calculation of  $k_3$  is possible.

VEIBEL and ERIKSEN (1) have shown that if the inhibiting effect of the products of hydrolysis is negligible,  $k_3$  may be calculated from the expression

$$[4] \quad k_3 = k'_{\text{obs}} (K_m + c)/e \text{ (sal. f.)},$$

whereas by introducing the expression [3] for X in [1] we get

$$[5] \quad k_3 = k_{\text{obs}} (K_m + c + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x)/e \text{ (sal. f.)},$$

which is of the same form as [4], but in [5] the inhibiting action of the products of hydrolysis has been taken into consideration.

This expression is, in our opinion, more convenient than the expression

$$k_3 = (k'_{\text{obs}} (K_m + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2}) c)/e \text{ (sal. f.)} \\ - (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x/t)/e \text{ (sal. f.)}$$

commonly used for the calculation of  $k_3$  in cases of inhibition caused by the products of hydrolysis. (For the signification of  $k'_{\text{obs}}$ , see p. 7).

If an inhibiting substance with the affinity-constant (the dissociation constant of the compound enzyme-substrate)  $K_{m_h}$  is present in the concentration  $h$ , its inhibition may be taken into account by adding the number  $h \cdot K_m/K_{m_h}$  to the factor in paranthesis, and we get

$$[6] \quad k_3 = \frac{k_{\text{obs}} (K_m + c + h \cdot K_m/K_{m_h} + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x)}{e \text{ (sal. f.)}}.$$

The complete description of the hydrolysis of a given enzyme may, therefore, be obtained if the constants  $K_m$ ,

$K_{m_1}$  and  $K_{m_2}$  are known. In the expressions [3]—[6]  $c$  is the initial concentration of glucoside and  $x$  is the mean concentration of the products of hydrolysis at the two points between which  $k_{\text{obs}}$  is calculated. This calculation is most advantageously carried out from point to point.

The constants are all of them made comparable by division by  $e$  (sal. f.),  $e$  being the amount of emulsin (in grams) present in 50 ml of the reaction mixture and sal. f. the enzymic force of the enzyme preparation used. We usually express the enzymic force as sal. f., as proposed by JOSEPHSON (3), but by means of the following system of equations

$$\begin{aligned} \beta\text{-Glucosidasewert} &= 1/\text{Zeitwert} = \text{sal. f.}/\log 2 = \\ &= k_{\text{obs } 50\%}/e \cdot \log 2 \end{aligned}$$

other units than sal. f. may be introduced for the indication of the enzymic force.

The four units mentioned above are all by definition connected with the examination of the hydrolysis of salicin-solutions of the molar concentration 0.139. A more independent determination of the enzymic power has been proposed by VEIBEL and LILLELUND (2), who by "salicin-value" denote the value  $10^2 \cdot k_3$  for salicin, 1 g of combined emulsin being present in 50 ml solution, which can be determined by means of any salicin-concentration or by means of solutions of other glucosides, provided that proportionality factors, different for each glucoside, have been determined.

For the determination of  $K_m$  we have in our first papers (1) used a graphical method indicated by LINEWEAVER and BURK (4), making use of the initial velocity of hydrolysis

for solutions of different substrate concentration. VEIBEL (5) has shown that the velocity constants may be used instead of the initial velocities, and we now proceed to make use of the expression [4] in the form

$$[7] \quad 1/k'_{\text{obs}} \cdot \text{const.} = K_m + c,$$

$k'_{\text{obs}}$  being the velocity constant calculated not between two neighbouring points but from the time 0 to the time  $t$ . This expression is sufficiently correct, when only experiments the degree of hydrolysis of which is below some 25% are used for the calculation of  $k'_{\text{obs}}$ . The inhibition caused by the products of hydrolysis is not then generally so great as to seriously compromise the constants.

In the calculation of  $K_{m_1}$  and  $K_{m_2}$  as well it is, as shown by VEIBEL (5), possible to use the velocity constants instead of the initial velocities. The affinity constant  $K_{m_h}$  of an inhibiting substance may be calculated from the expression

$$[8] \quad K_{m_h} = \frac{K_m \cdot h}{(K_m + c)(k/k_h - 1)},$$

where  $K_m$  is the affinity constant of the glucoside,  $c$  its molar concentration,  $h$  the molar concentration of the inhibiting substance and  $k$  and  $k_h$  the directly observed velocity constants of the not inhibited and the inhibited system.

### Experimental Part.

**Substrates.** The 5 substrates examined in this paper were: *n*-butyl- $\beta$ -*d*-glucoside, *iso*-butyl- $\beta$ -*d*-glucoside, *l*-methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -*d*-glucoside, *d*-methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -*d*-glucoside and trimethyl-carbinol- $\beta$ -*d*-glucoside. The pre-

paration and the properties of these glucosides have been described by VEIBEL and LILLELUND (6), and we may therefore confine ourselves to giving the values of the physical constants.

	n-Butyl- carbinol- glucoside	iso-Butyl- carbinol- glucoside	l-Methyl- ethyl- carbinol- glucoside	d-Methyl- ethyl- carbinol- glucoside	Trimethyl- carbinol- glucoside
M. P. . . . .	68—69°	112—113°	75—76°	116—117°	164—166°
$[\alpha]_D^{20}$ Water . . .	—36.9°	—39.9°	—44.5°	—32.1°	—19.0°
$[\alpha]_D^{20}$ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . .	—38.1°	—41.6°	—46.4°	—33.3°	—20.3°

The values  $[\alpha]_D^{20}$  K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mean the values of  $[\alpha]_D^{20}$  at  $p_H$  10.5—10.6, the concentration of hydrogen ion of the samples, when the enzymic action has been stopped by the addition of samples of 5 ml reaction-mixture of  $p_H$  4.4 to 1 ml of a 20% potassium carbonate solution (VEIBEL and ERIKSEN, (7)). On the average, the specific rotation of glucose and of glucosides is moved 3—4% to the left when determined at  $p_H$  10.5—10.6 instead of by neutral reaction, and the figures above show this to be correct for the glucoside of the tertiary alcohol examined, the rotation of which is moved 6—7%, as well as for those of primary or secondary alcohols examined before.

Technique. The technique employed is the same as that used in the previous papers. Standard substrate concentration is 0.0400 m, standard  $p_H$  4.40, obtained by means of an acetate buffer with a total concentration of acetate ion in the reaction-mixture 0.030 m. Samples of 5 ml are withdrawn at the times required, added to 1 ml of a 20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-solution and kept at least 3 hours before the determination of the rotation. All values given in the tables below are corrected for the alterations of rotation taking

place in glucose-solutions when they are kept at  $p_{\text{H}}$  10.5—10.6 (7).

The constants, except those used in the calculation of  $K_{\text{m}}$ , are calculated from point to point. All constants are calculated with the minute as unit of time and with logarithms to base 10. The molar concentration of glucoside and of the products of hydrolysis are calculated for each sample, thus permitting the calculation of  $k_3$  by means of equation [5], when the  $K_{\text{m}}$ -values have been determined. The difference between two readings may in some instances drop to  $0.035$ — $0.040^\circ$ , and the experimental error on the values of  $k_3$  is therefore in such cases considerable, but the consecutive values are dependent on each other in such a way that too small a value of one constant causes either the foregoing or the following constant to be found too great, and the average value will therefore be approximately correct.

$e$  is determined in each experiment by evaporation of the same amount of the emulsin-solution as that used in the experiment and drying the residue to constant weight at  $105^\circ$ . Sal. f. has for the emulsin-preparations used in the experiments mentioned here been determined by means of a  $0.139$  m salicin-solution, as indicated by WEIDENHAGEN (8).

The  $K_{\text{m}}$ -value for a glucoside is calculated from the  $k'_{\text{obs}}$ -values at 6 different glucoside-concentrations, chosen so as to make the variation in the amount of emulsin bound to the substrate as great as possible. The reaction is followed polarimetrically, and as the accuracy of the readings does not surpass  $0.005^\circ$ , the concentrations which it is possible to make use of have a lower limit at about  $0.01$  molar solution, the total change of rotation for a  $0.01$  m solution

being approximately  $0.30^\circ$  and the degree of hydrolysis in these experiments being limited to  $25\%$  or, for the most diluted solutions, to  $50\%$ . As 4 readings are usually taken in each experiment, a total variation of  $0.15^\circ$  means that the difference between two readings is only  $0.035$ — $0.040^\circ$ , and the experimental error in the values of  $k'_{\text{obs}}$  may be considerable for 0.01 m glucoside-solutions, but already at 0.02 m solutions the experimental error due to the inexactness of the readings should not surpass some few per cent.

6 corresponding values of  $k'_{\text{obs}}$  and  $c$ , introduced in equation [7], determine a straight line, the intercept of which on the abscissa-axis is  $-K_m$ . It is seen from the curves, e. g. for n-butyl-glucoside (p. 12) that glucoside concentrations higher than some 0.10 m are to be avoided, the  $k'_{\text{obs}}$ -values at higher concentrations being somewhat greater than calculated from equation [7].

$K_{m_1}$ , the affinity constant for glucose, has in previous examinations been found to be 0.18, this value agreeing with values found by other investigators, e. g. JOSEPHSON (3). Here, we have determined  $K_{m_1}$  in the case of n-butyl- and of iso-butyl-glucoside and have found values which within the limits of the experiment are identical herewith. We have not hesitated, therefore, to use this value also in cases where the direct determination of  $K_{m_1}$  has not been possible.

In the two cases where the determination has been carried out, toluene has, as usual, been added to the solutions in order to prevent the growth of microorganisms, and it has therefore been possible to determine the toluene-effect (VEIBEL (9)) for butyl- and iso-butyl-glucoside.

$K_{m_2}$ , the affinity-constant of the alcohol, has been determined in the usual way (the same way which was used

in the case of  $K_{m_1}$ ), by comparing the values of  $k_{obs}$  of a glucoside-solution at standard conditions and of solutions which besides glucoside contain the alcohol in question in the concentrations 0.01, 0.02, 0.04, 0.08 or 0.12 m. Equation [8] then allows the determination of  $K_{m_2}$ , and, in our opinion, the mean value of the 5 determinations is rather accurate.

In the cases of l- and d-methyl-ethyl-carbinol it has been necessary to proceed in a somewhat different manner, and the determination, which will be described later, is not so reliable as in the other instances.

### 1. n-Butyl- $\beta$ -d-glucoside.

#### Determination of $K_m$ .

Table I.

a. 30°.  $e = 0.0920$ .  
sal. f. = 0.078.

c	$10^4 \cdot k'_{obs}$	$e(\text{sal. f.})/k'_{obs}$
0.0100	60.57	1.18
0.0200	33.22	2.16
0.0400	19.56	3.67
0.0800	12.52	5.73
0.1200	9.41	7.63
0.1600	7.87	9.12

Table II.

b. 20°.  $e = 0.1014$ .  
sal. f. = 0.078.

c	$10^4 \cdot k'_{obs}$	$e(\text{sal. f.})/k'_{obs}$
0.0200	17.75	4.46
0.0400	12.44	6.36
0.0800	8.14	9.72
0.1600	5.48	14.43
0.2400	4.41	17.93
0.3200	3.45	22.93

In fig. 1 are plotted not only the values indicated in the experiment described above but also values from another experiment in which the glucoside-concentration varied between 0.0200 m and 0.3200 m (30°). It is seen from the figure that at low glucoside concentrations the values of  $e(\text{sal. f.})/k'_{obs}$  agree well with the straight line determined in the first experiment, whereas at higher concentrations

the  $k'_{\text{obs}}$ -values exceed the values demanded by the straight line.

The value of  $K_m$ , both at  $30^\circ$  and at  $20^\circ$ , is 0.031.

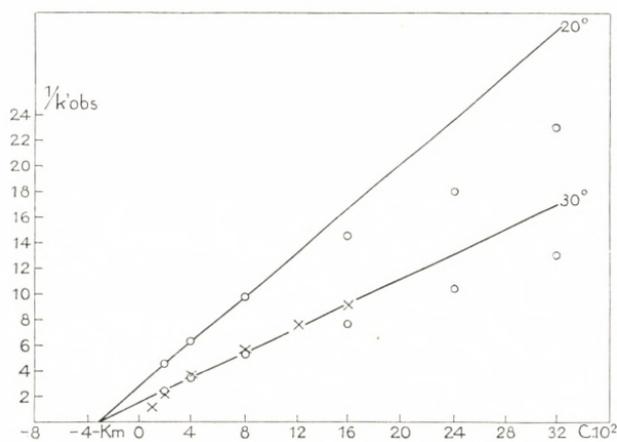


Fig. 1.

c. Determination of  $K_{m_1}$ , the affinity constant of glucose.

Table III.

$30^\circ$ . Glucoside 0.0400 m.  $K_m = 0.031$ .  $e = 0.0763$ .  
sal. f. = 0.078. 1 ml toluene to 50 ml solution.

$c_{\text{glucose}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$k/k_h$	$K_{m_1} = \frac{K_m \cdot c_{\text{glucose}}}{(K_m + e)(k/k_h - 1)}$
0.00 m	21.7	—	—
0.01 m	20.8	1.040	0.109
0.02 m	20.2	1.071	0.123
0.04 m	20.1	1.079	0.221
0.08 m	19.6	1.157	0.223
0.12 m	19.1	1.198	0.265
			average... 0.19

d. Determination of  $K_{m_2}$ , the affinity constant of n-butyl-alcohol.

Table IV.

$\alpha$ . 30°. Glucoside 0.0400 m.  $K_m = 0.031$ .  $e = 0.0763$ .  
sal. f. = 0.078.

$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$k/k_h$	$(k/k_h - 1)/c_{\text{alk}}$	
0.00 m	17.5	—	—	
0.01 m	14.7	1.191	19.1	$K_{m_2} = \frac{0.031 \cdot 1}{0.071 \cdot 14.1}$ = 0.0309
0.02 m	12.9	1.357	17.9	
0.04 m	11.4	1.535	13.4	
0.08 m	9.8	1.786	9.8	
0.12 m	7.8	2.244	10.4	
		average...	14.1	

$\beta$ . 20°. Glucoside 0.0400 m.  $K_m = 0.031$ .  $e = 0.1502$ .  
sal. f. = 0.078.

$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$k/k_h$	$(k/k_h - 1)/c_{\text{alk}}$	
0.00 m	16.3	—	—	
0.01 m	13.4	1.216	21.6	$K_{m_2} = \frac{0.031 \cdot 1}{0.071 \cdot 15.7}$ = 0.0278
0.02 m	11.5	1.417	20.9	
0.04 m	10.0	1.630	15.8	
0.08 m	8.9	1.832	10.4	
0.12 m	7.4	2.203	10.0	
		average...	15.7	

$K_{m_2}$ , average value at 30° and 20°, 0.029.

We have now established

$$K_m = 0.031. \quad K_{m_1} = 0.180. \quad K_{m_2} = 0.029. \quad K_m/K_{m_1} = 0.172.$$

$$K_m/K_{m_2} = 1.069. \quad (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) = 0.242.$$

i. e. it is to be expected that the observed constants will decrease slightly during the hydrolysis.

e. Examples of calculation of  $k_{\text{obs}} (K_m + c + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x) = k_3 \cdot e$  (sal. f.).

Table V.

Glucoside 0.0400 m.  $30^\circ$ .  $e = 0.1481$ . sal. f. = 0.044.

No toluene.

$$\alpha_{\text{beg.}} = -0.600^\circ. \alpha_{\text{end}} = +0.620^\circ. \alpha_{\text{emulsin}} = -0.290^\circ.$$

$$K_m = 0.031. K_{m_1} = 0.180. K_{m_2} = 0.029.$$

$$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) = 0.242.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$k \cdot 10^4$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.890	1.220	0.0400	0.0000	—	—	—
30	-0.730	1.060	0.0348	0.0052	20.4	0.0007	1.44
60	-0.615	0.945	0.0310	0.0090	16.6	0.0018	1.34
90	-0.505	0.835	0.0274	0.0126	17.9	0.0026	1.33
120	-0.420	0.750	0.0246	0.0154	15.5	0.0034	1.30
150	-0.330	0.660	0.0216	0.0184	18.5	0.0041	1.32
180	-0.260	0.590	0.0194	0.0206	16.2	0.0048	1.31
240	-0.125	0.455	0.0149	0.0251	18.8	0.0055	1.35
300	-0.025	0.355	0.0116	0.0284	18.0	0.0065	1.37
average...					17.7		1.35

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 27.2 \cdot 10^{-2}. \quad k_3 = 2.04 \cdot 10^{-2}.$$

Table VI.

Glucoside 0.0400 m.  $20^\circ$ .  $e = 0.2149$ . sal. f. = 0.044.

No toluene.

$$\alpha_{\text{beg.}} = -0.600^\circ. \alpha_{\text{end}} = +0.620^\circ. \alpha_{\text{emulsin}} = -0.425^\circ.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$k \cdot 10^4$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-1.025	1.220	0.0400	0.0000	—	—	—
20	-0.955	1.150	0.0377	0.0023	12.8	0.0003	0.91
40	-0.890	1.085	0.0357	0.0044	12.6	0.0009	0.91
60	-0.825	1.020	0.0334	0.0066	13.4	0.0014	0.97
90	-0.740	0.935	0.0307	0.0093	12.6	0.0020	0.92
120	-0.670	0.865	0.0282	0.0118	11.3	0.0026	0.83
180	-0.530	0.725	0.0244	0.0156	12.8	0.0034	0.95
240	-0.420	0.615	0.0202	0.0198	11.9	0.0043	0.90
300	-0.330	0.525	0.0172	0.0228	11.5	0.0052	0.87
average...					12.3		0.91

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 13.1 \cdot 10^{-2}. \quad k_3 = 0.96 \cdot 10^{-2}.$$

Table VII.

Glucoside 0.0400 m. 30°.  $c_{\text{alcohol}} = 0.0400$ . $0.04 \cdot K_m/K_{m_2} = 0.043$ . No toluene. $e = 0.0763$ . sal. f. = 0.078. $\alpha_{\text{emulsin}} = -0.125^\circ$ .  $\alpha_{\text{beg}} = -0.600^\circ$ .  $\alpha_{\text{end}} = +0.620^\circ$ .

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$k \cdot 10^4$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.725	1.220	0.0400	0.0000	—	—	—
20	-0.665	1.160	0.0380	0.0020	10.9	0.0003	1.25
40	-0.610	1.105	0.0362	0.0038	10.6	0.0007	1.21
60	-0.560	1.055	0.0346	0.0054	10.1	0.0011	1.16
90	-0.485	0.980	0.0321	0.0079	10.7	0.0016	1.23
120	-0.410	0.905	0.0297	0.0103	11.5	0.0022	1.34
180	-0.290	0.785	0.0257	0.0143	10.3	0.0030	1.20
240	-0.165	0.660	0.0216	0.0184	12.6	0.0040	1.48
300	-0.045	0.540	0.0177	0.0233	14.4	0.0049	1.71
average...					11.4		1.32

 $k_{\text{obs}}/e$  (sal. f.) =  $19.2 \cdot 10^{-2}$ . $k_3 = 2.17 \cdot 10^{-2}$ .

Table VIII.

Glucoside 0.0400 m. 30°.  $c_{\text{glucose}} = 0.0400$ . $0.04 \cdot K_m/K_{m_1} = 0.007$ .1 ml toluene to 50 ml solution.  $e = 0.0763$ . sal. f. = 0.078. $\alpha_{\text{emulsin}} = -0.120^\circ$ .  $\alpha_{\text{beg}} = +0.020^\circ$ .  $\alpha_{\text{end}} = +1.240^\circ$ .

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$k \cdot 10^4$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.100	1.220	0.0400	0.0000	—	—	—
20	+0.010	1.110	0.0364	0.0036	20.5	0.0005	1.61
40	+0.110	1.010	0.0331	0.0069	20.5	0.0013	1.62
60	+0.180	0.940	0.0308	0.0092	15.6	0.0020	1.26
90	+0.285	0.835	0.0274	0.0126	17.1	0.0026	1.38
120	+0.420	0.700	0.0230	0.0170	25.5	0.0036	2.08
180	+0.590	0.530	0.0174	0.0226	20.1	0.0048	1.67
240	+0.725	0.395	0.0128	0.0272	22.2	0.0061	1.80
average...					20.1		1.63

 $k_{\text{obs}}/e$  (sal. f.) =  $33.0 \cdot 10^{-2}$ . $k_3 = 2.68 \cdot 10^{-2}$ .

Table IX.

n-Butyl- $\beta$ -d-glucoside. Summary of results obtained.

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$c$	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{c \text{ (sal. f.)}}$	$10^2 \cdot k_3$
1. 30°. No toluene.							
0.0400	0.00	0.00	8.6	0.0741	0.044	26.4	1.93
0.0400	0.00	0.00	17.7	0.1481	0.044	27.2	2.04
0.0400	0.00	0.00	28.0	0.2222	0.044	28.7	2.18
0.0400	0.00	0.00	26.6	0.2149	0.044	28.1	2.21
0.0100	0.00	0.00	61.2	0.0920	0.078	(85.3)	2.56
0.0200	0.00	0.00	33.3	0.0920	0.078	(46.4)	2.41
0.0400	0.00	0.00	19.3	0.0920	0.078	26.9	1.94
0.0800	0.00	0.00	11.8	0.0920	0.078	(16.4)	1.84
0.1200	0.00	0.00	9.1	0.0920	0.078	(12.7)	1.92
0.1600	0.00	0.00	7.2	0.0920	0.078	(10.0)	1.88
0.0200	0.00	0.00	40.2	0.2120	0.044	(43.1)	2.25
0.0400	0.00	0.00	25.7	0.2120	0.044	27.6	2.00
0.0800	0.00	0.00	17.3	0.2120	0.044	(18.5)	2.10
0.1600	0.00	0.00	11.7	0.2120	0.044	(12.5)	2.44
0.2400	0.00	0.00	8.5	0.2120	0.044	( 9.1)	2.50
0.3200	0.00	0.00	7.1	0.2120	0.044	( 7.6)	2.71
0.0400	0.00	0.00	17.5	0.0763	0.078	29.4	2.10
0.0400	0.00	0.01	14.7	0.0763	0.078	(24.2)	2.04
0.0400	0.00	0.02	12.9	0.0763	0.078	(21.7)	2.00
0.0400	0.00	0.04	11.4	0.0763	0.078	(19.2)	2.17
0.0400	0.00	0.08	9.8	0.0763	0.078	(16.4)	2.55
0.0400	0.00	0.12	7.8	0.0763	0.078	(13.1)	2.55
average...						27.8	2.20
$c = 0.0400.$							
2. 20°. No toluene.							
0.0400	0.00	0.00	12.3	0.2149	0.044	13.1	0.96
0.0200	0.00	0.00	18.1	0.1014	0.078	(22.9)	1.19
0.0400	0.00	0.00	12.6	0.1014	0.078	15.9	1.15
0.0800	0.00	0.00	7.3	0.1014	0.078	( 9.2)	1.04
0.1600	0.00	0.00	4.8	0.1014	0.078	( 6.1)	1.16
0.2400	0.00	0.00	3.6	0.1014	0.078	( 4.6)	1.23
0.3200	0.00	0.00	3.0	0.1014	0.078	( 3.8)	1.32
0.0400	0.00	0.00	16.3	0.1502	0.078	13.9	1.03
0.0400	0.00	0.01	13.4	0.1502	0.078	(11.4)	0.96
0.0400	0.00	0.02	11.5	0.1502	0.078	( 9.8)	0.93

(continued)

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$e$	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{e \text{ (sal. f.)}}$	$10^2 \cdot k_3$
0.0400	0.00	0.04	10.0	0.1502	0.078	( 8.5)	0.99
0.0400	0.00	0.08	8.9	0.1502	0.078	( 7.6)	1.20
0.0400	0.00	0.12	7.4	0.1502	0.078	( 6.3)	1.28
average . . .						14.3	1.11

$$c = 0.0400.$$

3. 30°. 1 ml toluene to 50 ml solution.

0.0400	0.00	0.00	21.7	0.0763	0.078	35.6	2.63
0.0400	0.01	0.00	20.8	0.0763	0.078	(34.2)	2.56
0.0400	0.02	0.00	20.2	0.0763	0.078	(33.2)	2.56
0.0400	0.04	0.00	20.1	0.0763	0.078	(33.0)	2.69
0.0400	0.08	0.00	19.6	0.0763	0.078	(32.2)	2.68
0.0400	0.12	0.00	19.1	0.0763	0.078	(31.4)	2.94
average . . .						35.6	2.68

$$c = 0.0400.$$

$$k_{3_{30}}/k_{3_{20}} = 2.20/1.11 = 2.0.$$

Effect of toluene:  $2.68/2.20 = 1.22$ .

Effect of toluene, directly observed constants:  $35.6/27.8 = 1.28$ .

## 2. iso-Butyl- $\beta$ -d-glucoside.

### Determination of $K_m$ .

Table X.

a. 30°.  $e = 0.0740$ .

sal. f. = 0.078.

$c$	$10^4 \cdot k'_{\text{obs}}$	$e \text{ (sal. f.)}/k'_{\text{obs}}$
0.0100	34.78	1.66
0.0200	24.63	2.34
0.0300	18.78	3.07
0.0400	15.92	3.63
0.0600	11.34	5.09
0.0800	9.23	6.25

Table XI.

b. 20°.  $e = 0.1504$ .

sal. f. = 0.078.

$c$	$10^4 \cdot k'_{\text{obs}}$	$e \text{ (sal. f.)}/k'_{\text{obs}}$
0.0100	30.67	3.82
0.0200	21.06	5.57
0.0300	17.03	6.89
0.0400	13.79	8.51
0.0600	10.96	10.70
0.0800	9.35	12.55

Fig. 2 shows that the value of  $K_m$ , both at 30° and at 20°, is 0.013. In the figure are introduced experiments at

higher glucoside concentrations than those used in tables X—XI; it is seen here as in the case of n-butyl-glucoside that at higher concentrations the  $k'_{\text{obs}}$ -values are found too high.

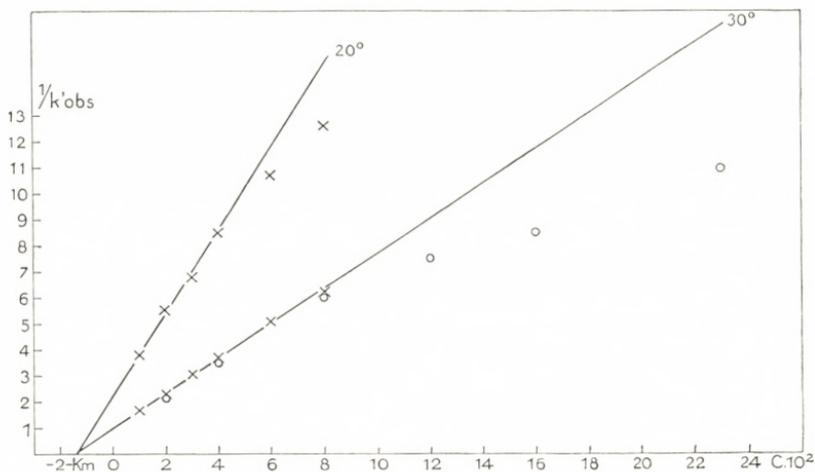


Fig. 2.

c. Determination of  $K_{m_1}$ , the affinity constant of glucose.

Table XII.

30°. Glucoside 0.0400 m.  $K_m = 0.013$ .  $e = 0.0717$ .

sal. f. = 0.078.

1 ml toluene to 50 ml solution.

$c_{\text{glucose}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$k/k_h$	$K_{m_1} = \frac{K_m \cdot c_{\text{glucose}}}{(K_m + c)(k/k_h - 1)}$
0.00 m	16.4	—	—
0.01 m	16.1	1.019	0.129
0.02 m	15.7	1.045	0.109
0.04 m	15.1	1.086	0.114
0.08 m	14.6	1.123	0.160
0.12 m	13.3	1.233	0.126
average...			0.13

This value is lower than the average value previously found with other glucosides, 0.18. As the value 0.18, however, coincides with the value found by other investigators, we shall regard this value as more accurate than the value found here and consequently we use  $K_{m_1} = 0.18$  in the calculation of  $k_3$  for isobutylglucoside. The present experiment is recorded only as an example of the deviations which may occur in experiments dealing with enzyme preparations.

d. Determination of  $K_{m_2}$ , the affinity constant of iso-butyl-alcohol.

Table XIII.

30°. Glucoside 0.0400 m.  $K_m = 0.013$ .  $e = 0.0635$ .

sal. f. = 0.078.

$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$k/k_h$	$(k/k_h - 1)/c_{\text{alk}}$	
0.00 m	13.3	—	—	
0.01 m	12.1	1.100	10.0	$K_{m_2} = \frac{0.013 \cdot 1}{0.053 \cdot 7.6}$ = 0.032.
0.02 m	11.3	1.180	9.0	
0.04 m	10.3	1.292	7.3	
0.08 m	9.1	1.462	5.8	
0.12 m	7.9	1.684	5.7	
		average...	7.6	

For iso-butyl- $\beta$ -d-glucoside we have thus found

$K_m = 0.013$ . ( $K_{m_1} = 0.180$ ).  $K_{m_2} = 0.032$ .  $K_m/K_{m_1} = 0.072$ .

$K_m/K_{m_2} = 0.406$ . ( $K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1$ ) = -0.522,

i. e. it is to be expected that the observed constants will increase somewhat during the hydrolysis.

e. Examples of calculations of  $k_{\text{obs}}(K_m + c + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1)x) = k_3 \cdot e(\text{sal. f.})$ .

Table XIV.

Glucoside 0.0400 m. 30°. e = 0.1580. sal. f. = 0.044.

No toluene.

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.655^\circ. \quad \alpha_{\text{end}} = +0.620^\circ. \quad \alpha_{\text{emulsin}} = -0.310^\circ.$$

$$K_m = 0.013. \quad K_{m_1} = 0.180. \quad K_{m_2} = 0.032.$$

$$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) = -0.522.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucose}}$	x	$k \cdot 10^4$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.965	1.275	0.0400	0.0000	—	—	—
30	-0.805	1.115	0.0350	0.0050	19.4	-0.0013	0.96
60	-0.670	0.980	0.0308	0.0092	18.7	-0.0034	0.93
90	-0.555	0.865	0.0271	0.0129	18.1	-0.0054	0.86
120	-0.455	0.765	0.0240	0.0160	17.8	-0.0075	0.81
150	-0.355	0.665	0.0209	0.0191	20.3	-0.0092	0.89
180	-0.265	0.575	0.0180	0.0220	21.1	-0.0107	0.89
240	-0.125	0.435	0.0137	0.0263	20.2	-0.0126	0.82
300	-0.005	0.315	0.0099	0.0301	23.4	-0.0147	0.89
average...					19.9		0.88

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 28.6 \cdot 10^{-2}. \quad k_3 = 1.27 \cdot 10^{-2}.$$

Table XV.

Glucoside 0.0400 m. 20°. e = 0.2128. sal. f. = 0.044.

No toluene.

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.655^\circ. \quad \alpha_{\text{end}} = +0.620^\circ. \quad \alpha_{\text{emulsin}} = -0.415^\circ.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$k \cdot 10^4$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-1.070	1.275	0.0400	0.0000	—	—	—
15	-1.020	1.225	0.0384	0.0016	11.6	-0.0004	0.61
30	-0.965	1.170	0.0367	0.0033	13.3	-0.0012	0.69
45	-0.915	1.120	0.0351	0.0049	12.6	-0.0021	0.64
60	-0.865	1.070	0.0336	0.0064	13.2	-0.0029	0.66
90	-0.780	0.985	0.0309	0.0091	12.0	-0.0040	0.59
120	-0.720	0.925	0.0290	0.0110	9.1	-0.0053	0.43
150	-0.650	0.855	0.0268	0.0132	11.4	-0.0064	0.53
180	-0.580	0.785	0.0246	0.0154	12.4	-0.0074	0.56
average...					12.0		0.59

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 12.8 \cdot 10^{-2}. \quad k_3 = 0.63 \cdot 10^{-2}.$$

Table XVI.

Glucoside 0.0400 m.  $30^\circ$ .  $c_{\text{alcohol}} = 0.04$  m.

$$0.04 \cdot K_m/K_{m_2} = 0.016.$$

No toluene.  $c = 0.0655$ . sal. f. = 0.078.

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.655^\circ. \alpha_{\text{end}} = +0.620^\circ. \alpha_{\text{emulsin}} = -0.105^\circ.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$k \cdot 10^4$	$\frac{(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x}{\cdot c \text{ (sal. f.)}}$	$10^4 \cdot k_3$
0	-0.760	1.275	0.0400	0.0000	—	—	—
20	-0.705	1.220	0.0383	0.0017	9.6	-0.0004	0.66
40	-0.655	1.170	0.0367	0.0033	9.1	-0.0013	0.62
60	-0.600	1.115	0.0350	0.0050	10.5	-0.0021	0.70
90	-0.525	1.040	0.0326	0.0074	10.1	-0.0032	0.67
120	-0.465	0.980	0.0308	0.0092	8.7	-0.0043	0.56
150	-0.395	0.910	0.0285	0.0115	10.7	-0.0054	0.68
180	-0.330	0.845	0.0265	0.0135	10.7	-0.0065	0.67
240	-0.220	0.735	0.0231	0.0169	10.1	-0.0079	0.62
300	-0.100	0.615	0.0193	0.0207	12.9	-0.0098	0.77
average . . .					10.3		0.66

$$k_{\text{obs}}/c \text{ (sal. f.)} = 20.2 \cdot 10^{-2}. \quad k_3 = 1.29 \cdot 10^{-2}.$$

Table XVII.

Glucoside 0.0400 m. Glucose 0.12 m.  $30^\circ$ .

$$0.12 \cdot K_m/K_{m_1} = 0.009. \text{ 1 ml toluene to 50 ml solution.}$$

$$c = 0.0717. \text{ sal. f.} = 0.078.$$

$$\alpha_{\text{beg}} = +1.210^\circ. \alpha_{\text{end}} = +2.485^\circ. \alpha_{\text{emulsin}} = -0.110^\circ.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$k \cdot 10^4$	$\frac{(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x}{\cdot c \text{ (sal. f.)}}$	$10^4 \cdot k_3$
0	+1.100	1.275	0.0400	0.0000	—	—	—
20	+1.175	1.200	0.0376	0.0024	13.2	0.0006	0.80
40	+1.230	1.145	0.0359	0.0041	10.2	0.0017	0.61
60	+1.300	1.075	0.0337	0.0063	13.7	0.0027	0.81
90	+1.390	0.985	0.0309	0.0091	12.7	0.0040	0.73
120	+1.475	0.900	0.0282	0.0118	13.1	0.0054	0.74
150	+1.560	0.815	0.0256	0.0144	14.4	0.0068	0.79
180	+1.625	0.750	0.0235	0.0165	12.0	0.0080	0.65
240	+1.780	0.595	0.0187	0.0213	16.8	0.0098	0.87
average . . .					13.3		0.75

$$k_{\text{obs}}/c \text{ (sal. f.)} = 23.8 \cdot 10^{-2}. \quad k_3 = 1.34 \cdot 10^{-2}.$$

Table XVIII.

iso-Butyl- $\beta$ -d-glucoside. Summary of results obtained.

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$c$	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{c \text{ (sal. f.)}}$	$10^2 \cdot k_{\text{g}}$
1. 30°. No toluene.							
0.0100	0.00	0.00	35.8	0.0740	0.078	(62.0)	1.36
0.0200	0.00	0.00	24.9	0.0740	0.078	(43.1)	1.36
0.0300	0.00	0.00	18.0	0.0740	0.078	(31.2)	1.28
0.0400	0.00	0.00	15.1	0.0740	0.078	26.2	1.34
0.0600	0.00	0.00	10.6	0.0740	0.078	(18.4)	1.31
0.0800	0.00	0.00	8.8	0.0740	0.078	(15.2)	1.38
0.0400	0.00	0.00	13.3	0.0655	0.078	26.0	1.23
0.0400	0.00	0.01	12.1	0.0655	0.078	(23.7)	1.23
0.0400	0.00	0.02	11.3	0.0655	0.078	(22.1)	1.24
0.0400	0.00	0.04	10.3	0.0655	0.078	(20.2)	1.29
0.0400	0.00	0.08	9.1	0.0655	0.078	(17.8)	1.45
0.0400	0.00	0.12	7.9	0.0655	0.078	(15.5)	1.52
0.0400	0.00	0.00	9.2	0.0790	0.044	26.5	1.30
0.0400	0.00	0.00	19.9	0.1580	0.044	28.6	1.27
0.0400	0.00	0.00	30.9	0.2370	0.044	29.6	1.31
0.0400	0.00	0.00	26.1	0.2128	0.044	27.9	1.28
0.0400	0.00	0.00	16.3	0.0783	0.078	26.7	1.29
0.0200	0.00	0.00	27.4	0.0886	0.078	(39.6)	1.24
0.0400	0.00	0.00	14.9	0.0886	0.078	24.5	1.24
0.0800	0.00	0.00	10.6	0.0886	0.078	(15.3)	1.38
0.1600	0.00	0.00	6.4	0.0886	0.078	( 9.3)	1.30
0.2400	0.00	0.00	4.8	0.0886	0.078	( 6.9)	1.39
0.3200	0.00	0.00	3.6	0.0886	0.078	( 5.2)	1.45
average...						27.0	1.32
$c = 0.0400$ .							
2. 20°. No toluene.							
0.0100	0.00	0.00	32.2	0.1504	0.078	(27.4)	0.61
0.0200	0.00	0.00	21.0	0.1504	0.078	(17.9)	0.57
0.0300	0.00	0.00	17.0	0.1504	0.078	(14.5)	0.60
0.0400	0.00	0.00	13.7	0.1504	0.078	11.7	0.60
0.0600	0.00	0.00	11.0	0.1504	0.078	( 9.4)	0.66
0.0800	0.00	0.00	9.4	0.1504	0.078	( 8.0)	0.72
0.0400	0.00	0.00	12.0	0.2128	0.044	12.8	0.63
0.0400	0.00	0.00	16.5	0.1566	0.078	13.5	0.65
average...						12.7	0.63
$c = 0.0400$ .							

(continued)

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$e$	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{e \text{ (sal. f.)}}$	$10^2 \cdot k_3$
3. 30°. 1 ml toluene to 50 ml solution.							
0.0400	0.00	0.00	16.4	0.0717	0.078	29.3	1.39
0.0400	0.01	0.00	16.1	0.0717	0.078	(28.8)	1.36
0.0400	0.02	0.00	15.7	0.0717	0.078	(28.1)	1.36
0.0400	0.04	0.00	15.1	0.0717	0.078	(27.0)	1.36
0.0400	0.08	0.00	14.6	0.0717	0.078	(26.1)	1.39
0.0400	0.12	0.00	13.3	0.0717	0.078	(23.8)	1.34
average...						29.3	1.37

$$k_{30}/k_{20} = 1.32/0.63 = 2.1.$$

Effect of toluene  $1.37/1.32 = 1.04$ .

Effect of toluene directly observed  $29.3/27.0 = 1.09$ .

### 3. 1-Methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside.

#### Determination of $K_m$ .

Table XIX.

a. 30°.  $e = 0.0174$ .

sal. f. = 0.078.

$c$	$10^4 \cdot k'_{\text{obs}}$	$e \text{ (sal. f.)}/k'_{\text{obs}}$
0.0100	46.26	0.293
0.0200	40.16	0.338
0.0400	28.32	0.479
0.0800	20.29	0.669
0.1200	15.97	0.850
0.1600	13.20	1.028

Table XX.

b. 20°.  $e = 0.0320$ .

sal. f. = 0.078.

$c$	$10^4 \cdot k'_{\text{obs}}$	$e \text{ (sal. f.)}/k'_{\text{obs}}$
0.0100	45.71	0.546
0.0200	39.50	0.632
0.0400	28.92	0.863
0.0800	19.98	1.249
0.1200	16.13	1.547
0.1600	13.18	1.894

Fig. 3 shows that the value of  $K_m$ , both at 30° and at 20°, is 0.045.

c. Determination of  $K_{m_1}$ , the affinity constant of glucose. On account of lack of material we have not determined the  $K_{m_1}$ -value, but we have made use of the usual value, 0.18.

d. Determination of  $K_{m_2}$ , the affinity constant of 1-methyl-ethyl-carbinol.

For the determination of  $K_{m_2}$  we have not had the optically pure 1-methyl-ethyl-carbinol at our disposal, but only

the racemic carbinol and a preparation containing 72<sup>0</sup>/<sub>0</sub> l- and 28<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d-carbinol. With these two preparations we have determined the  $K_{m_2}$ -values and thereupon by calculation the  $K_{m_2}$ -values of the l- and the d-carbinol respectively, taking it for granted that the actions of the two carbinols may be added arithmetically.

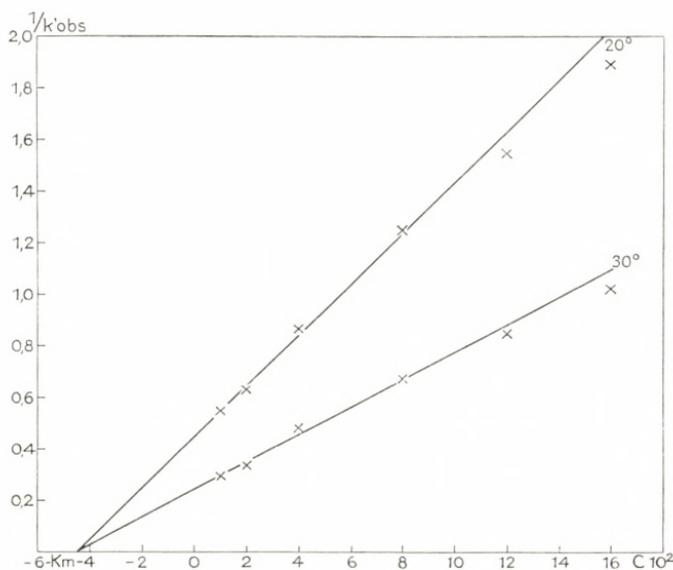


Fig. 3.

Table XXI.

α.  $K_{m_2}$  for the d,l-carbinol.

30°. Glucoside 0.0400 m.  $K_m = 0.045$ .  $e = 0.0196$ .

sal. f. = 0.078.

$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$k/k_h$	$K_{m_2} = \frac{K_m \cdot c_{\text{alcohol}}}{(K_m + e)(k/k_h - 1)}$
0.00	30.8	—	—
0.01	27.8	1.108	0.0490
0.02	25.8	1.194	0.0546
0.04	22.4	1.385	0.0556
0.08	18.2	1.702	0.0601
0.12	15.1	2.040	0.0611
average . . .			0.0561

Table XXII.

$\beta$ .  $K_{m_2}$  for the "l-carbinol" (72<sup>0</sup>/<sub>0</sub> l-carbinol).  
 30°. Glucoside 0.0400 m.  $K_m = 0.045$ .  $e = 0.0144$ .  
 sal. f. = 0.078.

$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$k/k_h$	$K_{m_2} = \frac{K_m \cdot c_{\text{alcohol}}}{(K_m + c)(k/k_h - 1)}$
0.00	24.3	—	—
0.01	20.5	1.185	0.0286
0.02	17.5	1.389	0.0272
0.04	15.6	1.558	0.0380
0.08	12.4	1.960	0.0441
0.12	10.6	2.293	0.0491
			average... 0.0374

For the calculation of  $K_{m_{2l}}$  and  $K_{m_{2d}}$  we have now the equations

$$0.50 K_{m_{2l}} + 0.50 K_{m_{2d}} = 0.0561$$

$$0.72 K_{m_{2l}} + 0.28 K_{m_{2d}} = 0.0374$$

from which we get

$$K_{m_{2l}} = 0.014, \quad K_{m_{2d}} = 0.098,$$

i. e. the affinity of emulsin to l-methyl-ethyl-carbinol is much greater than the affinity to d-methyl-ethyl-carbinol.

For l-methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside we have thus found

$$K_m = 0.045. \quad (K_{m_1} = 0.180). \quad K_{m_{2l}} = 0.014. \quad K_{m_{2d,1}} = 0.056.$$

$$K_m/K_{m_1} = 0.250. \quad K_m/K_{m_{2l}} = 3.214. \quad K_m/K_{m_{2d,1}} = 0.804.$$

$$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_{2l}} - 1) = 2.464,$$

i. e. it is to be expected that the constants observed will show a rather great decrease during the hydrolysis.

e. Examples of the calculation of  $k_{\text{obs}}(K_m + c + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1)x) = k_3$ .

For l-methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside the end-value of rotation is different from the end-value of glucosides with an inactive aglucone. For 0.04 molar solutions of l-methyl-ethyl-carbinol the rotation, measured in 2 dm-tubes, is  $-0.080^\circ$  and the end-value for a 0.04 m glucoside-solution is consequently  $+0.540^\circ$  instead of  $+0.620^\circ$ .

Table XXIII.

Glucoside 0.0400 m.  $30^\circ$ .  $c = 0.0213$ . sal. f. = 0.078.

No toluene.

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.730^\circ. \quad \alpha_{\text{end}} = +0.540^\circ. \quad \alpha_{\text{emulsin}} = -0.035^\circ.$$

$$K_m = 0.045. \quad K_{m_1} = 0.180. \quad K_{m_2} = 0.014.$$

$$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) = 2.464.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1)x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.765	1.270	0.0400	0.0000	—	—	—
20	-0.575	1.080	0.0340	0.0060	35.2	0.0074	3.25
40	-0.420	0.925	0.0291	0.0109	33.6	0.0209	3.56
60	-0.275	0.780	0.0246	0.0154	37.0	0.0324	4.35
90	-0.130	0.635	0.0200	0.0200	29.8	0.0436	3.83
120	-0.005	0.510	0.0161	0.0239	31.7	0.0541	4.41
180	+0.165	0.340	0.0107	0.0293	29.3	0.0656	4.42
240	+0.265	0.240	0.0076	0.0324	25.2	0.0760	4.06
300	+0.340	0.165	0.0052	0.0348	27.1	0.0828	4.55
average...					31.1		4.05

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 187 \cdot 10^{-2}.$$

$$k_3 = 24.4 \cdot 10^{-2}.$$

Table XXIV.

Glucoside 0.0400 m.  $20^\circ$ .  $c = 0.0426$ . sal. f. = 0.078.

No toluene.

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.730^\circ. \quad \alpha_{\text{end}} = +0.540^\circ. \quad \alpha_{\text{emulsin}} = -0.065^\circ.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k$	$\frac{(K_m/K_{m_1})}{+ K_m/K_{m_2} - 1} x$	$10^4 \cdot k_3$ $\cdot e$ (sal. f.)
0	-0.795	1.270	0.0400	0.0000	—	—	—
20	-0.605	1.080	0.0340	0.0060	35.2	0.0074	3.25
40	-0.450	0.925	0.0291	0.0109	33.6	0.0209	3.56
60	-0.305	0.780	0.0246	0.0154	37.0	0.0324	4.35
90	-0.160	0.635	0.0200	0.0200	29.8	0.0436	3.83
120	-0.035	0.510	0.0161	0.0239	31.7	0.0541	4.41
180	+0.135	0.340	0.0107	0.0293	29.3	0.0656	4.42
240	+0.235	0.240	0.0076	0.0324	25.2	0.0760	4.06
300	+0.310	0.165	0.0052	0.0348	27.1	0.0828	4.55
average...					31.1		4.05

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 93.6 \cdot 10^{-2}. \quad k_3 = 12.2 \cdot 10^{-2}.$$

Table XXV.

Glucoside 0.0400 m. 30°. d,l-carbinol 0.0400 m.

$$0.04 \cdot K_m/K_{m_2d,l} = 0.032. \text{ No toluene.}$$

$$e = 0.0196. \text{ sal. f.} = 0.078.$$

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.730^\circ. \quad \alpha_{\text{end}} = +0.540^\circ. \quad \alpha_{\text{emulsin}} = -0.025^\circ.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k$	$\frac{(K_m/K_{m_1})}{+ K_m/K_{m_2} - 1} x$	$10^4 \cdot k_3$ $\cdot e$ (sal. f.)
0	-0.755	1.270	0.0400	0.0000	—	—	—
20	-0.625	1.140	0.0358	0.0042	23.4	0.0052	2.86
40	-0.500	1.015	0.0318	0.0082	25.2	0.0153	3.34
60	-0.410	0.925	0.0288	0.0112	20.1	0.0238	2.83
90	-0.285	0.800	0.0248	0.0152	21.0	0.0321	3.14
average...					22.4		3.04

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 147 \cdot 10^{-2}. \quad k_3 = 19.9 \cdot 10^{-2}.$$

Table XXVI.

Glucoside 0.0400 m. 30°. "l-carbinol" (72%<sub>0</sub> l) 0.04 m.

No toluene.

$$0.04 \cdot K_m/K_{m_2l} = 0.048. \quad e = 0.0144. \quad \text{sal. f.} = 0.078.$$

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.730^\circ. \quad \alpha_{\text{end}} = +0.540^\circ. \quad \alpha_{\text{l-carb.}} = -0.030^\circ.$$

$$\alpha_{\text{emulsin}} = -0.020^\circ.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k$	$\frac{K_m/K_{m_1}}{+ K_m/K_{m_2} - 1} x$	$10^4 \cdot k_3$ · e (sal. f.)
0	-0.780	1.270	0.0400	0.0000	—	—	—
20	-0.675	1.165	0.0367	0.0033	18.7	0.0041	2.57
40	-0.600	1.095	0.0345	0.0055	13.5	0.0109	1.94
60	-0.520	1.010	0.0318	0.0082	17.5	0.0169	2.63
90	-0.435	0.925	0.0292	0.0108	12.7	0.0234	1.99
average...					15.7		2.28
$k_{\text{obs}}/e$ (sal. f.) =					$139 \cdot 10^{-2}$	$k_3 =$	$20.3 \cdot 10^{-2}$

Table XXVII.

l-Methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside. Summary of results obtained.

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	e	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{e}$ (sal. f.)	$10^2 \cdot k_3$
1. 30°. No toluene.							
0.0400	0.00	0.00	31.1	0.0213	0.078	187	24.4
0.0100	0.00	0.00	45.8	0.0174	0.078	(337)	20.8
0.0200	0.00	0.00	40.1	0.0174	0.078	(296)	22.6
0.0400	0.00	0.00	29.1	0.0174	0.078	214	21.8
0.0800	0.00	0.00	20.1	0.0174	0.078	(148)	22.2
0.1200	0.00	0.00	15.4	0.0174	0.078	(113)	22.1
0.1600	0.00	0.00	12.5	0.0174	0.078	( 92)	21.8
0.0400	0.00	0.00	30.8	0.0196	0.078	202	21.9
0.0400	0.00	d, 1 0.01	27.8	0.0196	0.078	(182)	21.0
0.0400	0.00	d, 1 0.02	25.8	0.0196	0.078	(169)	20.5
0.0400	0.00	d, 1 0.04	22.4	0.0196	0.078	(147)	19.9
0.0400	0.00	d, 1 0.08	18.2	0.0196	0.088	(119)	19.8
0.0400	0.00	d, 1 0.12	15.1	0.0196	0.078	( 99)	19.3
0.0400	0.00	0.00	24.3	0.0144	0.078	216	22.5
0.0400	0.00	"l" 0.01	20.5	0.0144	0.078	(182)	20.8
0.0400	0.00	"l" 0.02	17.5	0.0144	0.078	(156)	19.2
0.0400	0.00	"l" 0.04	15.6	0.0144	0.078	(139)	20.3
0.0400	0.00	"l" 0.08	12.4	0.0144	0.078	(110)	21.1
0.0400	0.00	"l" 0.12	10.6	0.0144	0.078	( 94)	22.6
0.0400	0.00	0.00	271	0.1363	0.078	(255)	25.5
average...						215	21.5

$c = 0.0400$ .

(continued)

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$e$	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{e \text{ (sal. f.)}}$	$10^2 \cdot k_3$
2. 20°. No toluene.							
0.0400	0.00	0.00	31.1	0.0406	0.078	94	12.2
0.0100	0.00	0.00	45.8	0.0320	0.078	(183)	11.3
0.0200	0.00	0.00	37.2	0.0320	0.078	(149)	11.3
0.0400	0.00	0.00	29.7	0.0320	0.078	119	12.1
0.0800	0.00	0.00	19.2	0.0320	0.078	( 77)	11.4
0.1200	0.00	0.00	15.0	0.0320	0.078	( 60)	11.6
0.1600	0.00	0.00	12.5	0.0320	0.078	( 50)	11.8
0.0400	0.00	0.00	277	0.2726	0.078	130	13.0
average...						114	11.8
c =						0.0400.	

$$k_{320}/k_{320} = 21.5/11.8 = 1.75.$$

4. d-Methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside.Determination of  $K_m$ .

Table XXVIII.

a. 30°.  $e = 0.0682$ .  
sal. f. = 0.078

$c$	$10^4 \cdot k'_{\text{obs}}$	$e \text{ (sal. f.)} / k'_{\text{obs}}$
0.0100	51.80	1.026
0.0200	40.94	1.300
0.0400	29.98	1.774
0.0600	23.35	2.278
0.1000	17.98	2.959
0.1600	12.44	4.276

Table XXIX.

b. 20°.  $e = 0.1252$ .  
sal. f. = 0.078.

$c$	$10^4 \cdot k'_{\text{obs}}$	$e \text{ (sal. f.)} / k'_{\text{obs}}$
0.0100	51.18	1.904
0.0200	38.26	2.547
0.0400	24.45	3.985
0.0600	20.23	4.816
0.1000	14.37	6.780
0.1600	11.45	8.509

Fig. 4 shows that the value of  $K_m$ , both at 30° and at 20°, is 0.030.

c. Determination of  $K_{m_1}$ , the affinity constant of glucose. Here also we have made use of the value 0.18 for  $K_{m_1}$ , i. e. the value determined in previous investigations and by other investigators.

d. Determination of  $K_{m_2}$ , the affinity constant of d-methyl-ethyl-carbinol.

As pointed out above (p. 23) we have not had at our disposal pure d- and l-methyl-ethyl-carbinol, but only the racemic carbinol and a preparation with 72% l- and 28% d-

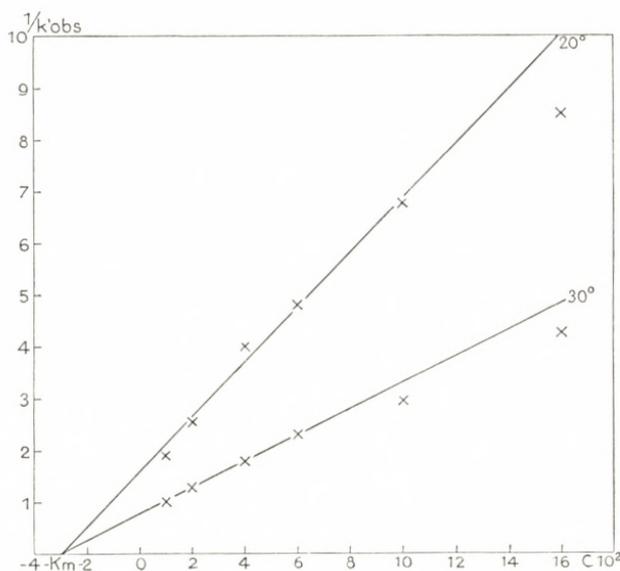


Fig. 4.

d-carbinol. Above we have calculated for the d-carbinol  $K_{m_2} = 0.098$  and we have found for the d,l-carbinol  $K_{m_2} = 0.056$ . This value was determined with the l-methyl-ethyl-carbinol-glucoside as substrate, the  $K_m$ -value of which is 0.045. As a check on the determination of  $K_{m_2d}$  we have made a few determinations of the inhibiting effect of the d,l-carbinol on the hydrolysis of d-methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside. Lack of material has rendered it impossible to carry out the determination of  $K_{m_2}$  also for the carbinol-preparation more rich in l-carbinol.

Table XXX.

 $K_{m_2}$  for the d, l-carbinol.30°. Glucoside 0.0400 m.  $K_m = 0.030$ .  $e = 0.0292$ .

sal. f. = 0.078.

$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$k/k_h$	$K_{m_2} = \frac{K_m \cdot c_{\text{alcohol}}}{(K_m + e)(k/k_h - 1)}$
0.00	11.3	—	—
0.04	8.5	1.330	0.0520
0.08	7.2	1.568	0.0604
			average... 0.056

This value happens to be identical with the value 0.056 determined with the l-glucoside, and we therefore think that the calculated value of  $K_{m_2d}$  also is approximately correct.

For d-methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside the following values are to be considered as the best:

$$K_m = 0.030. (K_{m_1} = 0.180). K_{m_2d} = 0.098. K_{m_2d,1} = 0.056.$$

$$K_m/K_{m_1} = 0.167. K_m/K_{m_2d} = 0.306. K_m/K_{m_2d,1} = 0.536.$$

$$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2d} - 1) = -0.527,$$

i. e. it is to be expected that the constants will increase with increasing hydrolysis, but the determinations are not so sure in this case as in the cases examined before.

e. Examples of calculation of  $k_{\text{obs}}(K_m + c + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1)x) = k_3$ .

As pointed out above (p. 26) the end-value of rotation of a glucoside with an active aglucone is different from that of a glucoside with an inactive or racemic aglucone. For 0.0400 m solutions of d-methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside the end value is  $+0.700^\circ$  (2 dm tube).

Table XXXI.

Glucoside 0.0400 m. 30°. e = 0.0930. sal. f. = 0.078.

No toluene.

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.525^\circ. \quad \alpha_{\text{end}} = +0.700^\circ. \quad \alpha_{\text{emulsin}} = -0.140^\circ.$$

$$K_m = 0.030. \quad K_{m_1} = 0.180. \quad K_{m_2} = 0.098.$$

$$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) = -0.527.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.665	1.225	0.0400	0.0000	—	—	—
10	-0.555	1.115	0.0364	0.0036	40.9	-0.0009	2.82
20	-0.465	1.025	0.0335	0.0065	36.6	-0.0026	2.46
40	-0.310	0.870	0.0284	0.0116	35.6	-0.0047	2.32
60	-0.185	0.745	0.0243	0.0157	33.7	-0.0072	2.12
90	-0.030	0.590	0.0193	0.0207	33.8	-0.0096	2.04
120	+0.095	0.465	0.0152	0.0248	33.7	-0.0120	2.00
average...					35.7		2.29

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 49.2 \cdot 10^{-2}.$$

$$k_3 = 3.16 \cdot 10^{-2}.$$

Table XXXII.

Glucoside 0.0400 m. 20°. e = 0.1859. sal. f. = 0.078.

No toluene.

$$\alpha_{\text{beg}} = -0.525^\circ. \quad \alpha_{\text{end}} = +0.700^\circ. \quad \alpha_{\text{emulsin}} = -0.280^\circ.$$

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.805	1.225	0.0400	0.0000	—	—	—
10	-0.695	1.115	0.0364	0.0036	40.9	-0.0009	2.82
20	-0.600	1.020	0.0333	0.0067	38.7	-0.0027	2.60
40	-0.445	0.865	0.0282	0.0118	35.8	-0.0048	2.33
60	-0.330	0.750	0.0245	0.0155	31.0	-0.0072	1.95
90	-0.185	0.605	0.0198	0.0202	31.1	-0.0094	1.89
120	-0.065	0.485	0.0158	0.0242	32.0	-0.0117	1.87
average...					34.9		2.24

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 24.1 \cdot 10^{-2}.$$

$$k_3 = 1.54 \cdot 10^{-2}.$$

Table XXXIII.

Glucoside 0.0400 m. 30°. d, l-carbinol 0.04 m.

 $0.04 \cdot K_m / K_{m_2 d, l} = 0.0214$ . No toluene. $e = 0.0292$ . sal. f. = 0.078. $\alpha_{\text{beg}} = -0.525^\circ$ .  $\alpha_{\text{end}} = +0.700^\circ$ .  $\alpha_{\text{emulsin}} = -0.045^\circ$ .

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k$	$(K_m / K_{m_1} + K_m / K_{m_2} - 1) x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.570	1.225	0.0400	0.0000	—	—	—
30	-0.495	1.150	0.0376	0.0024	9.2	-0.0006	0.83
60	-0.430	1.085	0.0354	0.0046	8.4	-0.0018	0.75
90	-0.370	1.025	0.0335	0.0065	8.2	-0.0029	0.73
120	-0.315	0.970	0.0317	0.0083	8.0	-0.0039	0.70
average...					8.5		0.75

 $k_{\text{obs}} / e$  (sal. f.) =  $37.3 \cdot 10^{-2}$ . $k_3 = 3.30 \cdot 10^{-2}$ .

Table XXXIV.

d-Methyl-ethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside. Summary of results obtained.

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	e	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{e}$ (sal. f.)	$10^2 \cdot k_3$
1. 30°. No toluene.							
0.0400	0.00	0.00	35.7	0.0930	0.078	49.2	3.16
0.0400	0.00	0.00	11.3	0.0292	0.078	49.4	3.18
0.0400	0.00 d, l	0.04	8.5	0.0292	0.078	(38.1)	3.30
0.0400	0.00 d, l	0.08	7.2	0.0292	0.078	(32.3)	3.49
0.0100	0.00	0.00	53.8	0.0682	0.078	(101 )	3.89
0.0200	0.00	0.00	36.8	0.0682	0.078	(87.1)	3.31
0.0400	0.00	0.00	28.6	0.0682	0.078	53.7	3.58
0.0600	0.00	0.00	20.8	0.0682	0.078	(39.1)	3.36
0.1000	0.00	0.00	15.6	0.0682	0.078	(29.3)	3.67
0.1600	0.00	0.00	11.4	0.0682	0.078	(21.4)	3.95
average...						50.8	3.49

 $c = 0.0400$ .

(continued)

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$c$	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{c \text{ (sal. f.)}}$	$10^2 \cdot k_3$
2. 20°. No toluene.							
0.0400	0.00	0.00	34.9	0.1859	0.078	24.1	1.54
0.0100	0.00	0.00	51.2	0.1252	0.078	(52.4)	2.02
0.0200	0.00	0.00	35.8	0.1252	0.078	(36.7)	1.75
0.0400	0.00	0.00	22.7	0.1252	0.078	23.2	1.56
0.0600	0.00	0.00	18.8	0.1253	0.078	(19.3)	1.66
0.1000	0.00	0.00	13.9	0.1252	0.078	(15.6)	1.78
0.1600	0.00	0.00	10.8	0.1252	0.078	(11.1)	2.03
average...						23.7	1.76
						$c = 0.0400.$	

$$k_{3_{30}}/k_{3_{20}} = 3.49/1.76 = 1.98.$$

### 5. Trimethylcarbinol- $\beta$ -d-glucoside.

VEIBEL and NIELSEN (10) have reported this glucoside to be nearly resistant towards the action of emulsin. Later VEIBEL (5) has examined its enzymic hydrolysis, making use of a more active enzyme preparation than that used by VEIBEL and NIELSEN. The constants of velocity were referred to the amount of emulsin bound to the glucoside in the way indicated by VEIBEL and ERIKSEN (1). We have now recalculated the experiments of VEIBEL in the way indicated in the present paper, making use of the  $K_m$ - and  $K_{m_2}$ -values previously determined (5). The difference between the constants calculated in the two different ways is only some 2—3%, which means that the more convenient method employed in the present paper is as accurate as the more complicated method previously used.

The following affinity constants were found:

$$K_m = 1.46. \quad (K_{m_1} = 0.18). \quad K_{m_2} = 0.37. \quad K_m/K_{m_1} = 8.110.$$

$$K_m/K_{m_2} = 3.946. \quad (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) = 11.06.$$

Examples of calculation of  $k_{\text{obs}} ((K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1)x + K_m + c) = k_3 \cdot e$  (sal. f.).

Table XXXV.

Glucoside 0.0400 m.  $e = 0.2978$ . sal. f. = 0.34.

1 ml toluene to 50 ml solution.

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1)x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.365	0.470	0.0400	0.0000	—	—	—
1440	-0.325	0.430	0.0366	0.0034	0.27	0.0370	0.42
2880	-0.285	0.390	0.0322	0.0068	0.29	0.0735	0.46
4320	-0.255	0.360	0.0306	0.0094	0.24	0.1039	0.39
5760	-0.230	0.335	0.2085	0.0115	0.22	0.1272	0.36
average...					0.26		0.41

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 0.03 \cdot 10^{-2}, \quad k_3 = 0.04 \cdot 10^{-2}.$$

For  $10^4 \cdot k_3 \cdot e$  (sal. f.) we now find 0.41 and have previously calculated 0.42.

Table XXXVI.

Glucoside 0.0800 m.  $30^\circ$ . Carbinol 0.0400 m.

$0.04 \cdot 3.946 = 0.1578$ . 1 ml toluene to 50 ml solution.

$e = 0.1780$ . sal. f. = 0.34.

t min	$\alpha_{\text{obs}}$	$\alpha_{\text{end}} - \alpha_t$	$c_{\text{glucoside}}$	x	$10^4 \cdot k$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1)x$	$10^4 \cdot k_3 \cdot e$ (sal. f.)
0	-0.885	1.880	0.0800	0.0000	—	—	—
1440	-0.770	1.765	0.0751	0.0049	0.19	0.0540	0.33
2880	-0.665	1.660	0.0707	0.0093	0.18	0.1028	0.33
4320	-0.575	1.570	0.0668	0.0132	0.17	0.1460	0.31
5760	-0.485	1.480	0.0630	0.0170	0.18	0.1880	0.33
average...					0.18		0.33

$$k_{\text{obs}}/e \text{ (sal. f.)} = 0.03 \cdot 10^{-2}, \quad k_3 = 0.055 \cdot 10^{-2}.$$

For  $10^4 \cdot k_3 \cdot e$  (sal. f.) we now find 0.33 against 0.34 previously calculated.

Table XXXVII.

Trimethylcarbinol- $\beta$ -d-glucoside. Summary of results obtained.

$c_{\text{glucoside}}$	$c_{\text{glucose}}$	$c_{\text{alcohol}}$	$10^4 \cdot k_{\text{obs}}$	$e$	sal. f.	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{e \text{ (sal. f.)}}$	$10^2 \cdot k_3$
30°, 1 ml toluene to 50 ml solution.							
0.0200	0.00	0.00	0.27	0.2978	0.34	(0.027)	0.040
0.0400	0.00	0.00	0.26	0.2978	0.34	0.026	0.040
0.0800	0.00	0.00	0.25	0.2978	0.34	(0.025)	0.042
0.1600	0.00	0.00	0.25	0.2978	0.34	(0.025)	0.046
0.2400	0.00	0.00	0.23	0.2978	0.34	(0.023)	0.046
0.3200	0.00	0.00	0.21	0.2978	0.34	(0.021)	0.044
0.0800	0.00	0.00	0.195	0.1780	0.34	(0.032)	0.054
0.0800	0.00	0.02	0.190	0.1780	0.34	(0.031)	0.054
0.0800	0.00	0.04	0.180	0.1780	0.34	(0.030)	0.055
0.0800	0.00	0.08	0.169	0.1780	0.34	(0.028)	0.056
0.0800	0.00	0.16	0.160	0.1770	0.34	(0.026)	0.059
0.0800	0.00	0.24	0.153	0.1780	0.34	(0.025)	0.064
average...							0.05

The heat of activation has not been determined, as the hydrolysis at 20° is too slow to allow of a determination.

Table XXXVIII.

Alcohol	$\frac{10^2 \cdot k_{\text{obs}}}{c \text{ (sal. f.)}}$		$K_m$	$K_{m_1}$	$K_{m_2}$	$\frac{K_m}{K_{m_1}} + \frac{K_m}{K_{m_2}} - 1$	$10^2 \cdot k_3$		$\frac{k_{3,29}}{k_{3,20}}$	Q	$10^2 \cdot k_3$ Toluene	$k_{3p}/k_3$
	30°	20°					30°	20°				
Methyl.....	2.7	1.35	0.62	0.20	(∞)	2.44	1.89	0.94	2.0	12200	2.93	1.55
Ethyl.....	5.3	2.2	0.25	0.17	(∞)	0.39	1.58	0.77	2.0 <sub>5</sub>	12700	2.28	1.44
n-Propyl.....	22.6	11.3	0.16	0.21	0.18	0.78	5.08	2.34	2.1 <sub>5</sub>	13500	6.47	1.27
iso-Propyl.....	16.9	7.9	0.40	0.15	0.41	2.20	7.51	3.62	2.1	13100	8.13	1.08
n-Butyl.....	27.8	14.3	0.031	0.19	0.029	0.24	2.20	1.11	2.0	12200	2.68	1.22
iso-Butyl.....	27.0	12.7	0.013	0.13	0.032	-0.52	1.32	0.63	2.1	13100	1.37	1.04
l-Methyl-ethyl-carb..	215	114	0.045	—	0.014	2.46	21.5	11.8	1.8 <sub>5</sub>	10800	—	—
d-Methyl-ethyl-carb.	50.8	23.7	0.030	—	0.098	-0.53	3.49	1.76	1.9 <sub>8</sub>	12000	—	—
Trimethyl-carbinol..	0.03	—	1.46	—	0.37	11.06	(0.05)	—	—	—	—	—
	average... 0.18											

### Discussion.

In order to facilitate the discussion of the results obtained we have in table XXXVIII given a summary of the constants determined for all glucosides examined in this series of papers.

If we look first at the directly observed velocity constants, the most striking feature is that there does not seem to be any relation between the velocity constant and the structure of aglucone. A comparison of propyl- and iso-propylglucoside seems to indicate that a glucoside of a primary alcohol is hydrolysed more easily than a glucoside of a secondary one, and the very low velocity of hydrolysis of trimethylcarbinol-glucoside might then be taken as an indication of the significance of a branching of the alkyl-chain: the more branched, the less hydrolysable. But for the butyl-glucosides this point of view cannot be maintained, as both d- and l-methyl-ethyl-carbinol-glucoside are hydrolysed with a greater velocity than the glucosides of the two primary butyl-alcohols. The butyl-glucosides present a striking example of the significance of the structure of the aglucone: l-methyl-ethyl-carbinol-glucoside is hydrolysed 7000 times as fast as the trimethylcarbinol-glucosides, at all events for 0.0400 m solutions.

The molecular weight of the aglucone has possibly a significance. The series of glucosides of primary alcohols seems to indicate that with increasing molecular weight the velocity constant increases, and the glucosides of the secondary alcohols examined agree with this rule. But it is very striking that the spatial arrangement of the atoms is more significant than is the molecular weight, the difference between l- and d-methyl-ethyl-carbinol-glucoside being

greater than between n-propyl and n-butyl-glucoside. And from the preliminary results of an examination of some glucosides of tertiary alcohols, reported by VEIBEL and LILLELUND (11) it is seen that the velocity constants are not always increasing with increasing molecular weight; this may be true for the tertiary butyl-, amyl- and hexyl-glucoside, but the tertiary heptyl-glucoside triethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside is hydrolysed considerably more slowly than its lower homologue, methyl-diethyl-carbinol- $\beta$ -d-glucoside.

But as previously pointed out (1), we do not attach very much importance to the directly found velocity constants. The affinity between emulsin and the different substrates may vary so much that when the velocity constants are referred to emulsin combined with the substrate, the order of the constants is quite another than when referred to emulsin present in the solution. A comparison of the values of  $k_{\text{obs}}$  and  $k_3$  proves this to be true, most strikingly perhaps for methyl-glucoside and isobutyl-glucoside, but the two propyl-glucosides, as well, clearly show the significance of the affinity between enzyme and substrate.

It is seen that the variation in affinity is very great, the dissociation constants of the enzyme-substrate-compound ( $K_m$ ) varying from 1.46 to 0.013. No regularity in the relation between the structure of aglucone and the value of the affinity constant can be traced from the experiments reported here, whereas a regularity in the  $k_3$ -values may possibly be found: the 3 glucosides of secondary alcohols have all of them rather high  $k_3$ -values, the 5 glucosides of primary alcohols have values which are slightly lower (exception propyl-glucoside) and the  $k_3$ -value of the tertiary alcohol is extraordinarily low. The relation between the observed values of the velocity constants for l-methyl-ethyl-carbinol-

glucoside and trimethyl-carbinol-glucoside is 7000, whereas the relation between the corresponding  $k_3$ -values is only 4000. The material is, however, not large enough to allow of any generalisation.

The influence of the spatial arrangement, for  $k_{\text{obs}}$  as well as for  $K_m$  and  $k_3$ , is seen very clearly from the experiments with l- and d-methyl-ethyl-carbinol-glucoside. MITCHELL and MACARTHUR (12) have proposed to determine the velocity constants for the hydrolysis of glucosides of l- and d-carbinols by applying exponential analysis to the experimental figures from hydrolysis-experiments of the glucoside of the racemic carbinol with emulsin. For the glucoside of secondary butyl alcohol they find  $k_1/k_d = 5.5$ , but just as it has been pointed out for another of their glucosides (VEIBEL (13)) it has not been examined whether the glucoside in question is really that of the racemic carbinol or whether it has been, at all events partially, resolved during the purification of the glucoside-tetracetate or the glucoside itself.

We find for the pure glucosides  $k_{\text{obs}_l}/k_{\text{obs}_d} = 4.2$ , but as the affinity between emulsin and the l-glucoside is not as great as that of the d-glucoside ( $K_{m_l}/K_{m_d} = 1.5$ ) we find by calculation  $k_{3_l}/k_{3_d} = 6.2$ .

The affinity between emulsin and glucose has been determined in 6 cases, and the mean value of these determinations agrees with the generally adopted value 0.18. It must be admitted, though, that the deviations from the mean value are rather large. But it must also be taken into consideration that an inaccuracy in the determination of the  $K_m$ -value involves a corresponding inaccuracy in the determination of  $K_{m_1}$  and  $K_{m_2}$ .

The values of  $K_{m_2}$  prove that the affinity between emulsin

and the different alcohols may be considerable and that it may be greater than the affinity between emulsin and the glucoside. As in the case of the glucosides it seems impossible to find any regularity in the relation between the structure of the alcohol and the affinity between alcohol and emulsin.

The inhibiting action of glucose and the various alcohols may be calculated when the three  $K_m$ -values are known, provided that the inhibition is a competitive one. In the different examples of calculation of  $k_3$  it may be seen that generally the influence of the products of hydrolysis may be corrected for by calculation, and this means that the inhibition is competitive. In some of the examples we have not succeeded in calculating really constant  $k_3$ -values, but we are of opinion that this is not due to a fundamental incorrectness of the calculation but to peculiarities in the different experiments, causing a partial inactivation of emulsin in the experiments where the calculation does not yield constant values of  $k_3$ .

We are inclined to find a proof of the correctness of our point of view in the fact that the determination of  $K_m$ ,  $K_{m_1}$  and  $K_{m_2}$  allows us to predict whether the directly observed velocity constants may be expected to decrease, to be constant or to increase during the hydrolysis. A decrease of the constant might be due to an inactivation of the enzyme during its action and does not say anything about the correctness of the calculation, but increasing constants can not be explained in that way and we see no other simple explanation than the one which we have given above. Decreasing constants are most commonly met with, but we have found a striking case of a glucoside with increasing constants in isobutyl-glucoside, and the increase has the value calculated from the determined  $K_m$ -values. This

glucoside is, therefore, a very good confirmation of the correctness of the calculation proposed by us.

From the  $K_m$ -values of d-methyl-ethyl-carbinol-glucoside increasing values of the velocity constant might be expected for this glucoside also, but as seen in tables XXXI—XXXIII we find, on the contrary, decreasing constants. This is surely due to the incorrectness of the determination of  $K_{m_2d}$ . For the l-glucoside the  $K_m$ -values predict a very great decrease in the constants, and in the experiments we find constants which decrease, but not quite so much as expected from the calculation. As pointed out above (p. 23), the determination of  $K_{m_2d}$  and  $K_{m_2l}$  is not as reliable as the determinations of the other  $K_{m_2}$ -values and we are inclined, therefore, to give more credit to the agreement in the case of isobutyl-glucoside than to the non-agreement in the case of d-methyl-ethyl-carbinol-glucoside.

In order to get an impression of the correctness of the predictions as to the decrease or increase of the constants during the hydrolysis we have for all 9 glucosides examined up to the present calculated the decrease or the increase to be expected after 50% hydrolysis, and in table XXXIX we compare the calculated figures with the experimental ones as recorded in this and the previous (1) paper.

It is seen that the only case which is completely wrong is the d-methyl-ethyl-carbinol-glucoside where, as pointed out, the  $K_{m_2}$ -determination is not as reliable as for the other alcohols. The calculated and the observed figures in table XXXIX do not quite agree, but as the observed figures are necessarily single determinations of the constants, the experimental error is very considerable and the difference between calculated and observed values is not greater than might be expected under these circumstances.

Table XXXIX.

Glucoside	$K_m + c$ $c = 0.04$	$(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$ for $x = 0.0200$	Decrease (—) or increase (+)	
			calc %	found %
Methyl .....	0.66	0.049	— 7	—20
Ethyl .....	0.29	0.008	— 3	—25
Propyl .....	0.20	0.016	— 7	— 5
Isopropyl .....	0.44	0.044	— 9	—25
n-Butyl .....	0.071	0.0048	— 6	— 7
iso-Butyl .....	0.053	—0.010	+25	+10
l-Methyl-ethyl-carb..	0.085	0.049	—37	—15
d-Methyl-ethyl-carb..	0.070	—0.013	+15	—20
Trimethyl-carbinol..	1.50	0.221	—12	— 5

(25 % hydr. only).

In a previous paper VEIBEL and LILLELUND (2) have shown that the standardisation of a  $\beta$ -glucosidase-preparation may be carried out not only with salicin as the substrate but with any other  $\beta$ -glucoside, provided the value of  $k \cdot c/X \cdot e = k_3 \cdot (\text{sal. f.})$  is known, this expression being the velocity constant for 1 molar glucoside solutions, when 1 g of emulsin of enzymic force (sal. f.) 1, combined with the substrate, is present in a 50 ml solution. By means of proportionality-factors which are to be determined for each glucoside the  $k_3$ -value may be transformed into the usual standard indications of enzymic force, sal. f. and  $\beta$ -glucosidase-value, or into a new standard proposed by VEIBEL and LILLELUND, the salicin-value, which is  $10^2 \cdot k_{\text{obs}}$  ( $K_m + c + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x$ )/ $e$  (or with approximation  $10^2 \cdot k_{\text{obs}}(K_m + c)/e$ ), salicin being the substrate. In the above-mentioned paper the proportionality-factors for salicin and for the first 4 of the alkyl-glucosides considered here are determined, and in table XL these proportionality-factors and the corresponding factors for the other 5 alkyl-glucosides examined are collected.

Table XL.

Aglucon	$k_3 \cdot 10^2$	Proportionality-factor for recalculation of $10^2 \cdot k_{\text{obs}} (K_m + c$ $+ (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1) x) / e$ into	
		Salicin value	sal. f.
Salicin . . . . .	18.9	1.00	0.053
Methylalcohol . . . . .	1.89	10.0	0.53
Ethylalcohol . . . . .	1.58	11.9	0.63
Propylalcohol . . . . .	5.08	3.72	0.20
iso-Propylalcohol . . . . .	7.51	2.52	0.13
n-Butylalcohol . . . . .	2.25	8.40	0.45
iso-Butylalcohol . . . . .	1.32	14.3	0.76
l-Methyl-ethyl-carb. . . . .	21.5	0.88	0.047
d-Methyl-ethyl-carb. . . . .	3.49	5.42	0.29
Trimethylcarbinol . . . . .	0.05	378	20

Most of these glucosides will have very little chance of being commonly used as standards instead of salicin, but e. g. n-butyl- $\beta$ -d-glucoside presents some properties which should render it preferable as a test-substance. It has not the inconvenience of salicin, mentioned by VEIBEL and LILLELUND (2), that the samples withdrawn and stopped by the addition of potassium carbonate become dark coloured, its preparation is not difficult and may even be carried out as a biochemical synthesis as indicated by HELFERICH and LAMPERT (14). As seen from table XXXIX  $K_m$ ,  $K_{m_1}$  and  $K_{m_2}$  have such values that the constants of hydrolysis are nearly constant all through the experiment, the decrease for a 0.0400 m glucoside solution being only 6% after 50% hydrolysis and 9% when 75% have been hydrolysed. For Salicin VEIBEL and LILLELUND (2) indicate  $K_m = 0.014$ ,  $K_{m_2} = 0.011$ , and from these values it is calculated that the constants for a 0.0400 m solution after 50% hydrolysis have decreased 11% and after 75% hydrolysis 16%; for a 0.139 m solution, as indicated in the standardisation-

prescription of WEIDENHAGEN (8), the corresponding figures are 14% and 20%, i. e. the decrease for n-butyl-glucoside is only half of the decrease for salicin, and the  $k_3$ -value may without serious inexactitude be calculated by means of the simple expression [4]:  $k_3 = k_{\text{obs}}(K_m + c)/e$ , and the salicin-value, respectively the sal. f., of a  $\beta$ -glucosidase-preparation, determined by means of n-butyl-glucoside, is consequently

$$8.40 \cdot 10^2 \cdot k_{\text{obs}}(K_m + c)/e \text{ resp. } 0.45 \cdot 10^2 \cdot k_{\text{obs}}(K_m + c)/e,$$

at all events if, in the calculation of  $k_{\text{obs}}$ , only degrees of hydrolysis not greater than 50% are considered.

### Summary.

The enzymic hydrolysis of all 5 butyl- $\beta$ -d-glucosides has been examined and the velocity constants as well as the affinity constants for the glucosides and the products of hydrolysis have been determined. Table XXXVIII on p. 37 gives a summary of the results obtained.

It has been shown that for these glucosides also the values of the velocity constants, when referred to the amount of emulsin combined with the substrate, and when the inhibiting effect of the products of hydrolysis is considered, are to a very large extent independent of the concentration of the substrate, inhibiting substances and emulsin.

A graphical determination of  $K_m$  has been indicated.

A more convenient method for the calculation of  $k_3$ , the velocity constant referred to emulsin combined with the substrate, has been developed:

$$k_3 = k_{\text{obs}}(K_m + c + (K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2} - 1)x)/e \text{ (sal. f.)},$$

where  $k_{\text{obs}}$  is the directly calculated velocity constant (calculated from point to point),  $K_m$ ,  $K_{m_1}$  and  $K_{m_2}$  are the affinity constants of glucoside, glucose and aglucone respectively,  $c$  is the initial glucoside concentration,  $x$  the mean value of the concentration of the products of hydrolysis at the two points between which  $k_{\text{obs}}$  is calculated,  $e$  the weight in g of emulsin present in 50 ml solution and sal. f. the enzymic force of the emulsin preparation.

It has been shown that while the velocity constants of hydrolysis as a rule may be expected to decrease with increasing hydrolysis, increasing constants may also be expected, namely in cases where  $(K_m/K_{m_1} + K_m/K_{m_2})$  is smaller than 1. Such a case has been found in isobutyl- $\beta$ -d-glucoside.

Proportionality factors allowing the use of the butyl-glucosides as test-substances in the standardisation of  $\beta$ -glucosidase-preparations are given and the advantages of the application of n-butyl- $\beta$ -d-glucoside as a standard substrate instead of salicin are discussed.

Thanks are due to the Carlsberg Foundation for a grant which enabled one of us (H. L.) to take part in this work.

(From the Chemical Laboratory, University of Copenhagen.)

---

## REFERENCES

1. S. VEIBEL and F. ERIKSEN, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd. XIV, 15, 1937.
2. S. VEIBEL and H. LILLELUND, Enzymol. 5, 129, 1938.
3. K. JOSEPHSON, Z. physiol. Ch. 147. 1, 1925.
4. H. LINEWEAVER and D. BURK, Am. Soc. 56, 658, 1934.
5. S. VEIBEL, Enzymol. 3, 147, 1937.
6. S. VEIBEL and H. LILLELUND, Bull. Soc. Chim. [5] 5, 494, 1938.
7. S. VEIBEL and F. ERIKSEN, Biochem. J. 30, 163, 1936.
8. R. WEIDENHAGEN, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79, 591, 1929.
9. S. VEIBEL, Enzymol. 2, 367, 1938.
10. S. VEIBEL and E. NIELSEN, Compt. rend. Acad. Sc. 203, 126, 1936.
11. S. VEIBEL and H. LILLELUND, Compt. rend. Acad. Sc. 203, 692, 1936.
12. ST. MITCHELL and J. MACARTHUR, Soc. 1932, 1679.
13. S. VEIBEL, Biochem. J. 28, 1733, 1934.
14. B. HELFERICH and U. LAMPERT, B. 68, 2050, 1935.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 7.

---

# MEASUREMENTS OF THE NEUTRON-PROTON SCATTERING CROSS-SECTION

BY

LENNART SIMONS  
HELSINGFORS



KØBENHAVN  
EJNAR MUNKSGAARD  
1940

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## INTRODUCTION

The cross-section for scattering of thermal neutrons by protons in paraffin wax has been determined rather accurately, the most probable value for neutrons of room temperature being  $48 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> (see 1 and 2). Taking into account the chemical binding forces acting on the protons in paraffin, one can calculate from these measurements the scattering cross-section of free protons relative to slow neutrons, i. e. neutrons of energies less than about 10.000 volts; in this way, a value of  $14 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> has been obtained (3 and 4). The cross-section for protons in paraffin for neutron energies well above the binding energy of the protons has also been measured directly by using, as a detector for such neutrons, the activity produced in various elements when activated through a shield of cadmium. For the mean free path in paraffin of the "resonance" neutrons of these elements, a value of 1,1 cm was found, which corresponds to a value of about  $11,5 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> for the scattering cross-section of the proton (5). The poor agreement between the calculated and the experimental value and the importance of an accurate knowledge of the neutron-proton cross-section for a number of nuclear problems made a new and more accurate determination seem highly desirable. In the following a description of such measurements is given. A preliminary report of this work has already appeared (6).

### Principle and Experimental Arrangement.

The cross-section  $\sigma$  is calculated from the mean free path, using the equation  $I/I_0 = e^{-\frac{x}{\lambda}} = e^{-x\sigma k}$ , where  $I_0$  and  $I$  are the neutron numbers before and after traversal of the scatterer of thickness  $x$ , and  $k$  is the number of protons per  $\text{cm}^3$ . The existence of resonance levels in the region above the chemical bonds gives a convenient method of selecting neutrons with suitable energy from the spectrum of a  $Ra + Be$ -source in paraffin wax. The method of determining the attenuation of the resonance neutrons by the scatterer was in principle the usual one of placing a detector at some distance from the source of neutrons and measuring the activities produced both with and without interposed scatterers. With such an arrangement, however, an appreciable number of neutrons would be recorded by the detector in spite of having been deflected by the scatterer. Because of the necessity for using large solid angles to obtain reasonable intensities, an accurate estimate of the correction thus involved would present some difficulty.

The need for this correction can, however, be avoided by the use of "resonance filters" (as described independently, while the present work was under way, by COHEN, GOLDSMITH and SCHWINGER (7)). The method consists in introducing between the source and the scatterer a filter of the same material as the detector in order to select from the neutron beam the neutrons of resonance energy, and taking advantage of the fact that the scattered neutrons have suffered energy loss and are therefore not detected. The difference in activity obtained with and without the filter represents the number of neutrons, with energy equal to the

resonance energy  $E_R$  of the filter, which have not been scattered. Since a neutron in a collision with a free proton suffers an energy loss  $E_0 \cdot \sin^2 \phi$  ( $E_0$  original energy,  $\phi$  deflec-

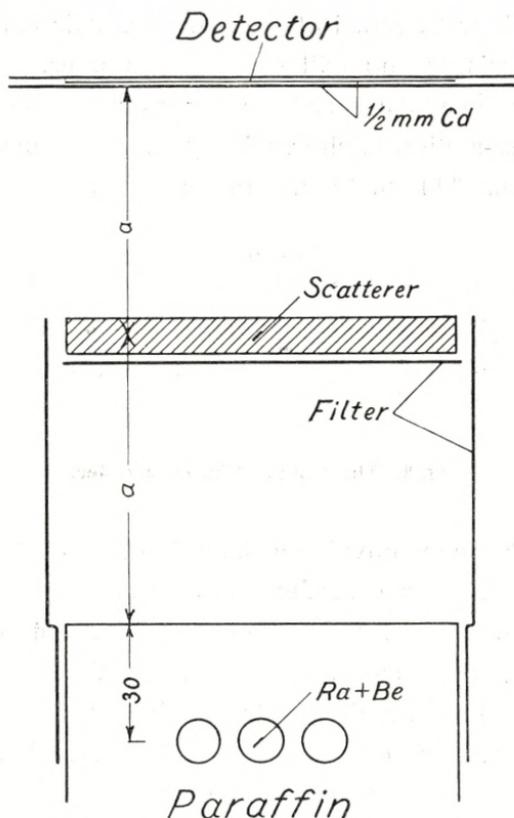


Fig. 1. Arrangement for neutron-proton scattering cross-section experiments.

tion angle) all those neutrons which are deflected enough to lose an energy larger than the energy width  $\Delta E_R$  of the element used as filter and detector will not be recorded. Neutrons deflected by a smaller angle will be recorded as "not deflected", but their relative number will be about  $\Delta E_R/4 E_R$ , which is, in the case of silver, only about one

per cent. The correction for scattering from the walls is also negligible with this method. The only correction to be made is that for the effective increase of the thickness  $x$  in the case of oblique traversal of the scatterer. This correction is quite appreciable and will be discussed later.

The arrangement used for measuring the neutron-proton cross-section is shown in fig. 1. The neutron source consisting of 300—600 mg. radium in the form  $RaSO_4$ ,

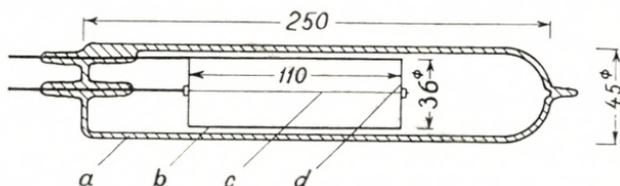


Fig. 2. The GEIGER-MÜLLER counter.

mixed with finely powdered beryllium, was placed three cm below the upper surface of a cube of paraffin wax with sides of 10 cm. The detector, in a pocket of  $Cd$ -sheet ( $0.4 \text{ g/cm}^2$ ), was placed 5 to 14 cm above the upper surface of the paraffin cube, the scatterer midway between source and detector, and the resonance filter immediately below the scatterer. The areas of detector, scatterer, and filter were  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ .

Immediately after the exposure the activity of the detector was measured by means of a large GEIGER-MÜLLER counter, the construction of which is shown by the scale drawing fig. 2. This counter consists of a thin-walled glass tube  $a$  of 25 cm length and 4,5 cm diameter, in which a 0,1 mm steel wire  $c$  serves as collecting electrode, a 0,1 mm thick copper sheet  $b$  with mica insulation  $d$  as high tension electrode. The chamber is filled with alcohol and argon

gas, with partial pressures of 10 mm and 90 mm, respectively, as recommended by TROST (8). The counter was connected to a scale-of-eight counting system.

### Measurements.

The measurements were carried out with water as scatterer in a glass container. The experimental procedure was the usual one. Runs (of equal duration) were made 1) with only the empty water trough between paraffin and detector, 2) with the filter, 3) with the water scatterer, 4) with filter and water scatterer. If the recorded numbers of particles are called  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$ , respectively, the ratio  $(N_3 - N_4)/(N_1 - N_2)$  gives the transmission, in the water layer, of those resonance neutrons which have suffered no energy change of more than the order of the resonance width.

#### a) Measurements with *Ag*-detector.

The half-value period of *Ag* (resonance energy 2,5 e. v.) is only 22 sec, so one has only a few seconds in which to transfer the *Ag*-detector from the position near the neutron source to the counter. By surrounding the counter entirely with 4 cm of lead and placing an additional 20 cm of lead between counter and source, it was possible to activate and measure in the same room, the distance between the counter and the activating arrangement being about 5 m. The detector and the resonance filter were *Ag*-foils of 0,1 mm thickness. By means of an electromagnetic relay system which was actuated by a contact pendulum the time intervals for activating, transport and counting could be kept very constant. The relay system operated a signal lamp,

*Ag*-detector.

Distance between detector and neutron source 14 cm.

$x =$ scatterer thickness . . . .	5 mm	10 mm	15 mm
Number of activations . . .	40	65	30
$N_1$ . . . . .	11744	18624	9296
$N_2$ . . . . .	8800	13432	6752
$N_3$ . . . . .	10432	16136	8192
$N_4$ . . . . .	8824	14414	7712
$N_1 - N_2$ . . . . .	$2944 \pm 143$	$5192 \pm 179$	$2544 \pm 127$
$N_3 - N_4$ . . . . .	$1608 \pm 139$	$1722 \pm 175$	$480 \pm 125$
$\lambda_\mu$ . . . . .	$0,86 \text{ cm} \pm 0,15 \text{ cm}$	$0,90 \text{ cm} \pm 0,09 \text{ cm}$	$0,90 \text{ cm} \pm 0,14 \text{ cm}$
Mean of $\lambda_\mu$ . . . . .		$0,89 \text{ cm} \pm 0,065 \text{ cm}$	
$\lambda$ corr. . . . .		$0,92 \text{ cm} \pm 0,065 \text{ cm}$	

Distance between detector and neutron source 5 cm.

 $x = 10 \text{ mm.}$ 

Number of activations . . .	20
$N_1$ . . . . .	6840
$N_2$ . . . . .	4392
$N_3$ . . . . .	6800
$N_4$ . . . . .	6120
$N_1 - N_2$ . . . . .	$2448 \pm 106$
$N_3 - N_4$ . . . . .	$680 \pm 113$
Mean of $\lambda_\mu$ . . . . .	$0,78 \text{ cm} \pm 0,12 \text{ cm}$
$\lambda$ corr. . . . .	$0,91 \text{ cm} \pm 0,12 \text{ cm}$

*I*-detector.

Distance between detector and neutron source 14 cm.

 $x = 10 \text{ mm.}$ 

Number of activations . . .	2
$N_1$ . . . . .	19656
$N_2$ . . . . .	14160
$N_3$ . . . . .	17440
$N_4$ . . . . .	15688
$N_1 - N_2$ . . . . .	$5496 \pm 184$
$N_3 - N_4$ . . . . .	$1752 \pm 182$
Mean of $\lambda_\mu$ . . . . .	$0,87 \text{ cm} \pm 0,09 \text{ cm}$
$\lambda$ corr. . . . .	$0,90 \text{ cm} \pm 0,09 \text{ cm}$

which indicated the moment  $t = 0$  for putting the detector in its place near the neutron source, and the moment  $t = 23$  sec. for taking it away and placing it around the counter. At the moment  $t = 38$  sec. the high tension was automatically connected to the GEIGER-MÜLLER counter, counting being carried out during 28 sec., after which the high tension was automatically switched off again.

The neutron source was in this case 300 mgm.  $Ra + Be$ . Measurements were made with different water layers in the container (5, 10 and 15 mm) and two different distances of the detector from the paraffin block, 5 and 14 cm.

#### b) Measurements with $I$ -detector.

The half-value period of  $I$  (resonance energy about 50 e. v.) is 25 min. Finely powdered  $PbI_2$  in an envelope (0,2 g/cm<sup>2</sup> iodine) pressed with binding material was used as detector and a layer pressed without binding material (0.7 g/cm<sup>2</sup> iodine) as filter. Alternatively, a set of 42 plates of  $Na I$  of 15 mm diameter, each containing 0,5 g  $Na I$ , was used as detector. The plates were placed side by side on a piece of medical gauze  $10 \times 10$  cm<sup>2</sup> in size. Both the envelope with the thin  $PbI_2$ -layer and the "carpet" with the  $Na I$ -mosaics could be bent around the counter. In the experiments with iodine detectors irradiation always lasted 40 min., the time for transport to the counter was 2 min. and counting was continued for 40 min. The rate of decay was always checked. The neutron source was 600 mgm.  $Ra + Be$ .

### Results.

With the experimental arrangement described in the preceding paragraphs we have determined the cross-section

for scattering of slow neutrons by free protons. In the table the results of the measurements are reproduced. The first

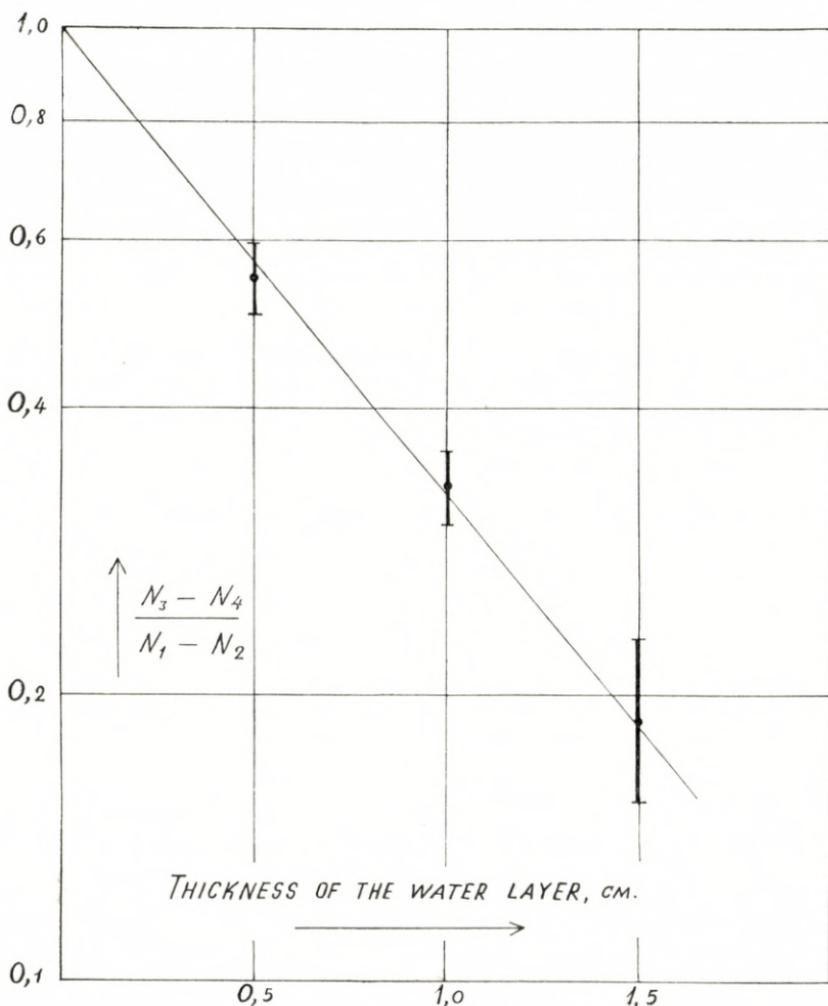


Fig. 3. Absorption curve for water.

part shows the results with corresponding statistical errors for three different thicknesses, 0,5 cm, 1,0 cm and 1,5 cm, of the water scatterer, the distance between the Ag-detector

and the neutron source being 14 cm. In fig. 3 the ratio  $(N_3 - N_4)/(N_1 - N_2)$  of transmitted to initial intensity of the neutrons is plotted on a logarithmic scale as a function of the thickness of the absorber. The vertical lines indicate the statistical errors. The absorption follows practically an exponential law, as is to be expected. The second part of the table shows results with *Ag* detector at a distance from the paraffin block equal to 5 cm, the thickness of the water scatterer being 10 mm, which, from the first experiment, is the most suitable of the three thicknesses employed. The last part of the table contains the results with *I* detector reduced to one scatterer thickness 10 mm and one detector-source distance 14 cm. The quantities  $\lambda_\mu$  indicated in the table are defined by the relation

$$\frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2} = e^{\frac{x}{\lambda_\mu}}.$$

To obtain the true mean free paths from these uncorrected values it is necessary to evaluate the obliquity correction.

On the assumption that the angular distribution law of neutrons emerging from paraffin,  $f(\theta) = \cos \theta + \sqrt{3} \cos^2 \theta$  (where  $\theta$  is the angle of the neutron path to the normal to the paraffin surface), is valid for  $\theta < \theta_0$ , while for  $\theta > \theta_0$  no neutrons are detected at all, FRISCH (9) has calculated the correction factor for various values of  $\theta_0$ . For  $\theta_0 < 45^\circ$ , the correction factor  $f$ , by which one has to multiply the uncorrected mean free path  $\lambda_\mu$  in order to obtain the true one, is approximately equal to  $2/(1 + \cos \theta_0)$ . In our case,  $\theta_0$  may be taken equal to the angle which a line from the centre of the surface of the paraffin to the edge of the detector forms with the normal to the paraffin. For the distance 14 cm of the detector from the paraffin block, a

value of  $\theta_0 = 19^\circ$  has been adopted and for the distance 5 cm a value of  $45^\circ$ . Consequently, the value of the uncorrected mean free path has to be multiplied by 1,03 in the case of 14 cm distance and by 1,16 in the case of 5 cm distance. Applying these obliquity corrections, the values of  $\lambda_{\text{corr.}}$  in the table are obtained. The agreement between the values obtained for different distances exhibits strikingly the effectiveness of the resonance filter method in eliminating scattering corrections.

Results obtained with different detectors, different water layers and different distances of the detector from the paraffin block thus agree within the statistical errors, and the most probable value of the mean free path of the resonance neutrons in water is found to be 0,91 cm. From the equation  $1/k\sigma = \lambda_{\text{corr.}}$  we obtain with this value of  $\lambda_{\text{corr.}}$  and the number  $k$  of hydrogen atoms per cubic centimeter, which is  $6,73 \times 10^{22}$  for  $H_2O$ ,

$$\sigma_{HO_{1/2}} = 16,4 \times 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

This corresponds to a neutron-proton cross-section of

$$\sigma = 14,8 \times 10^{-24} \text{ cm}^2,$$

if the cross-section of oxygen is taken as  $3,3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  (10). The standard error of this figure is about five per cent.

### Discussion.

Using essentially the same method, COHEN, GOLDSMITH and SCHWINGER found a considerably larger value ( $20 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) with rhodium as detector. It should be remembered, however, that the resonance energy of rhodium is about

1 e. v. only, which is not much larger than the quantum energy of some of the proton oscillation frequencies, and that one must therefore expect the rhodium resonance neutrons to be scattered more than slightly faster ones. Even the silver resonance neutrons, however, were found, in the present experiment, to be scattered practically in the same way as the considerably faster neutrons of iodine. The value of the cross-section for scattering of slow neutrons by free protons obtained in our measurements agrees well with the value of  $14 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> deduced from the thermal neutron cross-section.

As pointed out by WIGNER (11), the large value of the neutron-proton cross-section may be accounted for by the assumption of the existence of a singlet state of the deuteron with a proper energy of very low absolute value. In fact, the formula he obtained for the neutron-proton cross-section is

$$\sigma_H = 4\pi\hbar/M \left[ \frac{1}{4} (|E_s| + \frac{1}{2}E) + \frac{3}{4} (|E_t| + \frac{1}{2}E) \right],$$

where  $M$  is the mass of the proton,  $E$  is the energy of the incident neutron,  $E_t$  is the binding energy of the triplet state of the deuteron (2.18 Mev), and  $E_s$  is the proper energy of the singlet state of the deuteron. Inserting our experimental value of the cross-section in the WIGNER formula we obtain for the absolute value  $|E_s| = 99360$  e. v. In fig. 4 a graphic representation of WIGNER's formula based on this value is given. The results of other investigators, using different neutron energies, are also indicated, and the agreement between theory and experiment is seen to be satisfactory.

Recently KITTEL and BREIT (12) have made an expansion of WIGNER's approximate formula and computed the

scattering of the neutrons by protons in the energy range 0—16 Mev. Using  $\sigma = 14,8 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  they found that the calculated values are in very good agreement with the new experimental values in the above energy region.

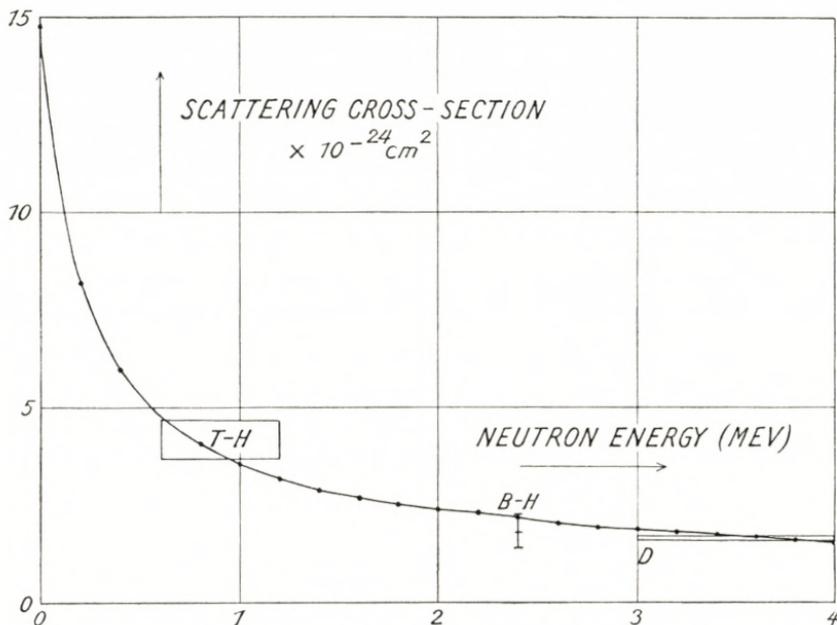


Fig. 4. Graph of WIGNER'S formula.

*T-H* = Tuve-Hafstad; *B-H* = Booth-Hurst; *D* = Dunning.

From the scattering cross-section the sign of the term  $E_s$  cannot be inferred, i. e. it cannot be decided whether the singlet state of the deuteron is stable or virtual. A number of other effects indicate, however, a virtual singlet state. Thus from the formula of BETHE (13) for the mean life of neutrons in water we obtain, using our experimental value,  $2,8 \times 10^{-4}$  sec. and  $6,8 \times 10^{-4}$  sec. for a virtual and a stable state respectively. The value for an unstable state is in good agreement with the experimental value of  $2,7 \times 10^{-4}$  sec. obtained by FRISCH, HALBAN and KOCH (2). The

scattering of thermal neutrons by ortho- and para-hydrogen indicates also an unstable singlet state (14).

The new experimental value of the scattering cross-section of slow neutrons and protons would also seem to provide more precise information in the problem of the determination of the interactions between neutrons and protons from scattering experiments. Thus BREIT, HOISINGTON, SHARE and THAXTON (15) have recently shown that this value points to a close equality of the proton-proton and proton-neutron interactions in the singlet states.

It is a pleasure to me to express my gratitude to Prof. N. BOHR for permission to work at The Institut for teoretisk Fysik, Copenhagen, and for his kind interest in the work. I am greatly indebted to Dr. O. R. FRISCH for valuable advice and useful suggestions.

---

### References.

- 1) GOLDBABER and BRIGGS, Proc. Roy. Soc. A. 162, 127 (1937).
- 2) FRISCH, v. HALBAN and KOCH, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd. XV, 10 (1938).
- 3) BETHE, Rev. Mod. Phys. 9, 69 (1937)
- 4) ARLEY, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd. XVI, 1 (1938).
- 5) AMALDI and FERMI, Phys. Rev. 50, 899 (1936).
- 6) SIMONS, Phys. Rev. 55, 792 (1939).
- 7) COHEN, GOLDSMITH and SCHWINGER, Phys. Rev. 55, 106 (1939).
- 8) TROST, Zs. f. Phys. 105, 399 (1937).
- 9) FRISCH, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd. XIV, 12 (1937).
- 10) DUNNING, PEGRAM and MITCHELL, Phys. Rev. 48, 277 (1935).
- 11) WIGNER, Phys. Rev. 51, 106 (1939).
- 12) KITTEL and BREIT, Phys. Rev. 56, 744 (1939).
- 13) BETHE and BACHER, Rev. Mod. Phys. 8, 85 (1936).
- 14) DUNNING, MANLEY, HOGE and BRICKWEDDE, Phys. Rev. 52, 1076 (1937).
- 15) BREIT, HOISINGTON, SHARE and THAXTON, Phys. Rev. 55, 1103 (1939).

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 8.

---

# ON THE FIELD THEORY OF NUCLEAR FORCES

BY

C. MØLLER AND L. ROSENFELD



KØBENHAVN  
EJNAR MUNKSGAARD

1940

Printed in Denmark  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S  
REPRINTED 1948 TUTEIN OG KOCH

## INTRODUCTION

As was first pointed out by YUKAWA<sup>1)</sup>, the fundamental property of the nuclear forces of having a limited range can be very simply accounted for by the introduction of a new kind of field, generated by the nuclear particles, and through the intermediary of which forces are established between these particles. With such a field is associated, according to the principles of quantum theory, a new kind of particles, the mass of which is connected with the range of the forces<sup>2)</sup>. The value of this mass turns out to be intermediate between that of the electron and that of the proton, and actually of the same order of magnitude as that of the new kind of charged particles, called mesons<sup>3)</sup>, found in cosmic radiation.

Charged meson fields can only give rise, in first approximation, to forces between protons and neutrons. Since short range forces of the same order of magnitude have been shown by scattering experiments to act between any pair of protons or neutrons, it seems necessary further to assume the existence of neutral meson fields; and there is also some evidence<sup>4)</sup> of such a neutral penetrating component in the cosmic radiation. It is clear that the forces originating from a purely neutral meson field would be exactly independent of the proton or neutron character of the nuclear particles; but there is also, as shown by KEMMER<sup>5)</sup>, a possibility of combining in a symmetrical

way charged and neutral meson fields so as to secure this charge-independence property of the nuclear forces. This last possibility is especially important since it permits to maintain a relation between a field theory of charge-independent nuclear forces and the various effects brought in connection with the occurrence of charged mesons, viz. the relation between the range of the forces and the mass of the charged mesons observed in cosmic rays, the relation between the life-time of these mesons and the decay-constants of  $\beta$ -radioactive nuclei<sup>6)</sup>, and the anomalous magnetic moments of the proton and the neutron<sup>7)</sup>.

The simplest wave equations for the mesons which satisfy, besides the claim of relativistic invariance, the condition of giving a positive definite expression for the energy, reduce to four types, characterized by different covariance properties of the wave-functions, and each allowing the existence of neutral as well as positively and negatively charged mesons<sup>8)</sup>. The expressions for the nuclear forces resulting from each of these types of meson fields have hitherto been discussed by using the ordinary perturbation method of quantum theory and taking into consideration only the first non-vanishing approximation, in spite of the well-known lack of convergence of the method. Our first task will be to examine more closely the reliability of such results, and for this purpose we shall use a method of canonical transformation<sup>9)</sup> quite analogous to that used in electrodynamics to separate from the expression of the total energy of a system consisting of electrons and an electromagnetic field, a term depending only on the coordinates of the electrons and representing the Coulomb potential energy. For a system consisting of nuclear particles and any meson field,

it is, in fact, possible, as we shall show in the first part of the present paper, to find canonical transformations effecting the separation of a "static" interaction between the nuclear particles, defined as the part of the interaction which is obtained when one neglects the time-variations of the variables characterizing the positions, spins and isotopic spins of the heavy particles. The expression for this static interaction is found to be in all cases just the same as that obtained as a first approximation in the perturbation method and contains three kinds of static potentials, viz. besides a spin-independent potential and a spin-spin coupling such as have hitherto been mainly used in the description of nuclear forces, a further directional coupling of the type of a dipole interaction.

The next question, which will be discussed in the second part of this paper, is that of the fixation of the choice hitherto left open between the four possible types of meson fields, and of the possibility of sharply delimiting a region in which the formalism thus arrived at, which has of course all the defects inherent in any quantum field theory, can be applied unambiguously. Above all, it must be observed that the static potential of dipole interaction type is so strongly singular for infinitely small mutual distances of the nuclear particles that it would not in general allow the existence of stationary states for a system of such particles. In view of the provisory character of the whole theory, it might be attempted to remove this difficulty by taking recourse to some "cutting-off" prescription, consisting, for example, in replacing the interaction energy of a pair of nuclear particles by some constant potential for all values of the mutual distance of the particles smaller than a conveniently chosen value<sup>10</sup>). Quite apart from the

arbitrariness involved in the fixation by means of some special properties of nuclear systems of a cutting-off radius which should be connected with the general difficulties of the quantization of fields, it must be stressed that in any such theory non-static effects which do not arise from the field quantization would occur to an extent sufficient to make the exclusive use of the static forces illusory in the determination of stationary states of nuclei. As will be shown with more detail in the second part of this paper, these effects are due to the time-variations of the spins and isotopic spins of the interacting particles which, in first approximation, take the simple form of precessions; the quantitative treatment of the corresponding contributions to the total energy is made impossible by the circumstance that they cannot be unambiguously separated from the infinite terms always present in a quantum field theory. It must therefore be concluded that a satisfactory field theory of nuclear forces must be such as not to give rise to any static potential of the dipole interaction type.

A further requirement restricting the choice of the type of meson field to be adopted is the condition that the interaction between a proton and a neutron should lead to the correct positions of the  $^3S$  ground level and excited  $^1S$ -level of the deuteron, known from experiment. These two conditions cannot be satisfied with one type of meson field only, but it will be seen that, if we take KEMMER'S symmetrical combination of charged and neutral fields, there is a definite mixture of two types of meson fields, viz. a vector meson field and a pseudoscalar meson field, for which the resulting static interactions are compatible with the requirements of the empirical deuteron spectrum without containing any singular terms, and in which the

precession effects just described become therefore negligible. In such a theory, it is also possible to apply in a consistent way to the Hamiltonian obtained after performing the separation of the static interactions by means of the canonical transformation mentioned above, a prescription regarding the interpretation of the formalism, analogous to the so-called correspondence treatment of quantum electrodynamics<sup>11)</sup>. Needless to say, this prescription must include the essential restriction, pointed out by HEISENBERG<sup>12)</sup>, of the scope of the formalism to processes involving only energies not large compared with the rest-energy of the mesons.

In the third part of the present paper, we apply the theory just outlined to the discussion of the stationary states of the deuteron, including the calculation of the electric quadrupole moment of the ground state. As regards this last property, its experimental discovery by RABI and his collaborators<sup>13)</sup> is of considerable theoretical importance, since it clearly shows that the forces acting between a proton and a neutron must to a quite appreciable extent depend on the spatial orientations of the spins of the heavy particles. It is therefore a satisfactory feature of the present form of the meson theory that it actually provides such a directional coupling, arising from non-static interaction terms, which permits a complete treatment of the problem<sup>14)</sup>.

Finally, we should like briefly to mention the bearing of the above considerations on the theory of  $\beta$ -disintegration obtained by introducing, as proposed by YUKAWA<sup>1)</sup>, an additional interaction between the meson fields and electrons and neutrinos. In the first place, our transformed Hamiltonian will contain terms which represent a direct interaction between heavy and light particles, and which, when

treated as a small perturbation, immediately give the probabilities of  $\beta$ -disintegration processes. It may be regarded as a satisfactory feature of our point of view that, contrary to previous treatments, where the nuclear forces came out in the same stage of the perturbation method as the probabilities of  $\beta$ -decay, an exact account can here be taken at the outset of the main part of these forces to determine the stationary states of the nuclei involved in the  $\beta$ -decay processes. It can further be seen<sup>14a)</sup> that the present theory, involving a mixture of two independent meson fields, provides a possibility of avoiding the serious difficulty pointed out by NORDHEIM<sup>15)</sup> which affects any theory using only one type of meson field and which consists in a quantitative discrepancy between the observed and the theoretical value of the ratio of the life-time of free mesons to that of light  $\beta$ -radioactive elements. A detailed discussion of the problems of  $\beta$ -disintegration will be published later, in collaboration with S. ROZENTAL.

---

## PART I.

### Static nuclear forces.

In the first part of the present paper, we shall be concerned with the determination of the static part of the nuclear forces due to any one of the four types of meson fields shown by KEMMER<sup>8)</sup> to satisfy, besides the claim of relativistic invariance, the condition of giving the eigenvalues 0 or 1 for the spin, and a positive definite expression for the energy of the mesons. In each case, we have, as explained in the Introduction, to consider both charged and neutral meson fields. The attribution of an electric charge to the mesons demands the use of complex wave functions. In fact, only with the help of such complex wave functions is it possible to construct an expression for the charge and current density satisfying the continuity equation; and this expression then leads automatically to the existence of both positively and negatively charged mesons. On the other hand, neutral mesons can simply be described by real wave functions<sup>16)</sup>. We have thus on the whole to consider in each case three non-interfering meson fields, corresponding to charged and neutral mesons, and represented by three independent sets of real wave functions of the appropriate covariance character.

Let us denote any three such sets of real field quantities by  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  (a whole set of tensor components

will for the moment be denoted by a single letter), the index **3** referring to the neutral field, while the indices **1** and **2** refer to the two other real fields which together describe the charged mesons. We may conveniently group corresponding components of these sets into symbolical vectors denoted by

$$\mathbf{F} \equiv (F_1, F_2, F_3),$$

and this notation may be extended to the densities

$$\mathbf{S} \equiv (S_1, S_2, S_3)$$

of the source distributions giving rise to the real fields in question. Any source density can further be expressed as a sum of the contributions from the different nuclear particles:

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}^{(i)},$$

where  $\mathbf{S}^{(i)}$  denotes the contribution of the  $i$ -th nuclear particle.

As shown by KEMMER<sup>5)</sup>, the combination of charged and neutral meson fields can be chosen in such a way as to secure that the resulting nuclear forces be completely independent of the proton or neutron character of the particles in all states of the system which are antisymmetric with respect to space and spin coordinates. This is simply effected by taking for any contribution  $\mathbf{S}^{(i)}$  of a nuclear particle to a source density  $\mathbf{S}$  an expression of the form

$$\mathbf{S}^{(i)} = \mathbf{T}^{(i)} \cdot \mathbf{s}^{(i)},$$

i. e. the product of some operator  $\mathbf{s}^{(i)}$ , which is the same for the three real fields, by the isotopic spin vector

$$\mathbf{T}^{(i)} \equiv (\tau_{\mathbf{1}}^{(i)}, \tau_{\mathbf{2}}^{(i)}, \tau_{\mathbf{3}}^{(i)})$$

of the nuclear particle, chosen in such a way that the eigenvalue  $+1$  of  $\tau_{\mathbf{3}}^{(i)}$  refer to the neutron states of the particle and the eigenvalue  $-1$  to its proton states; the choice of  $\tau_{\mathbf{3}}^{(i)}$  for this purpose being, of course, necessarily connected with our attribution of the index  $\mathbf{3}$  to the neutral meson field. For the reasons stated in the Introduction, we shall adopt this symmetrical form of the theory in the following treatment.

We shall begin with the case of the vector meson field, which has hitherto been most extensively studied<sup>17)</sup> and which, on account of its similarity with the electromagnetic field, is perhaps more suited for the exposition of the method of derivation of the static nuclear forces.

### 1. Survey of the formalism of the vector meson theory.

For the description of each of the three real vector meson fields, we have to introduce a four-vector\* ( $\vec{U}, V$ ) and an antisymmetric tensor ( $\vec{F}, \vec{G}$ ); the charged mesons will thus be described by two independent sets of such vectors and tensors:

$$(\vec{U}_{\mathbf{1}}, V_{\mathbf{1}}), (\vec{F}_{\mathbf{1}}, \vec{G}_{\mathbf{1}}); (\vec{U}_{\mathbf{2}}, V_{\mathbf{2}}), (\vec{F}_{\mathbf{2}}, \vec{G}_{\mathbf{2}})$$

and the neutral field by a third set

$$(\vec{U}_{\mathbf{3}}, V_{\mathbf{3}}), (\vec{F}_{\mathbf{3}}, \vec{G}_{\mathbf{3}}).$$

With the notation introduced above, all field components can be compactly expressed as

\* The arrow indicates a vector in ordinary space.

$$(\vec{U}, \mathbf{V}), (\vec{F}, \vec{G}),$$

and they satisfy the following system of equations\*:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\vec{U}} = -\vec{F} - \text{grad } \mathbf{V} + \vec{T} \\ \dot{\vec{F}} = \kappa^2 \vec{U} + \text{rot } \vec{G} - \vec{M}, \end{array} \right\} \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa^2 \mathbf{V} = -\text{div } \vec{F} + \mathbf{N} \\ \vec{G} = \text{rot } \vec{U} + \vec{S}, \end{array} \right\} \quad (2)$$

where  $\frac{1}{\kappa}$  denotes the range of the nuclear forces. The four-vectors  $(\vec{M}, \mathbf{N})$  and the antisymmetric tensors  $(\vec{T}, \vec{S})$  represent the densities of the source distributions of the meson fields according to the following definitions, which refer to the description of the state of the heavy particles in their configuration space  $(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}, \dots, \vec{x}^{(i)}, \dots)$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{M} = \sum_i \vec{M}^{(i)} = g_1 \sum_i \mathbf{T}^{(i)} \alpha^{(i)} \delta(\vec{x} - \vec{x}^{(i)}) \\ \mathbf{N} = \sum_i \mathbf{N}^{(i)} = g_1 \sum_i \mathbf{T}^{(i)} \delta(\vec{x} - \vec{x}^{(i)}), \end{array} \right\} \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{T} = \sum_i \vec{T}^{(i)} = -\frac{g_2}{\kappa} \sum_i \mathbf{T}^{(i)} \rho_2^{(i)} \sigma^{(i)} \delta(\vec{x} - \vec{x}^{(i)}) \\ \vec{S} = \sum_i \vec{S}^{(i)} = \frac{g_2}{\kappa} \sum_i \mathbf{T}^{(i)} \rho_3^{(i)} \sigma^{(i)} \delta(\vec{x} - \vec{x}^{(i)}); \end{array} \right\} \quad (4)$$

the matrices  $\rho^{(i)}, \sigma^{(i)}$  and  $\alpha^{(i)} = \rho_1^{(i)} \sigma^{(i)}$  are the usual Dirac matrices belonging to the  $i$ -th nuclear particle, while the constants  $g_1, g_2$ , which have both the dimension of an electric charge, determine the strength of the sources of

\* The notation  $\dot{A}$  represents the time derivative of  $A$ , divided by the velocity of light.

the meson fields and consequently the magnitude of the nuclear forces. It must be noticed that, in contrast to  $\mathbf{N}$  and  $\vec{\mathbf{S}}$ , the components  $\vec{\mathbf{M}}$  and  $\vec{\mathbf{T}}$  contain a factor of the same order of magnitude as the ratio between the velocities of the nuclear particles and the velocity of light (which we will express by saying that they are "of the first order in the velocities").

The field equations (1), as well as the equations of motion for the heavy particles, which we need not write down explicitly, may be derived as canonical equations from a Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_F, \quad (5)$$

where

$$\mathcal{H}_k = \sum_i \left\{ \alpha^{(i)} \frac{\vec{p}^{(i)}}{p} + \rho_3^{(i)} \left( \frac{1 + \tau_3^{(i)}}{2} M_N c^2 + \frac{1 - \tau_3^{(i)}}{2} M_P c^2 \right) \right\} \quad (6)$$

is the kinetic energy of the nuclear particles, and\*

$$\mathcal{H}_F = \frac{1}{2} \int \left\{ \begin{aligned} & \{ \vec{\mathbf{F}}^2 + \kappa^2 \mathbf{V}^2 + \vec{\mathbf{G}}^2 + \kappa^2 \vec{\mathbf{U}}^2 \} dv \\ & - \{ \vec{\mathbf{M}} \cdot \vec{\mathbf{U}} + \vec{\mathbf{T}} \cdot \vec{\mathbf{F}} \} dv \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

the meson field energy, including the interaction with the nuclear particles; in the expression (6),  $M_N$  and  $M_P$  denote the masses of the neutron and the proton respectively, and  $\vec{p}^{(i)}$  represents the momentum of the  $i$ -th particle multiplied by the velocity of light. The canonical variables  $(\vec{p}^{(i)}, \vec{x}^{(i)})$  of the nuclear particles and  $(-\vec{\mathbf{F}}, \vec{\mathbf{U}})$  of the meson fields satisfy the commutation rules

\* The notation  $\vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{B}}$  (and likewise  $\vec{\mathbf{A}}^2$ ) represents a double scalar product, i. e. a double summation  $\sum_{\mu} \sum_{\mathbf{m}} A_{\mathbf{m}}^{\mu} B_{\mathbf{m}}^{\mu}$  over the ordinary space indices  $\mu$  and the symbolic space indices  $\mathbf{m}$ .

$$\left. \begin{aligned} [p^{(i)\mu}, x^{(k)\nu}] &= \frac{\hbar c}{i} \delta^{(ik)} \delta^{\mu\nu} \\ [U_m^\mu(\vec{x}, t), F_n^\nu(\vec{x}', t)] &= \frac{\hbar c}{i} \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta^{\mu\nu} \delta_{mn}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

all other pairs commuting; their time-derivatives are then calculated by the usual rule

$$\dot{A} = \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, A],$$

$V$  and  $\vec{G}$  being regarded as functions of the dynamical variables defined by the equations (2). Although this Hamiltonian scheme appears very unsymmetrical, it can be verified that it satisfies the requirement of relativistic invariance.

## 2. Separation of the static nuclear forces in the vector meson theory.

The analogy of the equations (1) and (2) with the Maxwell equations of an electromagnetic field suggests in the first place to consider as the static parts of the meson fields the solutions of the equations

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{F}^\circ &= -\text{grad } V^\circ \\ \text{div } \vec{F}^\circ + \kappa^2 V^\circ &= \mathbf{N} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{G}^\circ &= \text{rot } \vec{U}^\circ + \vec{S} \\ \text{rot } \vec{G}^\circ + \kappa^2 \vec{U}^\circ &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

obtained from (1) and (2) by cancelling the time-derivatives  $\dot{\vec{U}}$ ,  $\dot{\vec{F}}$  and the quantities  $\vec{T}$  and  $\vec{M}$ , which are proportional to the velocities of the nuclear particles. Strictly speaking, we should also in the expression (4) for  $\vec{S}$  replace the  $\rho_3^{(i)}$

by 1; but, in order to obtain a more symmetrical treatment, we prefer to retain the small differences  $\rho_3^{(i)} - 1$ , which are only of the second order in the velocities. The solution of (9) and (10) is readily reduced—by using the condition  $\text{div } \vec{U}^\circ = 0$  which follows from the second equation (10)—to that of the equations

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \mathbf{V}^\circ - \kappa^2 \mathbf{V}^\circ = -\mathbf{N} \\ \Delta \vec{U}^\circ - \kappa^2 \vec{U}^\circ = \text{rot } \vec{S}. \end{array} \right\} \quad (11)$$

With the help of the Green function

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (r = |\vec{x} - \vec{x}'|) \quad (12)$$

which satisfies the equation

$$\Delta \varphi - \kappa^2 \varphi = -\delta(\vec{x} - \vec{x}'), \quad (13)$$

we obtain immediately

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{V}^\circ(\vec{x}) = \int \mathbf{N}(\vec{x}') \varphi(r) dv' \\ \vec{U}^\circ(\vec{x}) = -\int \text{rot } \vec{S}(\vec{x}') \varphi(r) dv', \end{array} \right\} \quad (14)$$

from which we derive  $\vec{F}^\circ$  and  $\vec{G}^\circ$  by means of the first equations (9) and (10).

We may now define new field variables  $\vec{U}^1, \vec{F}^1$  by putting

$$\vec{U} = \vec{U}^\circ + \vec{U}^1, \quad \vec{F} = \vec{F}^\circ + \vec{F}^1. \quad (15)$$

If we insert these expressions into the field Hamiltonian  $\mathcal{H}_F$ , we find that it separates exactly in the form

$$\mathcal{H}_F = \mathcal{H}_F^\circ + \mathcal{H}_F^1 + \mathcal{Q}_F, \quad (16)$$

where the first term,

$$\mathcal{H}_F^0 = \frac{1}{2} \int \{(\vec{\mathbf{F}}^0)^2 + \kappa^2 (\mathbf{V}^0)^2\} dv + \frac{1}{2} \int \{(\vec{\mathbf{G}}^0)^2 + \kappa^2 (\vec{\mathbf{U}}^0)^2\} dv, \quad (17)$$

is a function of the coordinates of the heavy particles alone, while the second,

$$\mathcal{H}_F^1 = \frac{1}{2} \int \{(\vec{\mathbf{F}}^1)^2 + \kappa^{-2} (\operatorname{div} \vec{\mathbf{F}}^1)^2 + (\operatorname{rot} \vec{\mathbf{U}}^1)^2 + \kappa^2 (\vec{\mathbf{U}}^1)^2\} dv, \quad (18)$$

has the same form as the Hamiltonian of a meson field in free space; the last term,

$$2\mathcal{L}_F = - \int \{ \vec{\mathbf{M}} (\vec{\mathbf{U}}^0 + \vec{\mathbf{U}}^1) + \vec{\mathbf{T}} (\vec{\mathbf{F}}^0 + \vec{\mathbf{F}}^1) \} dv, \quad (19)$$

which represents both a direct interaction between the heavy particles and an interaction between these particles and the non-static meson fields, is only of the first order in the velocities. In fact, the remaining cross-terms, which occur when the substitution (15) is carried out,

$$\int \{ \vec{\mathbf{F}}^0 \vec{\mathbf{F}}^1 - \mathbf{V}^0 \operatorname{div} \vec{\mathbf{F}}^1 \} dv + \int \{ \vec{\mathbf{G}}^0 \operatorname{rot} \vec{\mathbf{U}}^1 + \kappa^2 \vec{\mathbf{U}}^0 \vec{\mathbf{U}}^1 \} dv,$$

reduce by partial integrations to

$$\int \{ \vec{\mathbf{F}}^0 + \operatorname{grad} \mathbf{V}^0 \} \vec{\mathbf{F}}^1 dv + \int \{ \operatorname{rot} \vec{\mathbf{G}}^0 + \kappa^2 \vec{\mathbf{U}}^0 \} \vec{\mathbf{U}}^1 dv,$$

i. e. to zero in virtue of the equations (9) and (10).

Now, it must be observed that, according to the definitions (15), the different components of  $\vec{\mathbf{U}}^1$ ,  $\vec{\mathbf{F}}^1$  do not commute with all the coordinates of the heavy particles, so that the terms of the Hamiltonian relating to the nuclear particles alone are not commutable with  $\mathcal{H}_F^1$  and that, therefore, not the whole interaction of the system is represented by

the terms  $\mathcal{H}_F^0$  and  $\mathcal{L}_F$ . This incompleteness of separation arises, however, only from the non-commutability of the matrices  $\vec{\sigma}^{(i)}$ ,  $\rho^{(i)}$ ,  $\tau^{(i)}$  and, if one could look apart from this non-commutability, the variables  $\vec{U}^1$ ,  $\vec{F}^1$  would even satisfy the canonical commutation rules. The separation (15) would then be part of a canonical transformation which, applied to  $\mathcal{H}_F$ , would also effect a separation of this function into terms of direct interaction between the heavy particles and the Hamiltonian (18) of pure meson fields, with a small remaining interaction between these fields and the heavy particles.

Let  $\mathcal{O}$  denote the unitary operator of such a canonical transformation, defining any new variable  $A'$  in terms of the old variables by the formula  $A' = \mathcal{O}^{-1}A \mathcal{O}$ . The Hamiltonian of the system in terms of the new variables is then simply given by the expression  $\mathcal{O}' \mathcal{H}' \mathcal{O}'^{-1}$ , where  $\mathcal{O}'$  and  $\mathcal{H}'$  are the same functions of the new variables as the functions  $\mathcal{O}$  and  $\mathcal{H}$  of the old variables, the latter function being defined by (5), (6), (7); we have, of course, identically  $\mathcal{O}' = \mathcal{O}$ . The neglect of the non-commutability of the matrices  $\vec{\sigma}^{(i)'}$ ,  $\rho^{(i)'}$ ,  $\tau^{(i)'}$  in the calculation of such an expression means neglecting some terms which contain linearly the commutators of these matrices with  $\mathcal{H}'$ , i. e. on account of the relation

$$[A', \mathcal{H}'] = \mathcal{O}^{-1} [A, \mathcal{H}] \mathcal{O} = \hbar c i \mathcal{O}^{-1} \dot{A} \mathcal{O}$$

the time-variations of the matrices  $\vec{\sigma}^{(i)}$ ,  $\rho^{(i)}$ ,  $\tau^{(i)}$ . If we therefore conveniently define as static interactions those which are independent of the time-variations  $\dot{x}^{(i)} = \vec{\sigma}^{(i)}$ ,  $\dot{\rho}^{(i)}$ ,  $\dot{\tau}^{(i)}$  of the variables of the nuclear particles\*,

\* In his papers cited above<sup>9)</sup>, E. STÜCKELBERG proposes a definition of the expression "static interaction" which, as he also points out in a

we see that the canonical transformation considered will lead to the separation of all such static interaction terms in the Hamiltonian. The direct interaction term contained in  $\mathcal{W}_F$  being obviously of non-static character, the energy of static interaction of the heavy particles is thus simply obtained by putting in the expression (17) for  $\mathcal{H}_F^{\circ}$  all  $\rho_3^{(i)}$  equal to 1; the remaining non-static part of  $\mathcal{H}_F^{\circ}$  is only of the second order in the velocities.

The explicit expression of the operator  $\mathcal{S}$  of a canonical transformation which, under neglect of the non-commutability of  $\vec{\sigma}^{(i)}$ ,  $\rho^{(i)}$ ,  $\mathbf{r}^{(i)}$ , contains the formulae (15), is easily verified to be\*

$$\text{with } \left. \begin{aligned} \mathcal{S} &= e^{\frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}_F} \\ \mathcal{H}_F &= \int \{ \vec{\mathbf{F}}^{\circ} \vec{\mathbf{U}} - \vec{\mathbf{U}}^{\circ} \vec{\mathbf{F}} \} dv. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

We have in fact

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{U}}' &= \mathcal{S}^{-1} \vec{\mathbf{U}} \mathcal{S} = \vec{\mathbf{U}} + \mathcal{S}^{-1} [\vec{\mathbf{U}}, \mathcal{S}] = \vec{\mathbf{U}} + \frac{i}{\hbar c} [\vec{\mathbf{U}}, \mathcal{H}_F] \\ &= \vec{\mathbf{U}} - \vec{\mathbf{U}}^{\circ} \equiv \vec{\mathbf{U}}^1, \end{aligned}$$

and similarly

$$\vec{\mathbf{F}}' = \vec{\mathbf{F}} - \vec{\mathbf{F}}^{\circ} \equiv \vec{\mathbf{F}}^1,$$

since  $[\vec{\mathbf{A}}, \mathcal{S}] = \mathcal{S} \frac{i}{\hbar c} [\vec{\mathbf{A}}, \mathcal{H}_F]$ , when  $[\vec{\mathbf{A}}, \mathcal{H}_F]$  is commutable with  $\mathcal{H}_F$ , which is the case for  $\vec{\mathbf{A}} = \vec{\mathbf{U}}$  and  $\vec{\mathbf{A}} = \vec{\mathbf{F}}$ ,

note to "Nature", **143**, 560 (1939), differs from the definition adopted here by excluding only the terms depending on the  $\vec{x}$ . As will appear in Part II, the present definition would seem more convenient for the formulation of the restrictions to be imposed on the physical interpretation of the formalism.

\* Of course, the operator  $\mathcal{S}$  is not uniquely determined; another possible choice would be, for example,

$$\mathcal{S} = e^{\frac{i}{\hbar c} \int \vec{\mathbf{F}}^{\circ} \vec{\mathbf{U}} dv} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar c} \int \vec{\mathbf{U}}^{\circ} \vec{\mathbf{F}} dv}.$$

About this point, see p. 37.

when we neglect the non-commutability of spin and isotopic spin operators. Always with this last restriction, the transformation  $\mathcal{S}$  leaves all the variables of the nuclear particles unchanged with the exception of the momenta  $\vec{p}^{(i)}$ . In terms of the new variables, the Hamiltonian of the system is given by

$$\mathcal{S}' \mathcal{H}' \mathcal{S}'^{-1} = \mathcal{S}' \mathcal{H}'_k \mathcal{S}'^{-1} + \mathcal{S}' \mathcal{H}'_F \mathcal{S}'^{-1},$$

where  $\mathcal{S}'$ , as already stated, is the same function of the new variables as the function  $\mathcal{S}$  of the old variables defined by (20). The term  $\mathcal{S}' \mathcal{H}'_k \mathcal{S}'^{-1}$  differs from the kinetic energy  $\mathcal{H}'_k$  of the heavy particles only through new interaction terms

$$\mathcal{S}'^{-1} [\mathcal{H}'_k, \mathcal{S}'] = \sum_i \vec{\alpha}^{(i)} \cdot \mathcal{S}'^{-1} [\vec{p}^{(i)'}, \mathcal{S}']$$

of the first order in the velocities, while of course

$$\mathcal{S}' \mathcal{H}'_F \mathcal{S}'^{-1} = \mathcal{H}_F^0 + \mathcal{H}_F^1 + \mathcal{H}_F^2$$

with the definitions (17), (18) and (19).

### 3. Pseudoscalar meson theory.

The method explained in the preceding section may immediately be applied to any other type of meson field. Since the procedure is entirely similar in all cases, we shall in this section give a brief treatment only of the pseudoscalar meson theory, which, as stated in the Introduction, will be used extensively in the following. The field components here consist of pseudoscalars  $\Psi$  and pseudo-four-vectors  $(\vec{\Gamma}, \Phi)$  satisfying the equations

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\Psi} = \Phi - Q \\ -\dot{\Phi} = \kappa^2 \Psi + \operatorname{div} \vec{\Gamma} - R, \end{array} \right\} \quad (21)$$

$$\vec{\Gamma} = -\operatorname{grad} \Psi + \vec{P}, \quad (22)$$

in which the sources of the field are represented by the density functions

$$R = f_1 \sum_i \tau^{(i)} \rho_2^{(i)} \delta(\vec{x} - \vec{x}^{(i)}), \quad (23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{P} = \frac{f_2}{\kappa} \sum_i \tau^{(i)} \vec{\sigma}^{(i)} \delta(\vec{x} - \vec{x}^{(i)}), \\ Q = \frac{f_2}{\kappa} \sum_i \tau^{(i)} \rho_1^{(i)} \delta(\vec{x} - \vec{x}^{(i)}), \end{array} \right\} \quad (24)$$

transforming respectively as pseudoscalars and pseudo-four-vectors; the constants  $f_1$  and  $f_2$  are again chosen so as to have the dimensions of an electric charge. The quantities  $R$  and  $Q$  are of the first order in the velocities.

The field equations (21), with  $\vec{\Gamma}$  defined by (22), appear as canonical equations if we regard the  $\Psi$ 's as canonical variables with conjugate momenta  $\Phi$ , obeying the commutation rules

$$[\Phi_m(\vec{x}, t), \Psi_n(\vec{x}', t)] = \frac{\hbar c}{i} \delta(\vec{x} - \vec{x}') \cdot \delta_{mn}, \quad (25)$$

etc., and if we take for the field Hamiltonian, including interaction with the nuclear particles,

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_\Phi = & \frac{1}{2} \int \{ \Phi^2 + (\vec{\Gamma})^2 + \kappa^2 \Psi^2 \} dv - \int \{ R\Psi + Q\Phi \} dv \\ & + \frac{1}{2} \int \{ Q^2 - \vec{P}^2 \} dv. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

From the point of view of the derivation of the field equations (21), the addition to the Hamiltonian of the last integral, which is an invariant function of the variables of the heavy particles, remains of course arbitrary. The reason for its inclusion in the present case, in contrast to the omission of the corresponding integral  $\frac{1}{2} \int \{(\vec{T})^2 - (\vec{S})^2\} dv$  in the vector meson theory, will become apparent in the next section.

The static parts  $\Psi^\circ, \Phi^\circ$  of the pseudoscalar meson fields will be defined as the solution of the equations

$$\Phi^\circ = 0, \quad (27)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\mathbf{I}}^{\circ} = -\text{grad } \Psi^\circ + \vec{\mathbf{P}} \\ \text{div } \vec{\mathbf{I}}^{\circ} + \kappa^2 \Psi^\circ = 0; \end{array} \right\} \quad (28)$$

the equations (28) are equivalent to

$$\Delta \Psi^\circ - \kappa^2 \Psi^\circ = \text{div } \vec{\mathbf{P}}, \quad (29)$$

giving

$$\Psi^\circ = - \int \text{div } \vec{\mathbf{P}}(\vec{x}') \cdot \varphi(r) dv'. \quad (30)$$

Defining new field variables  $\Psi^1, \Phi^1$  by the relations

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi = \Psi^\circ + \Psi^1 \\ \Phi = \Phi^1, \end{array} \right\} \quad (31)$$

we obtain a separation of the Hamiltonian

$$\mathcal{H}_\Phi = \mathcal{H}_\Phi^\circ + \mathcal{H}_\Phi^1 + \mathcal{L}_\Phi \quad (32)$$

entirely analogous to (16), since the cross-terms again vanish on account of (28). We have here

$$\mathcal{H}_\Phi^0 = \frac{1}{2} \int \{ (\vec{\mathbf{I}}^0)^2 + \kappa^2 (\Psi^0)^2 - (\vec{\mathbf{P}})^2 \} dv, \quad (33)$$

$$\mathcal{H}_\Phi^1 = \frac{1}{2} \int \{ (\Phi^1)^2 + (\text{grad } \Psi^1)^2 + \kappa^2 (\Psi^1)^2 \} dv, \quad (34)$$

$$\mathcal{W}_\Phi = - \int \{ \mathbf{R}(\Psi^0 + \Psi^1) + \mathcal{Q} \Phi^1 \} dv + \frac{1}{2} \int \mathcal{Q}^2 dv. \quad (35)$$

If we again provisorily look apart from the non-commutability of spin and isotopic spin matrices, we see that this separation is effected by applying to the total Hamiltonian  $\mathcal{H}_k + \mathcal{H}_\Phi$  a canonical transformation, the operator of which is

$$\mathcal{S} = e^{\frac{i}{hc} \mathcal{A} \Phi},$$

with

$$\mathcal{H}_\Phi = \int \Psi^0 \Phi dv. \quad (36)$$

The static interaction is in this case given by (33).

#### 4. Calculation of the static interaction potentials.

It remains to put the static interactions derived in the preceding sections into the form of potential energies of the heavy particles, i. e. to express them as explicit functions of the dynamical variables of these particles. Let us begin with the expression (17) relative to the vector meson theory. By partial integrations and use of the equations (9) and (10), we find readily

$$\mathcal{H}_F^0 = \frac{1}{2} \int \{ \mathbf{V}^0 \mathbf{N} + \vec{\mathbf{G}}^0 \vec{\mathbf{S}} \} dv;$$

with the help of (14) and (13), we obtain further\* from the definition (10)

$$\left. \begin{aligned} \vec{G}^\circ &= \vec{S} - \text{rot} \int (\vec{S}(\vec{x}') \wedge \text{grad}' \varphi) dv' \\ &= \vec{S} + \int \vec{S}(\vec{x}') \Delta' \varphi dv' + \int (\vec{S}(\vec{x}') \cdot \text{grad}') \text{grad} \varphi dv' \\ &= \kappa^2 \int \vec{S}(\vec{x}') \varphi dv' + \int (\vec{S}(\vec{x}') \cdot \text{grad}') \text{grad} \varphi dv', \end{aligned} \right\} (37)$$

so that we get

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_F^\circ &= \frac{1}{2} \int \mathbf{N}(\vec{x}) \mathbf{N}(\vec{x}') \varphi(r) dv dv' \\ &+ \frac{\kappa^2}{2} \int \vec{S}(\vec{x}) \vec{S}(\vec{x}') \varphi(r) dv dv' \\ &+ \frac{1}{2} \int (\vec{S}(\vec{x}) \text{grad}) (\vec{S}(\vec{x}') \text{grad}') \varphi(r) dv dv', \end{aligned} \right\} (38)$$

and finally, introducing through (3) and (4) the variables of the heavy particles,

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_F^\circ &= \frac{1}{2} \sum_{i,k} (\mathbf{r}^{(i)} \mathbf{r}^{(k)}) \cdot \left\{ g_1^2 + g_2^2 \rho_3^{(i) \rightarrow (i)} \sigma^{(i)} \rho_3^{(k) \rightarrow (k)} \sigma^{(k)} \right\} \\ &+ \left( \frac{g_2}{\kappa} \right)^2 \left( \rho_3^{(i) \rightarrow (i)} \text{grad}^{(i)} \right) \left( \rho_3^{(k) \rightarrow (k)} \text{grad}^{(k)} \right) \varphi(r^{(ik)}), \\ &\left( r^{(ik)} = \left| \vec{x}^{(i)} - \vec{x}^{(k)} \right| \right), \end{aligned} \right\} (39)$$

If we put all  $\rho_3^{(i)} = 1$ , this expression gives the potential energy of static interaction due to the vector meson fields, including—as a defect inevitable in any theory treating the nuclear particles as material points—the infinite static self-energies of these particles.

\* When necessary, we affect the operators grad, div, rot ... with the same index as the point at which the derivatives are to be taken.

Passing now to the case of the pseudoscalar meson theory, we get similarly from (33) and (28)

$$\mathcal{H}_\Phi^\circ = \frac{1}{2} \int \left\{ \vec{\Gamma}^{\circ} \cdot \vec{P} - (\vec{P})^2 \right\} dv,$$

and, with (30),

$$\left. \begin{aligned} \vec{\Gamma}^{\circ} &= \vec{P} - \text{grad} \int \vec{P}(\vec{x}') \text{grad}' \varphi dv' \\ &= \vec{P} - \int \left( \vec{P}(\vec{x}') \cdot \text{grad}' \right) \text{grad} \varphi dv', \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

so that the static interaction in this case becomes

$$\mathcal{H}_\Phi^\circ = -\frac{1}{2} \int \left( \vec{P}(\vec{x}) \text{grad} \right) \left( \vec{P}(\vec{x}') \text{grad}' \right) \varphi(r) dv dv' \quad (41)$$

or, on account of (24),

$$\mathcal{H}_\Phi^\circ = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} \left( \mathbf{T}^{(i)} \mathbf{T}^{(k)} \right) \left( \frac{f_2}{\kappa} \right)^2 \left( \vec{\sigma}^{(i)} \text{grad}^{(i)} \right) \left( \vec{\sigma}^{(k)} \text{grad}^{(k)} \right) \varphi(r^{(ik)}). \quad (42)$$

It will be observed that, if the invariant  $\frac{1}{2} \int \left\{ \mathcal{Q}^2 - (\vec{P})^2 \right\} dv$  had not been included in the Hamiltonian  $\mathcal{H}_\Phi$  defined by (26), we would have obtained a supplementary static interaction

$$\frac{1}{2} \int (\vec{P})^2 dv = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left( \mathbf{T}^{(i)} \mathbf{T}^{(k)} \right) \left( \vec{\sigma}^{(i)} \vec{\sigma}^{(k)} \right) \delta(\vec{x}^{(i)} - \vec{x}^{(k)}),$$

which, as discussed by KEMMER<sup>18)</sup>, is of so strongly singular a character that it could not give any finite binding energy for the deuteron. With our choice of the Hamiltonian  $\mathcal{H}_\Phi$  this singular term is eliminated, and there occurs instead a term  $\frac{1}{2} \int \mathcal{Q}^2 dv$  which, though of the same type, is only of the second order in the velocities and

therefore inseparable from all other infinite terms to be discarded according to the correspondence point of view developed in Part II. In the vector meson theory, no such singular terms occur if, following YUKAWA<sup>17)</sup>, the Hamiltonian (7) is adopted in preference to an expression differing from (7) by the term  $\frac{1}{2} \int \{(\vec{\mathbf{T}})^2 - (\vec{\mathbf{S}})^2\} dv$ , which has been considered by other authors<sup>17)</sup>. This would perhaps appear as a natural way of removing the arbitrariness connected with the occurrence in the formalism of such singular terms of direct coupling between the nuclear particles.

For the two remaining types of meson fields, we shall only write down the expressions for the static interactions, resulting from entirely similar considerations:

Scalar meson field:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,k} (\mathbf{T}^{(i)} \mathbf{T}^{(k)}) f_1'^2 \varphi(r^{(ik)}). \quad (43)$$

Pseudovector meson field:

$$\left. \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i,k} (\mathbf{T}^{(i)} \mathbf{T}^{(k)}) \left\{ g_1'^2 \left( \vec{\sigma}^{(i)} \vec{\sigma}^{(k)} \right) \right. \\ & \left. + \left[ \left( \frac{g_1'}{\kappa} \right)^2 - \left( \frac{g_2'}{\kappa} \right)^2 \right] \left( \vec{\sigma}^{(i)} \text{grad}^{(i)} \right) \left( \vec{\sigma}^{(k)} \text{grad}^{(k)} \right) \right\} \varphi(r^{(ik)}). \end{aligned} \right\} (44)$$

Comparing the expressions (39), (42), (43), (44), we see that they contain three different kinds of potentials, viz. (apart from the dependence on isotopic spin common to all of them): 1) a potential  $\varphi(r^{(ik)})$  depending only on the mutual distances of the nuclear particles; 2) a spin-spin coupling  $\left( \vec{\sigma}^{(i)} \vec{\sigma}^{(k)} \right) \varphi(r^{(ik)})$ ; 3) a directional coupling

$$\frac{1}{\kappa^2} (\vec{\sigma}^{(i)} \text{grad}^{(i)}) (\vec{\sigma}^{(k)} \text{grad}^{(k)}) \varphi(r^{(ik)})$$

which, apart from the sign, is of the type of a dipole interaction. The most general form of static interaction, resulting from an arbitrary mixture of the four types of meson fields is, therefore, a linear combination of these three kinds of potentials,

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i,k} (\mathbf{r}^{(i)} \mathbf{r}^{(k)}) \left\{ G_1 + G_2 (\vec{\sigma}^{(i)} \vec{\sigma}^{(k)}) \right. \\ & \left. + \frac{G_3}{\kappa^2} (\vec{\sigma}^{(i)} \text{grad}^{(i)}) (\vec{\sigma}^{(k)} \text{grad}^{(k)}) \right\} \varphi(r^{(ik)}), \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

with coefficients given by

$$\left\{ \begin{aligned} G_1 &= g_1^2 - f_1'^2 \\ G_2 &= g_2^2 - g_1'^2 \\ G_3 &= g_2^2 - f_2'^2 - g_1'^2 + g_2'^2. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

## Part II.

### Limitations of the Formalism.

#### 1. Difficulties arising from the potential of dipole interaction type.

For the fixation of the choice between the four possible types of meson fields responsible for the nuclear forces, an important criterion is afforded by our empirical knowledge of the stationary states of the deuteron. In trying to account for the deuteron spectrum by means of one type of meson fields only, vector meson fields have generally been adopted<sup>17)</sup>, in spite of the fact that the corresponding static interaction (39) includes a term of dipole interaction type which, strictly speaking, makes the existence of stationary states of finite binding energy impossible. In view of the provisory character of any quantum field theory at the present stage, this difficulty might, in fact, not be deemed fundamental, and it might be attempted to avoid it by a cutting-off prescription. Such an attempt, carried out by BETHE<sup>10)</sup>, has led to the conclusion that, while the way in which the cutting-off is performed is of small influence on the results, the value to be assumed for the cutting-off radius depends critically on the combination of charged and neutral meson fields adopted: if one uses the symmetrical combination proposed by KEMMER,

the cutting-off radius should be chosen larger than the range of the nuclear forces, and a reasonable value of this radius could only be obtained if the meson field were assumed to be purely neutral. Even looking apart from the unsatisfactory character, pointed out in the Introduction, of a purely neutral meson theory of nuclear forces, any meson theory involving forces of the dipole interaction type is affected, however, as we shall now proceed to show, by a more serious difficulty, due to the non-static effects connected with such forces.

In order to get an idea of the nature of these non-static effects, we have, according to the considerations of section 2 of Part I, to examine the time-derivatives of the dynamical variables of the nuclear particles occurring in the expression of the transformation matrix  $\mathcal{O}$ , i. e.  $\vec{x}^{(i)}$ ,  $\vec{\sigma}^{(i)}$ ,  $\rho_3^{(i)}$ ,  $\mathbf{T}^{(i)}$ ; neglecting all terms depending on the velocities of the heavy particles, we are left with the consideration of  $\dot{\vec{\sigma}}^{(i)}$  and  $\dot{\mathbf{T}}^{(i)}$ . The motions corresponding to these time-variations may be described as a precession of the vector  $\vec{\sigma}^{(i)}$  in ordinary space and of the vector  $\mathbf{T}^{(i)}$  in symbolic space; for instance, in the most familiar case of the vector meson theory, developed in Section I of Part I, these motions are defined, to the approximation indicated, by the equations\*

$$\left. \begin{aligned} \dot{\vec{\sigma}}^{(i)} &= \frac{1}{\hbar c} \frac{g_2}{\kappa} \mathbf{T}^{(i)} \left[ \vec{\mathbf{G}}(\vec{x}^{(i)}) \wedge \vec{\sigma}^{(i)} - \vec{\sigma}^{(i)} \wedge \vec{\mathbf{G}}(\vec{x}^{(i)}) \right], \\ \dot{\mathbf{T}}^{(i)} &= \frac{1}{\hbar c} \left\{ \left[ g_1 \mathbf{V}(\vec{x}^{(i)}) + \frac{g_2}{\kappa} \vec{\mathbf{G}}(\vec{x}^{(i)}) \cdot \vec{\sigma}^{(i)} \right] \mathbf{\Lambda} \mathbf{T}^{(i)} + \text{conj.} \right\} \end{aligned} \right\} (47)$$

\* The symbols  $\wedge$  and  $\mathbf{\Lambda}$  indicate a vector product in ordinary and symbolic space respectively. The abbreviation "conj." will sometimes be used to represent the Hermitian conjugate of the expression preceding it.

(In the last formula, a term proportional to the small quantity  $\frac{(M_N - M_P)c}{\hbar\kappa}$  has been neglected). A criterion of the importance of the non-static effects can be derived from an investigation of the amount of these precessions which is due to the static part of the meson fields. In our example of the vector meson theory, we obtain the corresponding time-variations by inserting in (47) the expressions (14) and (37) of  $\mathbf{V}^\circ$  and  $\vec{\mathbf{G}}^\circ$ :

$$\left. \begin{aligned} \dot{\vec{\sigma}}^{(i)} &= \left\{ \frac{2}{\hbar c} \left( \frac{g_2}{\kappa} \right)^2 \sum_{i \neq k} (\mathbf{T}^{(i)} \mathbf{T}^{(k)}) \left[ \kappa^2 \vec{\sigma}^{(k)} \right. \right. \\ &+ \left. \left. (\vec{\sigma}^{(k)} \text{grad}^{(k)}) \text{grad}^{(i)} \right] \varphi(r^{(ik)}) \right\} \Lambda \vec{\sigma}^{(i)}, \\ \dot{\mathbf{T}}^{(i)} &= \left\{ \frac{2}{\hbar c} \sum_{i \neq k} \left[ g_1^2 + \left( \frac{g_2}{\kappa} \right)^2 (\kappa^2 \vec{\sigma}^{(k)} \cdot \vec{\sigma}^{(i)} \right. \right. \\ &+ \left. \left. (\vec{\sigma}^{(k)} \text{grad}^{(k)}) (\vec{\sigma}^{(i)} \text{grad}^{(i)}) \right] \varphi(r^{(ik)}) \mathbf{T}^{(k)} \right\} \mathbf{A} \mathbf{T}^{(i)}, \end{aligned} \right\} (48)$$

the terms corresponding to  $k = i$  in the summations vanishing automatically. On account of the separation (16) of the Hamiltonian, these equations are of course simply

$$\dot{\vec{\sigma}}^{(i)} = \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}_F^\circ, \vec{\sigma}^{(i)}], \quad \dot{\mathbf{T}}^{(i)} = \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}_F^\circ, \mathbf{T}^{(i)}],$$

with  $\mathcal{H}_F^\circ$  given by (39); and, for the most general form of meson theory, the corresponding equations may be obtained in the same way,  $\mathcal{H}_F^\circ$  being replaced by the general expression (45):

$$\left. \begin{aligned}
 \dot{\vec{\sigma}}^{(i)} &= \left\{ \frac{2}{\hbar c} \sum_{i \neq k} (\mathbf{T}^{(i)} \mathbf{T}^{(k)}) \left[ G_2 \vec{\sigma}^{(k)} \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \frac{G_3}{\kappa^2} (\vec{\sigma}^{(k)} \text{grad}^{(k)}) \text{grad}^{(i)} \right] \varphi(r^{(ik)}) \right\} \wedge \vec{\sigma}^{(i)} \\
 \dot{\mathbf{T}}^{(i)} &= \left\{ \frac{2}{\hbar c} \sum_{i \neq k} \left[ G_1 + G_2 (\vec{\sigma}^{(i)} \vec{\sigma}^{(k)}) \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \frac{G_3}{\kappa^2} (\vec{\sigma}^{(k)} \text{grad}^{(k)}) (\vec{\sigma}^{(i)} \text{grad}^{(i)}) \right] \varphi(r^{(ik)}) \mathbf{T}^{(k)} \right\} \wedge \mathbf{T}^{(i)}.
 \end{aligned} \right\} (49)$$

Now, it is clear that if the periods of such precessions are not large compared with the time of propagation of the main part of the non-static meson fields through a distance of the order of the range of the static nuclear forces, there is no justification in using only the static parts of the meson fields for the determination of the stationary states of a nuclear system. According to (49), the angular velocity of precession of spin and isotopic spin of a nuclear particle is, for sufficiently small values of the distance  $r$  of the next neighbour in the nuclear configuration considered, of the order of magnitude  $\frac{1}{\hbar} \frac{G_3}{\kappa^2} \frac{1}{4\pi r^3}$  if  $G_3 \neq 0$ , and  $\frac{1}{\hbar} G \frac{1}{4\pi r}$  if  $G_3 = 0$ ,  $G$  being written for  $G_1$  or  $G_2$ ; on the other hand, the time of propagation of the main part of the non-static meson fields through the distance  $\kappa^{-1}$  will be of the same order of magnitude as  $\frac{1}{\kappa c}$ . The condition just formulated defines therefore a critical value  $r_c$  of the distance  $r$ , such that the consideration of the non-static forces will be important as soon as  $r < r_c$ . If the theory involves static couplings of the dipole interaction type, we have therefore

$$\kappa r_c = \sqrt[3]{\frac{G_3}{4\pi \hbar c}}, \quad (50)$$

while, if no such couplings occur, we find for the critical distance the smaller value

$$\kappa r_c = \frac{G}{4\pi\hbar c}. \quad (51)$$

In a purely neutral meson theory, entirely similar considerations apply to the  $\vec{\sigma}$ -precession. In particular, taking the theory of neutral vector mesons investigated by BETHE<sup>10)</sup>, for which he gives\*

$$\frac{G_3}{4\pi\hbar c} \equiv \frac{g_2^2}{4\pi\hbar c} = 0.08,$$

we see that the critical distance given by (50) is of the same order of magnitude as the cutting-off radius

$$\kappa r_0 = 0.320 \text{ or } 0.436.$$

It would, therefore, not seem consistent to disregard the non-static forces even in a treatment involving a cutting-off prescription. Neither can there be any hope that an explicit consideration of the precession effects just discussed would permit to avoid the singularities of dipole interaction type, since the contributions to the energy of the system arising from these effects are of an essentially different form. Above all, however, such large precession effects, although not directly depending on the quantization of the meson fields, could not be unambiguously separated from the typical quantum effects which give rise to the well-known divergences of any theory of quantized fields. We may, therefore, conclude that, within the frame of the present formalism, we can only expect to obtain a meson

\* The explicit appearance of the factor  $4\pi$  is due to our use of units analogous to the Heaviside units of electrodynamics.

field theory capable of consistent interpretation (to a sufficiently restricted extent) if all couplings of dipole interaction type are eliminated at the outset, i. e. if

$$G_3 = 0. \quad (52)$$

On the other hand, a more detailed examination of the non-static meson fields due to the spin and isotopic spin precessions, to which we will come back in section 5, shows that, in a theory which does not involve any coupling of dipole interaction type, the effect of these fields on the stationary states of a nuclear system will actually be much smaller than that of the static forces, if the mean distance between any pair of nuclear particles in such a state is larger than the critical distance defined by (51). A comparison with the empirical data, which will be given later in connection with the discussion of the properties of the deuteron, shows that the last condition is well fulfilled for ordinary nuclear systems. As regards the difficulties of field quantization, we might perhaps expect that the unambiguous conclusions derived by completely disregarding them would still be reliable provided the theory using the unquantized fields does not itself contain any ambiguity. From this point of view, we should conclude that, in a meson theory satisfying, besides (52), the condition just discussed, only the static potential will be of importance for the determination of the stationary states of nuclear systems.

## 2. Choice of a special form of meson theory.

Let us now consider the different forms of the meson theory satisfying the requirements in question. In order to secure agreement with the known properties of the sta-

tionary states of the deuteron, we have to impose further restrictions on the static potentials given by these theories. In particular, we shall require that the static potential be attractive in the  $^3S$  and  $^1S$  states of the deuteron, revealed by scattering experiments, and that the  $^3S$ -level be lower than the  $^1S$ -level. It will be seen—always assuming KEMMER's symmetrical combination of charged and neutral meson fields—that these simple qualitative requirements, which lead to two independent inequalities involving  $G_1$  and  $G_2^*$ , are, together with (52), sufficient to restrict the choice of the form of meson theory to an essentially unique possibility.

According to the expression (45) of the static potential, with  $G_3 = 0$ , the mentioned inequalities to be fulfilled by  $G_1$  and  $G_2$  are

$$-3(G_1 + G_2) < G_1 - 3G_2 < 0,$$

which reduce to

$$\left. \begin{aligned} G_1 &> 0, \\ G_2 &> \frac{G_1}{3}. \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

From the values (46) of  $G_1$  and  $G_2$  it is immediately apparent that the conditions (52), (53) cannot be fulfilled by any theory involving only one of the four possible types of meson fields, so that we are led to consider the possible mixtures or "compositions" of two or more of these types of fields. It is then easily verified that, if we try to compose only two types of fields, the only possibility is a mixture of vector and pseudoscalar meson fields satisfying the conditions

$$\left\{ \begin{aligned} f_2^2 &= g_2^2, \end{aligned} \right. \quad (54)$$

$$\left\{ \begin{aligned} g_2^2 &> \frac{1}{3}g_1^2. \end{aligned} \right. \quad (55)$$

It should further be observed that from the point of view of nuclear forces the possible compositions of three or four types of meson fields (obtained by adding to a mixture of vector and pseudoscalar fields either a pseudovector field, or a scalar field, or both) only differ from the composition of two fields just mentioned by unessential numerical changes of the constants  $g$ ,  $f$ , so that their greater complication is not compensated by any advantage\*. We shall therefore in the following adopt the simplest mixture of vector and pseudoscalar meson fields, as defined by the relations (54), (55).

The corresponding Hamiltonian may be written

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_\Phi. \quad (56)$$

with  $\mathcal{H}_k$ ,  $\mathcal{H}_F$ ,  $\mathcal{H}_\Phi$  given by (6), (7) and (26), respectively; the commutation rules between pairs of canonically conjugated variables are given by (8) and (25), all other pairs of variables commuting. The separation of the static potential may be effected by the canonical transformation defined by the operator

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{S} = e^{\frac{i}{\hbar c} \mathcal{K}} \\ \text{with } \mathcal{H} = \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_\Phi, \end{array} \right\} \quad (57)$$

\* An entirely similar discussion may be carried out in the case of a purely neutral meson theory, the static potential being then given by the expression (45) with the factors  $(\mathbf{T}^{(i)} \mathbf{T}^{(k)})$  omitted. The inequalities to be fulfilled by  $G_1$  and  $G_2$  are in this case

$$G_1 + G_2 < G_1 - 3G_2 < 0,$$

reducing to

$$G_1 < 3G_2, \quad G_2 < 0.$$

Also in this case, there is one possible composition of two fields, viz. a mixture of a scalar meson field and a pseudovector meson field, and this possibility is essentially unique.

$\mathcal{H}_F$  and  $\mathcal{H}_\Phi$  being given by (20) and (36); the new variables  $\vec{x} \xrightarrow{(i')} \vec{x}^{(i)}$ ,  $\vec{p} \xrightarrow{(i')} \vec{p}^{(i)}$ ,  $\rho_3 \xrightarrow{(i')} \rho_3^{(i)}$ ,  $\vec{\sigma} \xrightarrow{(i')} \vec{\sigma}^{(i)}$ ,  $\vec{r} \xrightarrow{(i')} \vec{r}^{(i)}$ ;  $\vec{U}'$ ,  $\vec{F}'$ ;  $\Psi'$ ,  $\Phi' = \Phi$  are defined in terms of the old variables by formulae of the type  $A' = \mathcal{S}^{-1} A \mathcal{S}$ . As a function of the new variables, the Hamiltonian takes then the form

$$\mathcal{H} = \mathcal{S}' \mathcal{H}' \mathcal{S}'^{-1}, \quad (58)$$

if  $\mathcal{H}'$  and  $\mathcal{S}'$  denote the same functions of the new variables as the functions  $\mathcal{H}$  and  $\mathcal{S}$  of the old variables defined by (56) and (57). In the next sections, we shall discuss the general features of the physical interpretation of this formal scheme.

### 3. Interpretation of the transformed variables.

The interpretation of the different variables is closely connected with the form of the fundamental integrals of the system, representing its total linear momentum\*

$$\sum_i \vec{p}^{(i)} + \sum_{\mu=1}^3 \int \mathbf{F}^\mu \text{grad } \mathbf{U}^\mu dv - \int \Phi \text{grad } \Psi dv, \quad (59)$$

its total angular momentum\*

$$\left. \begin{aligned} \sum_i \left\{ \vec{x}^{(i)} \wedge \vec{p}^{(i)} + \frac{\hbar c}{2} \vec{\sigma}^{(i)} \right\} + \sum_{\mu=1}^3 \int \mathbf{F}^\mu (\vec{x} \wedge \text{grad}) \mathbf{U}^\mu dv \\ - \int \vec{U} \wedge \vec{F} dv - \int \Phi (\vec{x} \wedge \text{grad}) \Psi dv, \end{aligned} \right\} (60)$$

and its total electric charge

\* The formulae (59) and (60) represent the indicated quantities multiplied by  $c$ .

$$e \sum_i \frac{1 - \tau_{\mathbf{3}}^{(i)}}{2} + \frac{e}{\hbar c} \int \{ \vec{U} \wedge \vec{F} \}_{\mathbf{3}} dv - \frac{e}{\hbar c} \int \{ \Psi \wedge \Phi \}_{\mathbf{3}} dv. \quad (61)$$

The conservation laws for these quantities follow immediately from the invariance properties of the Hamiltonian, since the expressions (59) and (60) are respectively proportional to the operators of the infinitesimal transformations of the groups of translations and rotations in ordinary space, while the expression (61) is closely connected to the component of index  $\mathbf{3}$  of the transformation in isotopic space analogous to a rotation, viz\*.

$$\frac{\hbar c}{2} \sum_i \tau^{(i)} - \int \vec{U} \wedge \vec{F} dv + \int \Psi \wedge \Phi dv \quad (62)$$

(there being here no terms analogous to orbital momenta).

The three integrals (59), (60), (61) have the property of being sums of terms referring separately to the heavy particles and to each type of meson field. As regards the angular momentum, it is further possible to distinguish, for the heavy particles and the vector meson fields, between orbital momentum and spin, while the pseudoscalar meson fields have of course no spin. It is just these additivity properties which provide the justification for the usual interpretations of the variables. This is first of all the case for the variables  $\vec{p}^{(i)}$ ,  $\vec{\sigma}^{(i)}$  and  $\tau^{(i)}$  of the heavy particles; the expression (61) shows further how the two first symbolic components of the field variables are associated with charged mesons, while the components of index  $\mathbf{3}$  correspond to neutral mesons; finally, if the linear momentum (59) is expressed in the usual way as a function of the Fourier

\* The formula (62) represents the indicated quantity multiplied by  $c$ .

amplitudes of the field variables, the resulting expression shows clearly the connection of these amplitudes with mesons of definite momentum.

Now, it is of course desirable that also the transformed variables should possess all the properties just discussed, and it should be pointed out that this is actually the case for the transformation defined by the operator (57). In fact, the invariance of this operator  $\mathcal{O}$  with respect to translations and rotations in ordinary space as well as to rotations in symbolic space leads at once to the conclusion that the operators (59), (60), (62) commute with  $\mathcal{O}$ , so that the integrals of linear momentum, angular momentum and electric charge of the system, in contrast to the energy, are the same functions of the new variables as the functions of the old variables given by (59), (60) and (61).

The requirement that our canonical transformation should thus conserve the form of the integrals (59), (60), (61) restricts to some extent the arbitrariness in the choice of the operator  $\mathcal{O}$  as a product of exponential factors (cf. footnote on p. 18). In the first place, all the exponents must be invariant with respect to ordinary rotations; further, in order to uphold the additivity property of the total electric charge (61), they should be invariant with respect to rotations in symbolic space about the "direction" of index  $\mathfrak{B}$ , i. e. they should be of the form  $A_{\mathfrak{B}} B_{\mathfrak{B}}$ , or  $A_{\mathbf{1}} B_{\mathbf{1}} + A_{\mathbf{2}} B_{\mathbf{2}}$ , or  $\mathbf{A} \mathbf{B}$ . The form (57) for  $\mathcal{O}$  has been adopted only on account of its greater symmetry and simplicity.

#### 4. The Hamiltonian in terms of the new variables.

We shall now proceed to derive a more explicit expression of the Hamiltonian (58) in terms of the new variables, bringing out the effects due to the non-commutability of

the spin and isotopic spin variables. For this purpose, we shall start by replacing in (56)  $\mathcal{H}_F$  and  $\mathcal{H}_\Phi$  by their expressions (16) and (32) resulting from the explicit introduction of the static parts of the meson fields. Neglecting all terms of higher order than the first in the velocities of the heavy particles, we may thus write

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_j(\vec{U}^1, \vec{F}^1; \Psi^1, \Phi^1) + \mathcal{V}, \quad (63)$$

where the first term

$$\mathcal{H}_n = \mathcal{H}_k + \mathcal{V}_n \quad (64)$$

is the sum of the kinetic energy  $\mathcal{H}_k$  and the static interaction

$$\mathcal{V}_n = \frac{1}{2} \sum_{i,k} (\mathbf{r}^{(i)} \mathbf{r}^{(k)}) [g_1^2 + g_2^2 (\vec{\sigma}^{(i)} \vec{\sigma}^{(k)})] \varphi(r^{(ik)}) \quad (65)$$

of the system of nuclear particles, the second term is the function

$$\mathcal{H}_j = \frac{1}{2} \int \left\{ \vec{F}^2 + \kappa^{-2} (\text{div } \vec{F})^2 + (\text{rot } \vec{U})^2 + \kappa^2 \vec{U}^2 \right\} dv \left. \vphantom{\int} \right\} \quad (66)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \left\{ \Phi^2 + (\text{grad } \Psi)^2 + \kappa^2 \Psi^2 \right\} dv$$

representing the Hamiltonian of a system of pure meson fields, taken for the field quantities  $\vec{U}^1, \vec{F}^1; \Psi^1, \Phi^1$  defined by (15) and (31), and the third term is the coupling

$$\mathcal{V} = - \int \left\{ \vec{M} \vec{U} + \vec{T} \vec{F} + \mathbf{R} \Psi + \mathbf{Q} \Phi \right\} dv, \quad (67)$$

of the first order in the velocities.

Now, if  $A$  is any function of the old variables, we have for its expression in terms of the new variables the general formula

$$A = \mathcal{O}' A' \mathcal{O}'^{-1} = A' + \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}', A'] + \dots + \frac{1}{l!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}', A' \right\}^l + \dots, \quad (68)$$

with  $\left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}', A' \right\}^l = \frac{i}{\hbar c} \left[ \underbrace{\mathcal{H}', \frac{i}{\hbar c} \left[ \mathcal{H}', \dots, \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}', A'] \right] \dots}_{(l \text{ brackets})} \right],$

in which  $A'$  denotes in the usual way the same function of the new variables as the function  $A$  of the old variables.

We therefore get

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}'_n + \mathcal{H}'_l(\vec{U}' - \vec{u}', \vec{F}' - \vec{f}'; \Psi' - \psi', \Phi') + 2\mathcal{L}' + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}', \mathcal{H}'_n \right\}^l + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}', 2\mathcal{L}' \right\}^l, \quad (69)$$

with

$$\vec{u}' = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}', \vec{U}'^0 \right\}^l - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}', \vec{U}' \right\}^l \quad (70)$$

and similar formulae for  $\vec{f}'$  and  $\psi'$ . Since we shall in the following make use exclusively of the new variables, we may from now on, for convenience, omit the primes by which they were hitherto distinguished from the old variables.

Noting that

$$\frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \vec{U}] = \vec{U}^{\circ}, \quad \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \vec{F}] = \vec{F}^{\circ}, \quad \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \Psi] = \Psi^{\circ}, \quad (71)$$

we find from (70) for  $\vec{u}, \vec{f}, \psi$  expressions of the type

$$\vec{u} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l}{(l+1)!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, \vec{U}^{\circ} \right\}^l, \quad (72)$$

showing that, as was to be expected, these quantities would vanish if we could look apart from the non-commutability

of all spin variables. It is further apparent that  $\vec{u}, \vec{f}, \Psi$  satisfy equations of the same form as the equations (9), (11), (27), (29) for  $\vec{U}^0, \vec{F}^0, \Psi^0$ . In fact, we have

$$\left. \begin{aligned} \text{grad div } \vec{f} - \kappa^2 \vec{f} &= \text{grad } \mathbf{n} \\ -\text{rot rot } \vec{u} - \kappa^2 \vec{u} &= \text{rot } \vec{s} \\ \text{div grad } \Psi - \kappa^2 \Psi &= \text{div } \vec{p}, \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

with

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{n} &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l}{(l+1)!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, \mathbf{N} \right\}^l \\ \vec{s} &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l}{(l+1)!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, \vec{\mathbf{S}} \right\}^l \\ \vec{p} &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l}{(l+1)!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, \vec{\mathbf{P}} \right\}^l. \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

In particular, we can derive from (73) the expressions

$$\left. \begin{aligned} \text{div } \vec{f} &= - \int \varphi(r) dv' \text{ div grad } \mathbf{n}(\vec{x}') = - \int \mathbf{n}(\vec{x}') \Delta \varphi dv' \\ \text{rot } \vec{u} &= - \int \varphi(r) dv' \text{ rot rot } \vec{s}(\vec{x}') \\ &= \int \vec{s}(\vec{x}') \Delta \varphi \cdot dv' - \int (\vec{s}(\vec{x}') \cdot \text{grad}) \text{ grad } \varphi dv' \\ \text{grad } \Psi &= - \int \varphi(r) dv' \text{ grad div } \vec{p}(\vec{x}') \\ &= - \int (\vec{p}(\vec{x}') \text{ grad}) \text{ grad } \varphi dv'. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Taking account of the formulae (73) and (75), we obtain, according to (66), by means of partial integrations,

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_1(\vec{U} - \vec{u}, \vec{F}' - \vec{f}; \Psi - \psi, \Phi) &= \mathcal{H}_1(\vec{U}, \vec{F}'; \Psi, \Phi) \\ &+ \frac{1}{2} \int \{ -\kappa^{-2} \mathbf{n} \operatorname{div} \vec{F}' + \vec{s} \operatorname{rot} \vec{U} - \vec{p} \operatorname{grad} \Psi \} dv + \text{conj.} \\ &- \frac{1}{2} \int dv dv' \{ \kappa^{-2} \mathbf{n}(\vec{x}) \mathbf{n}(\vec{x}') + \vec{s}(\vec{x}) \vec{s}(\vec{x}') \} \Delta \varphi; \end{aligned} \right\} (76)$$

besides the written terms in (76), there occurs a further expression

$$\int dv dv' \{ (\vec{s}(\vec{x}) \operatorname{grad}) (\vec{s}(\vec{x}') \operatorname{grad}) - (\vec{p}(\vec{x}) \operatorname{grad}) (\vec{p}(\vec{x}') \operatorname{grad}) \} \varphi \quad (77)$$

which, however, vanishes except for terms of at least second order in the velocities.

Turning to the fourth term in (69), we may transform it into

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, \mathcal{H}_n \right\}^l = -\overset{\circ}{\mathcal{H}} - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(l+1)!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, \overset{\circ}{\mathcal{H}} \right\}^l, \quad (78)$$

if we denote in general by  $\overset{\circ}{A}$  the time variation of  $A$

$$\overset{\circ}{A} = \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}_n, A] \quad (79)$$

due to the motion of the nuclear particles under the influence of the static forces; thus

$$\overset{\circ}{\mathcal{H}} = \int \{ \overset{\circ}{F}' \circ \vec{U} - \overset{\circ}{U} \circ \vec{F}' + \overset{\circ}{\Psi} \circ \Phi \} dv. \quad (80)$$

As regards the last term in (69), we may write, on account of (71),

$$\frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \mathcal{L}] = \mathcal{L}_n + \nu \quad (81)$$

$$\text{with } \mathcal{L}_n = - \int \{ \vec{M} \vec{U}^\circ + \vec{T} \vec{F}^\circ + \mathbf{R} \Psi^\circ \} dv \quad (82)$$

and

$$w = - \int \left\{ \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \vec{M}] \vec{U} + \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \vec{T}] \vec{F} + \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \mathbf{R}] \Psi \right. \\ \left. + \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \mathbf{Q}] \Phi \right\} dv; \quad (83)$$

it is readily seen that the factors of the products occurring in  $\mathcal{L}_n$ —and consequently also of those occurring in  $w$ —are commutable, so that both  $\mathcal{L}_n$  and  $w$  are real operators. Using the formulae (9), (14), (30), the term (82) of direct coupling between the nuclear particles is easily brought into the form

$$\mathcal{L}_n = \int \left\{ \vec{M}(\vec{x}') \wedge \vec{S}(\vec{x}) + \mathbf{N}(\vec{x}') \vec{T}(\vec{x}) - \mathbf{R}(\vec{x}') \vec{P}(\vec{x}) \right\} \\ \cdot \text{grad } \varphi \, dv \, dv', \quad (84)$$

or, with the expressions (3), (4), (23), (24), and omitting the undefined contributions which correspond to self-energies ( $i = k$ ),

$$\mathcal{L}_n = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \left( \mathbf{T}^{(i)} \mathbf{T}^{(k)} \right) \left( \vec{\chi}^{\rightarrow(i)} \text{grad}^{(k)} + \vec{\chi}^{\rightarrow(ki)} \text{grad}^{(i)} \right) \varphi(r^{(ik)}), \\ \text{with} \\ \vec{\chi}^{\rightarrow(i)} = \frac{g_1 g_2}{\kappa} \left( \rho_1^{(i)} \rho_3^{(k)} \sigma^{\rightarrow(i)} \wedge \sigma^{\rightarrow(k)} + \rho_2^{(i)} \sigma^{\rightarrow(i)} \right) - \frac{f_1 f_2}{\kappa} \rho_2^{(i)} \sigma^{\rightarrow(k)}. \quad (85)$$

Summing up, we find, on account of (76), (78), and (81), for the expression (69) of the Hamiltonian as a function of the new variables,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{(\text{new var.})} = & \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_f \\
 & - \mathcal{H}^\circ + \frac{1}{2} \int \left\{ -\kappa^{-2} \mathbf{n} \operatorname{div} \vec{\mathbf{F}} + \vec{\mathbf{s}} \operatorname{rot} \vec{\mathbf{U}} - \vec{\mathbf{p}} \operatorname{grad} \Psi \right\} dv + \text{conj.} \\
 & - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(l+1)!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, \mathcal{H}^\circ \right\}^l \\
 & \quad - \frac{1}{2} \int dv dv' \left( \kappa^{-2} \mathbf{n}(\vec{x}) \mathbf{n}(\vec{x}') + \vec{\mathbf{s}}(\vec{x}) \vec{\mathbf{s}}(\vec{x}') \right) \Delta \phi \\
 & + \mathcal{W}_n + \mathcal{W} + w + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(l+1)!} \left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, \mathcal{W}_n + w \right\}^l.
 \end{aligned} \tag{86}$$

It consists of the Hamiltonian  $\mathcal{H}_n$ , given by (64), (65), of the system of nuclear particles with static interactions, the Hamiltonian  $\mathcal{H}_f$ , defined by (66), of the pure meson fields, and several coupling terms, depending on various quantities defined by (67), (74), (80), (83) and (85); it should be remembered that the expression (86) is exact only to the first order in the velocities of the heavy particles. Further, we shall, in all terms containing  $\mathcal{H}^\circ$ , disregard the contributions arising from the mass-terms in the kinetic energy (which represent couplings between the heavy particles and the meson fields), since they involve the factor  $\frac{(M_N - M_P)c}{\hbar \kappa}$ , which is small compared with  $\frac{G}{4\pi \hbar c}$ .

For later purposes, let us write down the field equations derived from (86), when we look apart from all velocity dependence, and thus in particular cancel the terms of the last line in (86):

$$\left\{ \begin{aligned}
 \dot{\vec{\mathbf{U}}} &= -\vec{\mathbf{F}} + \kappa^{-2} \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{\mathbf{F}} - \vec{\mathbf{U}}^\circ + \vec{\mathbf{O}} \\
 \dot{\vec{\mathbf{F}}} &= \kappa^2 \vec{\mathbf{U}} + \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{\mathbf{U}} - \vec{\mathbf{F}}^\circ + \vec{\mathbf{O}}, \\
 \dot{\Psi} &= \Phi - \Psi^\circ + \mathbf{O} \\
 -\dot{\Phi} &= \kappa^2 \Psi - \Delta \Psi + \mathbf{O};
 \end{aligned} \right. \tag{87}$$

here the "stationary" source densities  $-\vec{U}^\circ$ ,  $-\vec{F}^\circ$ ,  $-\vec{\Psi}$  arise from the term  $-\mathcal{H}^\circ$  in (86), while the symbols  $\vec{O}$ ,  $\mathbf{O}$  denote the source densities derived from all other velocity-independent coupling terms in the Hamiltonian.

In the expressions of the source-densities which we have called "stationary", the velocity-dependent terms are of course to be cancelled, so that these sources just correspond to the precessions of the spins and isotopic spins of the heavy particles under the influence of the static forces. While they are of course independent of the field variables, the other source densities  $\vec{O}$ ,  $\mathbf{O}$  do not contain any field-independent part, since the terms in (86) from which they are derived are at least quadratic functions of the field variables. This follows at once from the remark that  $\left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, A \right\}^l$  ( $l \geq 1$ ), where  $A$  is any function of the variables of the heavy particles alone, is homogeneous of order  $l$  in the field variables. Such a property would be quite trivial, were it not for the non-commutability of the field components  $\vec{U}$  and  $\vec{F}$ ; since these, however, occur only in the combinations  $\int \vec{F}^\circ \vec{U} dv$  and  $\int \vec{U}^\circ \vec{F} dv$ , a reduction of the order of  $\left\{ \frac{i}{\hbar c} \mathcal{H}, A \right\}^l$  in the field variables could only arise through a factor

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar c} \int \vec{F}^\circ(\vec{x}) \cdot [\vec{U}(\vec{x}), \vec{F}(\vec{x}')] \cdot \vec{U}^\circ(\vec{x}') dv dv' \\ = \int \vec{F}^\circ(\vec{x}) \vec{U}^\circ(\vec{x}) dv, \end{aligned}$$

which, according to (9) and  $\text{div } \vec{U}^\circ = 0$ , reduces to zero.

We are now prepared to discuss, in the next section, to what extent an unambiguous solution of the field equations is possible, and whether the non-static meson fields

so obtained are of any importance for the properties of the stationary states of nuclear systems.

### 5. Physical interpretation of the formalism.

The convergence difficulties which prevent a consistent combination of the field concept with the ideas of quantum theory, oblige us to restrict in a suitable way the use of the formalism developed in the preceding sections. In the case of electrodynamics, the choice of the required restrictions is guided by the well-known correspondence argument<sup>11)</sup>. It is true that we have in the present case, on account of the large meson mass, no empirical evidence of field properties of mesons in a domain where quantum effects would be negligible; but just in the critical region, defined by (51), with which we are concerned in the problem of nuclear fields, the influence of the meson mass on the properties of the field becomes unimportant. It therefore seems natural to adopt, in discussing the limitations of the formalism of meson theory, a point of view closely analogous to that of quantum electrodynamics.

The canonical equations derived from the Hamiltonian should thus not be considered as an exact system of equations, but solved by a process of successive approximations in which, starting from a suitably defined unperturbed system, the calculation of the solution corresponding to a given initial state of this system should not be carried further than the first step leading to a non-vanishing result for the effect under consideration; and such results should of course only be considered as reliable if even this first step does not involve any ambiguity.

The justification of such a procedure, as well as the precise way in which it is to be conducted, can only be derived from the treatment of the "corresponding" problem, in which the meson fields are not quantized. If, in such a treatment, we start from a state in which all the field components are zero everywhere, it is clear that, provided the procedure converges, the various interactions between heavy particles and meson fields, and the resulting source densities in the meson field equations, are to be regarded as perturbations of increasing order according to the power to which they contain the field components. We have further to demand that, in the application of the method of successive approximations thus defined to the system of unquantized meson fields, the effects of higher order than those which should alone be retained according to the above prescription be actually negligible.

Looking from this extended "correspondence" point of view at the Hamiltonian (56) expressed by the original variables, we see that a strict application of the prescription just formulated would not lead to any reliable estimate of the binding energy of a nuclear system: it is true that we could in this way derive the expression of a direct coupling between the heavy particles, but we would not be justified in treating such an expression as an operator which, together with the kinetic energy, would determine the stationary states of the nuclear system. A quite analogous situation would of course be met with in electrodynamics, if the same prescription were applied to the Hamiltonian including the longitudinal part of the electric field and vector potential; in fact, a true correspondence with classical theory is only achieved when these longitudinal fields have been eliminated and replaced by the static

Coulomb interaction. It is just the purpose of the canonical transformation discussed in Part I to obtain for the treatment of nuclear systems a starting point comparable to the quantum mechanics of atomic systems. Although the separation of the static part of the fields, performed in this manner, is not a relativistically invariant operation, we have in either case a natural frame of reference (viz. that in which the centre of gravity of the system is at rest), with respect to which such a separation has a well-defined meaning.

We have thus to examine to what extent a consistent use of the scheme based on the Hamiltonian (86), expressed in terms of the transformed variables, may be found by means of the "correspondence" prescription formulated above. For this purpose, we shall first discuss the convergence of the corresponding theory in which the meson fields are not quantized, and afterwards the limitations imposed on the theory by the difficulties of field quantization. In this discussion, we shall of course be concerned with two distinct problems, viz. the influence of the non-static forces on the stationary states of nuclear systems, and the transition processes due to the interaction between such systems and the meson fields.

As regards the calculation of the non-static interaction between heavy particles, arising from unquantized meson fields, we shall first investigate the non-static meson fields due to the stationary source densities in (87). Since we are interested in the values of these fields in the region occupied by the nuclear system, we may neglect the retardation effects; remembering that  $\text{div } \vec{U}^{\circ} = 0$ ,  $\text{rot } \vec{F}^{\circ} = 0$ , we therefore get immediately from (87), for the quasi-stationary fields due to the spin precessions,

$$\vec{U}_s = \kappa^{-2} \overset{\circ}{\vec{F}}', \quad \vec{F}_s = -\overset{\circ}{\vec{U}}, \quad \Phi_s = \overset{\circ}{\Psi}, \quad \Psi_s = 0. \quad (88)$$

In order to estimate the influence of such fields on the stationary states of nuclear systems, we shall compare the interaction energy  $\mathcal{Q}'_s$  to which they give rise with the static interaction  $\mathcal{Q}'_n$ . A sufficiently accurate expression of  $\mathcal{Q}'_s$  is obtained by inserting the fields (88) in the corresponding approximate field Hamiltonian  $\mathcal{H}'_f - \overset{\circ}{\mathcal{H}}$ . Using (13) and

$$\int \varphi(|\vec{x} - \vec{x}'|) \varphi(|\vec{x} - \vec{x}''|) dv = \varphi(|\vec{x}' - \vec{x}''|) \cdot \frac{|\vec{x}' - \vec{x}''|}{2\kappa}, \quad (89)$$

we get

$$\mathcal{Q}'_s = -\frac{1}{2} \int dv' dv'' \left\{ \kappa^{-2} \overset{\circ}{\vec{N}}(\vec{x}') \overset{\circ}{\vec{N}}(\vec{x}'') + \overset{\circ}{\vec{S}}(\vec{x}') \overset{\circ}{\vec{S}}(\vec{x}'') \right\} \varphi(|\vec{x}' - \vec{x}''|) \left( 1 - \frac{\kappa |\vec{x}' - \vec{x}''|}{2} \right); \quad (90)$$

there occurs a further term

$$-\frac{1}{2} \int dv' dv'' \left\{ \overset{\circ}{\vec{S}}(\vec{x}') \text{grad } \varphi(|\vec{x} - \vec{x}'|) \overset{\circ}{\vec{S}}(\vec{x}'') \text{grad } \varphi(|\vec{x} - \vec{x}''|) - \overset{\circ}{\vec{P}}(\vec{x}') \text{grad } \varphi(|\vec{x} - \vec{x}'|) \overset{\circ}{\vec{P}}(\vec{x}'') \text{grad } \varphi(|\vec{x} - \vec{x}''|) \right\} \quad (91)$$

which vanishes to the first order in the velocities. For estimates of order of magnitude, it will be sufficient to consider a pair of nuclear particles at some fixed distance  $r (< \kappa^{-1})$ , the different powers of this distance representing the order of magnitude of the expectation values of the corresponding quantities in the stationary state concerned, provided these expectation values are finite. The relative orders of magnitude of velocity-independent terms of interaction are then conveniently expressed in powers of the parameter

$$\gamma = \frac{G}{4\pi\hbar c} \cdot \frac{1}{\kappa r} \quad (G \propto g_1^2 \text{ or } g_2^2). \quad (92)$$

Thus, by reference to the formulae (49) (with  $G_3 = 0$ ), we see that

$$\mathcal{W}'_s \propto \gamma^2 \mathcal{W}'_n; \quad (93)$$

the requirement that  $\mathcal{W}'_s$  be small compared to  $\mathcal{W}'_n$  leads therefore precisely to the introduction of the critical distance  $r_c$  defined by (51). Passing to the higher approximations in (87), and observing that the order of magnitude of the quantity  $\mathcal{H}$ , in which the stationary fields (88) have been introduced, is just  $\gamma^2$ , we may easily verify that all successive contributions to the interaction between nuclear particles differ as to order of magnitude at most by powers of  $\gamma$ . If we now also take into account the velocity-dependent contributions, we have to introduce, besides  $\gamma$ , another parameter

$$\beta = \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{\kappa r}, \quad (94)$$

where  $v$  represents the order of magnitude of the velocities of the heavy particles. The main velocity-dependent contribution to the coupling between nuclear particles is the term

$$\mathcal{W}'_n \propto \beta \mathcal{W}'_n \quad (95)$$

which, since it does not involve the meson fields, may from our present point of view simply be included in the Hamiltonian of the unperturbed system of nuclear particles, where it will be considered as a correction to the static interaction. The other velocity-dependent couplings, which all represent interactions between the heavy particles and the meson fields, will be seen to give contributions of higher order in  $\beta$  or  $\gamma$ . This holds further for the contributions arising

from the terms of second order in the velocities, which we have omitted from the Hamiltonian (86). Since, for actual nuclear systems,  $\beta$  is numerically about the same as  $\gamma$ , the convergence condition  $\beta \ll 1$  leads again practically to the value of the critical distance  $r_c$  given by (51). It should be observed that, if we had performed the preceding discussion in the case of the pure vector meson theory or any other including static couplings of the dipole interaction type, we would have had to take account of velocity-independent terms corresponding to the first terms of (77) and (91), and we would have been led to a condition involving the critical distance (50) instead of (51).

As is well-known, the quantization of the meson fields implies the occurrence of fluctuating fields even in the absence of any nuclear matter, and the interaction of such zero-fields with any nuclear particle will give rise to an infinite contribution to the self-energy of the particle. While, as we have just seen, the interaction between nuclear particles due to unquantized meson fields could in principle be calculated to any approximation, provided only that the distances involved are larger than the critical distance  $r_c$ , the necessity of avoiding the infinite self-energies due to the zero-fields forces us, in accordance with our general prescription, to discard entirely all non-static terms of direct coupling between nuclear particles (except of course the term  $\mathcal{L}_n$ , included in the unperturbed Hamiltonian of the system of nuclear particles).

The consideration of the probabilities of transition processes due to the interaction between heavy particles and meson fields imposes on the theory, according to HEISENBERG<sup>12)</sup>, a radical limitation arising from the increase of the probabilities of "explosive" processes, when

the energy involved becomes large compared with the rest-energy of the mesons. In fact, if  $\lambda$  is the wave-length of the mesons taking part in the process considered, it is easily seen that, for the first explosive processes to set in when the energy increases, the transition probabilities are proportional to some power of the parameter

$$\alpha = \frac{G}{4\pi\hbar c} \frac{1}{(\kappa\lambda)^2}. \quad (96)$$

The order of magnitude of the energies for which such explosions set in is thus connected, according to (96), with a critical length given by

$$\kappa r_0 = \sqrt{\frac{G}{4\pi\hbar c}}, \quad (97)$$

which is smaller than the critical distance  $r_c$  in the pure vector meson theory, given by (50), but larger than the distance (51) corresponding to the form of the theory which we have adopted. This limitation affects equally any form of meson theory, except<sup>19)</sup> a theory of purely neutral meson fields involving only couplings which depend on the fundamental constant  $g_1$ .

If, as advocated by HEISENBERG, the critical length  $r_0$  has a universal significance, in the sense that the usual concepts of field theory would not be applicable within regions of a linear extension smaller than  $r_0$ , we have to expect in our case a somewhat more rigorous restriction of the domain of applicability of the interaction potentials  $\mathcal{Q}_n$  and  $\mathcal{L}_n$  than that defined by the critical distance  $r_c$ . Still, there remains a range of distances between  $r_0$  and  $\kappa^{-1}$ , where the form of these potentials is significant and where

the treatment of the stationary states of nuclear systems outlined above yields (in contrast to the case of vector meson theory) unambiguous results\*. It seems probable—though by no means certain<sup>20)</sup>— that such results would not be essentially affected by the modifications which a rational introduction of the universal length  $r_0$  in the theory would involve, since these modifications would presumably be confined mainly to regions of linear extensions smaller than  $r_0$ , which are of minor importance for the determination of stationary states.

From the preceding discussion we conclude that, if we treat the Hamiltonian (86) from the correspondence point of view described in this section, we obtain as the only significant interactions between nuclear particles those defined by the potentials  $\mathcal{Q}'_n$  and  $\mathcal{Q}''_n$ ; the other terms of coupling between nuclear particles and meson fields may be used only to calculate, in conformity with the correspondence prescription, the probabilities of the various transition processes involving energies of the mesons not large compared with their rest-energy.

As regards the determination of such transition probabilities, it should be observed that, for purposes of practical calculations, it would in most cases be more advantageous to apply the procedure of successive approximations described to the Hamiltonian (56) expressed in terms of the old variables, since the operator of interaction between nuclear particles and meson fields involved in this Hamiltonian has a much simpler form. If the use of the original

\* It will be noticed that the existence of the universal length  $r_0$  would deprive of any well-defined meaning all potentials of direct interaction between three or more nuclear particles, which, as shown by the preceding discussion, become important only for distances of the order  $r_c$ . Cf. <sup>19 a)</sup>.

variables is thus adopted,—as has naturally been the case in all calculations hitherto carried out,—it is obviously permissible to add to the Hamiltonian of the unperturbed nuclear system the interaction potential  $\mathcal{V}_n + \mathcal{L}_n$ , since this operator does not give any contribution to the matrix elements contained in the expression of the transition probabilities. From the character of the processes involved, it is clear that results obtained in this way should be entirely equivalent to those of calculations using the transformed variables, in spite of the widely different forms of the interaction operator in the two cases. In fact, the probabilities of such processes are proportional to the square of the matrix elements of the operator  $e^{\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}}$  for initial and final states of the whole system, consisting of some stationary state of the unperturbed nuclear system and (at least for one of the two states) one or more meson wave-packets at large distances from the nucleus. If we use the new variables, and if we also apply the transformation  $\mathcal{O}$  to the scheme of representation, we should, according to the conclusions of Section 3, take as wave-functions describing the initial and final states the same functions in the new representation as in the old. Strictly speaking, we have therefore to do with different states in the two cases, but the difference is vanishingly small for the kind of states concerned, since the transformation  $\mathcal{O}$  modifies only the form of the meson field components in the neighbourhood of the nuclear particles.

As an illustration of this point, let us consider the interaction between meson fields and a single nuclear particle; the interaction operators occurring in the two forms of the Hamiltonian are, according to (56) and (86),

$$\left. \begin{aligned} \Theta_{(\text{old var.})} &= \Theta_0 + \mathcal{L}' \\ \Omega_{(\text{new var.})} &= \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \mathcal{H}_k] + \mathcal{L}' + \left\{ \begin{array}{l} \text{terms of higher order} \\ \text{in field components,} \end{array} \right\} \end{aligned} \right\} (98)$$

where  $\mathcal{L}'$  is given by (67) and

$$\Theta_0 = \int \left\{ -\kappa^{-2} \mathbf{N} \operatorname{div} \vec{\mathbf{F}} + \vec{\mathbf{S}} \operatorname{rot} \vec{\mathbf{U}} - \vec{\mathbf{P}} \operatorname{grad} \Psi \right\} dv. (99)$$

A striking difference between these operators is that all velocity-independent terms of first order in the field components have disappeared from the operator corresponding to the use of the new variables. This indicates that the velocity-independent interaction  $\Theta_0$  in the old variables actually gives only velocity-dependent contributions to the probabilities of emission or absorption of single mesons by a nuclear particle. In this simple case, the equivalence of the two modes of calculation of these probabilities is readily verified as follows. Observing that  $\Theta_0 = -\frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \mathcal{H}_f]$ , we may write

$$\Omega = \Theta + \frac{i}{\hbar c} [\mathcal{H}, \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_f] + \left\{ \begin{array}{l} \text{terms of higher} \\ \text{order.} \end{array} \right\} (100)$$

The probability per unit time of a process of emission or absorption of a single meson is in first approximation proportional to the square of the same matrix element of either  $\Theta$  or  $\Omega$ , corresponding to two states of the same unperturbed energy  $\mathcal{H}_k + \mathcal{H}_f$ . Now, according to (100), such matrix elements are actually equal to the approximation considered, since the corresponding matrix element of

$$\frac{i}{\hbar c} \left\{ \mathcal{H} (\mathcal{H}_k + \mathcal{H}_f) - (\mathcal{H}_k + \mathcal{H}_f) \mathcal{H} \right\}$$

is zero.

We should finally like to point out that the use of the transformed variables brings considerable simplification in the discussion of the processes due to the interaction of meson fields and nuclear particles with electromagnetic fields or with electrons and neutrinos. To such problems, which include "optical" properties of nuclei and  $\beta$ -disintegration, we shall come back in later papers.

---

## Part III.

### Stationary states of the deuteron.

We shall now apply the potential of interaction between nuclear particles  $\mathcal{Q}'_n + \mathcal{Q}''_n$ , derived from the special form of meson theory proposed in this paper, to the study of the stationary states of the simplest nuclear system, the deuteron. In this discussion, the velocity-dependent coupling will be treated as a perturbation. We therefore begin by recalling the main features of the solution of the problem for a potential of the form  $\mathcal{Q}'_n$ , as given by KEMMER<sup>18)</sup>, and derive from it a rough fixation of the numerical values of the constants  $|g_1|$  and  $|g_2|$ . We then estimate the influence of the perturbation potential  $\mathcal{Q}''_n$  on the binding energy and eigenfunction of the ground state and, finally, apply the last result to the calculation of the electric quadrupole moment of the deuteron in this state.

#### 1. Stationary states of the deuteron as determined by the static potential.

Let us first consider the stationary states of the deuteron as determined by the static potential  $\mathcal{Q}'_n$ . Following KEMMER<sup>18)</sup>, we describe these states, in the frame of reference in which the centre of gravity is at rest, by the proper solutions of the equation

$$\left\{ \frac{\hbar c}{i} \alpha \text{grad} + \beta M c^2 + \mathcal{Q}'_n(r) \right\} \Psi_E(\vec{x}) = E \Psi_E(\vec{x}), \quad (101)$$

where  $\vec{x} = \vec{x}^{\rightarrow N} - \vec{x}^{\rightarrow P}$  are the relative coordinates\*,  $r = |\vec{x}|$ ,  $\alpha = \alpha^{\rightarrow N} - \alpha^{\rightarrow P}$ ,  $\beta = \rho_3^{\rightarrow N} + \rho_3^{\rightarrow P}$  and  $M \propto M_N \propto M_P$ . As shown by KEMMER, the non-trivial proper solutions reduce to three types, which he denotes by Ia, Ib and IIb, *a* and *b* referring to the even or odd character of the eigenfunctions. In the non-relativistic approximation, types I and II correspond respectively to the triplet and to the singlet system; in this approximation, each state is characterized not only by the energy  $E$  and total angular momentum  $j$ , but further by the orbital momentum  $l$ , and we have

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{for type Ia:} \quad l = j \pm 1, \\ \text{for types Ib and IIb: } l = j. \end{array} \right.$$

The radial part of the "large" (i. e. velocity-independent) components of the proper solutions is in all cases determined by a SCHRÖDINGER equation

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{M} \left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + \Gamma \frac{e^{-\kappa r}}{r} + E \right\} R_l(r) = 0, \quad (102)$$

where

$$\left. \begin{array}{l} \text{for type Ia: } \Gamma = [1 - 2(-1)^j] \frac{(g_1^2 + g_2^2)}{4\pi}, \\ \text{for type Ib: } \Gamma = [1 - 2(-1)^{j+1}] \frac{g_1^2 + g_2^2}{4\pi}, \\ \text{for type IIb: } \Gamma = [2(-1)^j - 1] \frac{-g_1^2 + 3g_2^2}{4\pi}. \end{array} \right\} \quad (103)$$

In the present paper, we shall confine ourselves to a provisory survey. A more exact treatment of the equation

\* Quantities referring to the two particles of the deuteron are distinguished by the upper indices *N* and *P*.

(102) is being carried out by Dr. L. HULTHÉN, who will also apply his results to a discussion of the problems here treated.

As regards the description of the ground state and of the excited  $^1S$  state revealed by scattering experiments, we may, if we assume that the proper energy of the latter is approximately zero, use the available results of numerical integrations<sup>21)</sup> of the equation (102) for  $S$  states and  $E \leq 0$ . These results may to a fair approximation be summarized<sup>22)</sup> in the formula

$$\frac{\Gamma}{\hbar c} = 1.69 \frac{M_m}{M} + \sqrt{5 \frac{|E|}{Mc^2}}, \quad (104)$$

where  $M_m$  represents the mass of the meson. For the two  $S$ -states concerned, which are of types Ia and IIb with  $j = 1$  and  $j = 0$  respectively, we therefore get

$$\left. \begin{aligned} \frac{3(g_1^2 + g_2^2)}{4\pi\hbar c} &= 1.69 \frac{M_m}{M} + \sqrt{5 \frac{|E_0|}{Mc^2}}, \\ -\frac{g_1^2 + 3g_2^2}{4\pi\hbar c} &= 1.69 \frac{M_m}{M}, \end{aligned} \right\} \quad (105)$$

$|E_0| \approx 0.0023 Mc^2$  denoting the binding energy of the ground state. From (105) we find

$$\frac{g_1^2}{4\pi\hbar c} = \frac{1}{4} \sqrt{5 \frac{|E_0|}{Mc^2}} = 0.027, \quad (106)$$

—independent (to the approximation used) of the value of the meson mass,—and further

$$\frac{g_2^2}{4\pi\hbar c} = 0.56 \frac{M_m}{M} + 0.009, \quad (107)$$

showing that  $|g_2|$  is essentially determined by the value of the meson mass only. We get

$$\left. \begin{array}{l} \text{for } \frac{M_m}{M} = \frac{1}{10} : \frac{g_2^2}{4\pi\hbar c} = 0.065, \\ \text{for } \frac{M_m}{M} = \frac{1}{20} : \frac{g_2^2}{4\pi\hbar c} = 0.037. \end{array} \right\} \quad (108)$$

The numerical values (106) and (108) provide the justification of the general statement on p. 32, that the mean distance between any pair of particles in stationary states of nuclei is large compared with the critical distance  $r_c$  defined by (51). In fact, such mean distances will of course be at least of the order of magnitude  $\kappa^{-1}$ . This may in particular be seen for the ground state of the deuteron by using for the radial wave-function the approximate analytical representation given by WILSON<sup>21)</sup>:

$$\left. \begin{array}{l} R_0(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3 \kappa^3}{2}} e^{-\frac{\alpha \kappa r}{2}} \cdot r, \\ \text{with } \left\{ \begin{array}{l} \alpha = 2.13, \text{ for } \frac{M_m}{M} = \frac{1}{10}, \\ \alpha = 3.3, \text{ for } \frac{M_m}{M} = \frac{1}{20}. \end{array} \right. \end{array} \right\} \quad (109)$$

The 16 components of the eigenfunction of any stationary state of (101), characterized by the eigenvalues of  $\rho_3^P, \sigma_3^P; \rho_3^N, \sigma_3^N$ , may to the first order in the velocities be written, with reference to the table on p. 52 and formulae (6) to (14) in KEMMER's paper, in the form

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)}, \quad (110)$$

where the velocity-independent term

$$\Psi^{(0)} = \delta_{\rho_3^P, 1} \delta_{\rho_3^N, 1} Z_{\sigma_3^P \sigma_3^N} \quad (111)$$

and the first order term

$$\Psi^{(1)} = \delta_{\rho_3^P, 1} \delta_{\rho_3^N, -1} z_{\sigma_3^P \sigma_3^N} \mp \delta_{\rho_3^P, -1} \delta_{\rho_3^N, 1} z_{\sigma_3^N \sigma_3^P}, \quad (112)$$

the upper sign corresponding to type I, the lower to type II;  $Z$  is symmetrical with respect to  $\sigma_3^P$ ,  $\sigma_3^N$  for type I, antisymmetrical for type II. We shall, in the following, only use the explicit expression of the  $Z$  and  $z$  for states of type I  $a$  and  $j = 1$  given by the formulae (113) and (114) on p. 61. In these formulae,  $Y_l^{(m)}$  are the normalized Legendre functions

$$\left. \begin{aligned} Y_l^{(m)} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} P_{l,m}(\cos\theta), \\ P_{l,m}(x) &= \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)! 2^l l!}} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \end{aligned} \right\} (115)$$

and the numerical factors have been chosen so as to normalize the total eigenfunction to unity, provided the radial factor  $R_l$  is normalized in the usual way.

$l = 0:$

$$\begin{aligned} \left\| \begin{matrix} Z_{\sigma_3 \sigma_3}^{(0)P N} \\ z_{\sigma_3 \sigma_3}^{(0)P N} \end{matrix} \right\| &= \left\| \begin{matrix} \sqrt{m(m+1)} Y_0^{(m-1)} \\ -\sqrt{(m+1)(1-m)} Y_0^{(m)} \\ -\sqrt{(1+m)(2-m)} Y_1^{(m-1)} \\ -(m-1) Y_1^{(m)} \end{matrix} \right\| \\ &= \left\| \begin{matrix} -\sqrt{(m+1)(1-m)} Y_0^{(m)} \\ \sqrt{m(m-1)} Y_0^{(m+1)} \\ -(m+1) Y_1^{(m)} \\ \sqrt{(1-m)(2+m)} Y_1^{(m+1)} \end{matrix} \right\| \\ &= \left\| \begin{matrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_0(r)}{r}, \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{C_0(r)}{r}, \end{matrix} \right\| \quad (113) \end{aligned}$$

$$C_0 = \frac{\hbar}{Mc} \cdot \frac{i}{\sqrt{3}} \left( \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) R_0;$$

$l = 2:$

$$\begin{aligned} \left\| \begin{matrix} Z_{\sigma_3 \sigma_3}^{(2)P N} \\ z_{\sigma_3 \sigma_3}^{(2)P N} \end{matrix} \right\| &= \left\| \begin{matrix} \sqrt{(2-m)(3-m)} Y_2^{(m-1)} \\ \sqrt{(2+m)(2-m)} Y_2^{(m)} \\ -\sqrt{(1+m)(2-m)} Y_1^{(m-1)} \\ -(m+2) Y_1^{(m)} \end{matrix} \right\| \\ &= \left\| \begin{matrix} \sqrt{(2+m)(2-m)} Y_2^{(m)} \\ \sqrt{(2+m)(3+m)} Y_2^{(m+1)} \\ -(m-2) Y_1^{(m)} \\ \sqrt{(1-m)(2+m)} Y_1^{(m+1)} \end{matrix} \right\| \\ &= \left\| \begin{matrix} \frac{1}{2\sqrt{5}} \frac{R_2(r)}{r}, \\ \frac{1}{4} \frac{C_2(r)}{r}, \end{matrix} \right\| \quad (114) \end{aligned}$$

$$C_2 = \frac{\hbar}{Mc} \cdot \frac{i}{\sqrt{3}} \left( \frac{d}{dr} + \frac{2}{r} \right) R_2.$$

## 2. First order perturbation of the ground state by the non-static potential.

The non-static potential may, according to (85), be written as

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{Q}\mathcal{L}_n &= \begin{pmatrix} N & P \\ \mathbf{T} & \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\chi}^{NP} & \vec{\chi}^{PN} \\ \chi & -\chi \end{pmatrix} \text{grad } \varphi, \\ \vec{\chi}^{NP} &= \frac{f_1 f_2}{\kappa} \vec{\sigma}^P \rho_2^N - \frac{g_1 g_2}{\kappa} \left( \vec{\sigma}^N + i \vec{\sigma}^N \wedge \vec{\sigma}^P \rho_3^N \rho_3^P \right) \rho_2^N. \end{aligned} \right\} (116)$$

Since this operator is invariant for rotations and for reflections with respect to the origin of the relative space coordinates, the matrix element

$$(B | \mathcal{Q}\mathcal{L}_n | A) = \int \Psi_B^* \mathcal{Q}\mathcal{L}_n \Psi_A dv$$

is  $\neq 0$  only if the states  $A$  and  $B$  have the same quantum numbers  $j$  and  $m$  and the same even or odd character  $a$  or  $b$ . Taking account of the symmetry properties of  $\Psi^{(0)}$  and  $\Psi^{(1)}$  with respect to the spin coordinates  $\rho_3$  and  $\sigma_3$  of neutron and proton, it is easily seen that, to the first order in the velocities, we then have

$$(B | \mathcal{Q}\mathcal{L}_n | A) = \int \Psi_B^{(0)*} \mathcal{Q}\mathcal{L}_n \Psi_A^{(1)} dv + \int \Psi_B^{(1)*} \mathcal{Q}\mathcal{L}_n \Psi_A^{(0)} dv, \quad (117)$$

if the states  $A$  and  $B$  belong to the same type I or II, while no intercombinations between states of types I  $b$  and II  $b$  occur. Since, for a given type,  $\Psi^{(0)}$  and  $\Psi^{(1)}$  are of different symmetry with respect to the  $\rho_3$ 's and  $\sigma_3$ 's, we have

$$\Psi_B^{(0)*} \chi \Psi_A^{(1)} = - \Psi_B^{(1)*} \chi \Psi_A^{(0)};$$

observing further that  $\Psi^{(0)}$  corresponds to the eigenvalue 1 of  $\rho_3^N \rho_3^P$ , and that

$$\vec{\sigma}^N + i\vec{\sigma}^N \wedge \vec{\sigma}^P = \vec{\sigma}^P (\vec{\sigma}^N \vec{\sigma}^P),$$

we get

$$\int \Psi_B^{(0)*} \mathcal{Q}_n \Psi_A^{(1)} dv$$

$$= 2 \int \Psi_B^{(0)*} (\mathbf{r}^N \mathbf{r}^P) \rho_2^N \rho_2^P \text{grad } \varphi \left\{ \frac{f_1 f_2}{\kappa} - \frac{g_1 g_2}{\kappa} (\vec{\sigma}^N \vec{\sigma}^P) \right\} \Psi_A^{(1)} dv$$

or, using the expressions (111), (112),

$$\left. \begin{aligned} & \int \Psi_B^{(0)*} \mathcal{Q}_n \Psi_A^{(1)} dv \\ &= -2i \int Z_B^* (\mathbf{r}^N \mathbf{r}^P) \vec{\sigma}^P \text{grad } \varphi \left\{ \frac{f_1 f_2}{\kappa} - \frac{g_1 g_2}{\kappa} (\vec{\sigma}^N \vec{\sigma}^P) \right\} z_A dv. \end{aligned} \right\} (118)$$

Taking now as state *A* the ground state and as state *B* any other state combining with it, i.e. a state of type *Ia* and energy *E*, with *j* = 1, and *l* = 0 or 2, we may easily from (117), (118) calculate the corresponding matrix elements with the help of the representation (113), (114); since these matrix elements must obviously be independent of *m*, it is only necessary to carry out the calculation for an arbitrarily chosen value of *m*. The result is

$$\left. \begin{aligned} & (E, l = 0 | \mathcal{Q}_n | 0) \\ &= -\frac{5 g_1 g_2 - f_1 f_2}{4 \pi \hbar c} \left( \frac{M_m}{M} \right)^2 \cdot M c^2 \cdot \frac{4 \pi}{\kappa^3} \int_0^\infty \frac{d\varphi}{dr} \left( \frac{d}{dr} - \frac{2}{r} \right) (R_0 \cdot R_0^{(E)*}) dr, \\ & (E, l = 2 | \mathcal{Q}_n | 0) \\ &= \frac{2\sqrt{2} (g_1 g_2 + f_1 f_2)}{4 \pi \hbar c} \left( \frac{M_m}{M} \right)^2 M c^2 \cdot \frac{4 \pi}{\kappa^3} \int_0^\infty \frac{d\varphi}{dr} \left( \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \right) (R_0 \cdot R_2^{(E)*}) dr. \end{aligned} \right\} (119)$$

The displacement of the ground level due to the potential  $\mathcal{W}_n$  is thus in first approximation, if we use for  $R_0$  the expression (109),

$$\Delta E_0 = -\frac{5g_1g_2 - f_1f_2}{4\pi\hbar c} \cdot \left(\frac{M_m}{M}\right)^2 \cdot Mc^2 \cdot \frac{\alpha^4}{2} \int_0^\infty e^{-(\alpha+1)x} (x+1) dx \quad \left. \vphantom{\Delta E_0} \right\} (120)$$

$$= -\frac{5g_1g_2 - f_1f_2}{4\pi\hbar c} \cdot \left(\frac{M_m}{M}\right)^2 \cdot Mc^2 \cdot \frac{\alpha^4(\alpha+2)}{2(\alpha+1)^2}.$$

Assuming  $\frac{M_m}{M} = \frac{1}{10}$  and  $\alpha = 2.13$ , we find, according to (108) and (54),

$$|\Delta E_0| \approx 0.01 \cdot \frac{|5g_1 \pm f_1|}{\sqrt{4\pi\hbar c}} \cdot Mc^2, \quad (121)$$

the double sign, corresponding to the two possible choices of the sign of  $f_2:g_2$ . We thus see that if, for instance, the factor  $\frac{|5g_1 \pm f_1|}{\sqrt{4\pi\hbar c}}$  is of the same order of magnitude as  $\frac{|g_1|}{\sqrt{4\pi\hbar c}}$ , i. e., according to (106),  $\approx 0.16$ , the displacement  $|\Delta E_0|$  is quite considerable, being in fact more than  $\frac{1}{2}$  of the whole binding energy  $|E_0|$ .

This circumstance would make a more rigorous treatment appear desirable, but one should not forget that the existence of a universal length  $r_0$  might introduce just in the determination of  $\Delta E_0$ —in contrast to effects depending on the static potential only—a quite appreciable modification. Although it is difficult to estimate the nature of such a modification, one might presume that one could get an idea of it simply by extending in (120) the integration over  $x$  only from  $\kappa r_0$  to infinity. According to (97) and (108), this would reduce the value of  $\Delta E_0$  by about a factor 2. It may be observed that a similar modification would leave the mean

value of the static potential practically unchanged; with reference to the formulae (129), (130) below for the quadrupole moment of the deuteron, it will be seen that also this quantity is not appreciably affected by the modification just discussed.

At any rate, it is easily seen that even such a large correction as (121) to the binding energy  $E_0$  would not essentially modify the numerical values of the constants  $|g_1|$  and  $|g_2|$ , and would therefore not impose any essential limitation on the choice of the constant  $f_1$ .

The perturbed eigenfunction  $\Phi_{E_0, l=0; j=1, m}$  of the ground state may be written

$$\Phi_{E_0, l=0; j=1, m} = \Psi_{E_0, l=0; j=1, m} + \int_0^\infty \frac{(E, l=0 | \mathcal{Q}'_n | 0)}{E_0 - E} \Psi_{E, l=0; j=1, m} dE + \int_0^\infty \frac{(E, l=2 | \mathcal{Q}'_n | 0)}{E_0 - E} \Psi_{E, l=2; j=1, m} dE, \quad (122)$$

all states of types I *a* other than the ground state belonging, in our case, to the continuous spectrum. In the calculation of the electric quadrupole moment to the first order, only the last integral will give a contribution.

### 3. Electric quadrupole moment of the ground state.

The quantity defined as "electric quadrupole moment" of the normal state of a nucleus in interaction with an external electric field is <sup>23)</sup>

$$Q_{E_0; j} = \left. \begin{aligned} & \int \Phi_{E_0; j, m=j}^* (3 \cos^2 \theta - 1) r^2 \Phi_{E_0; j, m=j} dv \\ & = \int |\Phi_{E_0; j, m=j}|^2 \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{5}} P_{2,0}(\cos \theta) r^2 dv. \end{aligned} \right\} \quad (123)$$

According to (122), this gives for the ground state of the deuteron, in first approximation,

$$Q = \left. \begin{aligned} & \int_0^\infty dE \frac{(E, l=2 | \mathcal{Q}'_n | 0)}{E_0 - E} \\ & \int \Psi_{E_0, l=0; j=1, m=1}^* \Psi_{E, l=2; j=1, m=1} \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{5}} P_{2,0}(\cos \theta) r^2 dv + \text{conj.} \end{aligned} \right\} \quad (124)$$

Since the first order of magnitude in the velocities of the nuclear particles is about the same numerically as that of the parameter  $\frac{G}{4\pi\hbar c}$ , we should also take account of any quadrupole moment of second order in the velocities which could be present in the unperturbed system; it is immediately seen, however, from (110) to (113), that in our case such a quadrupole moment

$$\int |\Psi_{E_0; j, m=j}|^2 \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{5}} P_{2,0}(\cos \theta) r^2 dv$$

reduces, to the order of magnitude indicated, to

$$\int \sum_{\sigma_3^P \sigma_3^N} |z_{\sigma_3^P \sigma_3^N}^{(0)}|^2 \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{5}} P_{2,0}(\cos \theta) r^2 dv,$$

which vanishes because

$$\sum_{\sigma_3^P \sigma_3^N} \left| z_{\sigma_3^P \sigma_3^N}^{(0)} \right|^2$$

is independent of the angular variables.

Since, according to (113), (114) the product

$$\Psi_{E_0, l=0; j=1, m=1}^* \cdot \Psi_{E, l=2; j=1, m=1}$$

reduces, after summation over the spin coordinates and integration over the angle  $\varphi$ , to

$$\frac{1}{2\sqrt{5}} P_{2,0}(\cos \theta) \cdot \frac{R_0^* R_2^{(E)}}{r^2},$$

the expression (124) takes the simple form

$$Q = \frac{\sqrt{2}}{5} \int_0^\infty \frac{[(0|r^2|E, l=2)(E, l=2|\mathcal{Q}_n|0) + \text{conj.}] dE}{E_0 - E}, \quad (125)$$

where

$$(0|r^2|E, l=2) = \int_0^\infty R_0^*(r) R_2^{(E)}(r) r^2 dr. \quad (126)$$

With the same notation, the integral occurring in the expression (119) of  $(E, l=2|\mathcal{Q}_n|0)$  may be written

$$\left. \begin{aligned} \int_0^\infty \frac{d\varphi}{dr} \left( \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \right) (R_0 R_2^{(E)*}) dr &= \int_0^\infty \left( -\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} \right) R_0 R_2^{(E)*} dr \\ &= - \left( E, l=2 \left| \varphi \left( \kappa^2 + \frac{3\kappa}{r} + \frac{3}{r^2} \right) \right| 0 \right), \end{aligned} \right\} (127)$$

if account is taken of the fact that  $\left( \frac{d\varphi}{dr} R_0 R_2^{(E)*} \right)_{r=0} = 0$ .

Taking now the radial wave-functions real, we thus get

$$\left. \begin{aligned} Q &= \frac{8}{5} \cdot \frac{g_1 g_2 + f_1 f_2}{4\pi \hbar c} \cdot \left( \frac{M_m}{M} \right)^2 \cdot M c^2 \\ \frac{4\pi}{\kappa^3} \int_0^\infty \frac{(0|r^2|E, l=2) \left( E, l=2 \left| \varphi \left( \kappa^2 + \frac{3\kappa}{r} + \frac{3}{r^2} \right) \right| 0 \right) dE}{|E_0| + E} \end{aligned} \right\} (128)$$

An estimation of the order of magnitude of  $Q$  may be obtained by writing, on account of the completeness of the system of eigenfunctions  $R_2^{(E)}$ ,

$$Q = \frac{8}{5} \frac{g_1 g_2 + f_1 f_2}{4 \pi \hbar c} \cdot \left( \frac{M_m}{M} \right)^2 \cdot \frac{Mc^2}{|E_0| + E_m} \cdot \frac{1}{\kappa^2} \left( 0 \left| e^{-\kappa r} \left( \kappa r + 3 + \frac{3}{\kappa r} \right) \right| 0 \right), \quad (129)$$

$E_m$  being some eigenvalue, for which it is natural to assume the value corresponding to the maximum of the numerator of the integral in (128). Using (109) we find

$$\left. \begin{aligned} \left( 0 \left| e^{-\kappa r} \left( \kappa r + 3 + \frac{3}{\kappa r} \right) \right| 0 \right) &= \frac{\alpha^3}{2} \int_0^\infty e^{-(\alpha+1)x} \left( x + 3 + \frac{3}{x} \right) x^2 dx \\ &= \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha^3 (\alpha^2 + 4\alpha + 5)}{(\alpha + 1)^4} \approx 2.7. \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

The value of  $E_m$  was estimated by taking for  $R_2^{(E)}$  the BESSEL function  $\sqrt{\kappa r} J_{3/2}(\kappa r)$  (with  $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{ME}$ ) corresponding to a complete neglect of the static potential. It was found that the maximum of the numerator of the integral in (128), calculated in this way, lies at about  $k_m \approx 1.3\kappa$ , or

$$\left. \begin{aligned} E_m &\approx 1.7 \left( \frac{M_m}{M} \right)^2 Mc^2 \\ &\approx 0.017 Mc^2. \end{aligned} \right\} \quad (131)$$

For the absolute value of  $Q$ , we therefore get

$$|Q| \approx 0.6 \left| \frac{g_1 \pm f_1}{\sqrt{4 \pi \hbar c}} \right| \cdot \frac{1}{\kappa^2}, \quad (132)$$

or, if we assume  $\left| \frac{g_1 \pm f_1}{\sqrt{4 \pi \hbar c}} \right| \approx \left| \frac{g_1}{\sqrt{4 \pi \hbar c}} \right| \approx 0.16$ ,

$$|Q| \approx 0.1 \cdot \frac{1}{\kappa^2} \approx 4 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2. \quad (133)$$

The only meaning of this rough calculation is to show that the value of  $Q$ , on the present theory, may well be of the order of magnitude indicated by the provisory empirical results<sup>13), 10)</sup>; the theory may of course be fitted to account for any sign of the quadrupole moment, practically without influence on its absolute value. We see at any rate that, while the existence of a quadrupole moment is of fundamental importance in pointing to a relatively large contribution of directional couplings to the interaction between nuclear particles, the incorporation of such an effect in the meson theory does not involve any considerable restriction in the choice of the formalism.

---

We should like to express our deep gratitude to Professor NIELS BOHR not only for his kind interest in this work but also for the constant inspiration derived from the many discussions and conversations at the Institute. We extend our best thanks to Dr. L. HULTHÉN, who kindly checked our calculations on the deuteron. One of us desires also to thank the Belgian American Educational Foundation for a grant which enabled him to visit several American Universities and there in particular enjoy valuable discussions on the subject of the present paper.

---

---

## References.

1. H. YUKAWA, *Proc. phys.-math. Soc. Japan*, **17**, 48, 1935.  
Cf. also H. YUKAWA and S. SAKATA, *ibid.*, **19**, 1084, 1937.
2. This consequence of YUKAWA's theory may be very simply illustrated by a general argument given by G. WICK, *Nature* **142**, 993, 1938.
3. From ANDERSON and NEDDERMEYER's (*Nature* **142**, 874, 1938) proposal of the name "mesotron" for the new particles, we retain the excellent idea of using the root "meso-" but, in agreement with BHABHA (*Nature* **143**, 277, 1939), we do not see any justification in adopting the ending "-tron", and we think it is more in keeping with the rule followed in other similar cases, such as "proton" or "deuteron", simply to take the neutral adjective form "meson". See also C. G. DARWIN, *Nature* **143**, 602, 1939.
4. W. HEITLER and N. ARLEY, *Nature* **142**, 158, 1938.  
Cf. also F. SHONKA, *Phys. Rev.* **55**, 24, 1939; W. BOTHE, *Naturwiss.* **27**, 305, 1939, and *Rev. Mod. Phys.* **11**, 282, 1939.  
See, however, A. LOVELL, *Proc. Roy. Soc. A* **172**, 580, 1939; P. BLACKETT and B. ROSSI, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 277, 1939.
5. N. KEMMER, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **34**, 354, 1938.
6. H. YUKAWA, loc. cit. Ref. (1).  
H. BHABHA, *Nature* **141**, 117, 1938.  
See also H. EULER and W. HEISENBERG, *Ergebn. d. ex. Naturwiss.* **17**, 1, 1938; B. ROSSI, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 296, 1939.
7. H. FRÖHLICH and W. HEITLER. *Nature* **141**, 37, 1938.  
H. FRÖHLICH, W. HEITLER and N. KEMMER, *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 154, 1938.
8. N. KEMMER, *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 127, 1938.  
See further F. BELINFANTE, *Theory of heavy quanta*, Proefschrift, 's Gravenhage 1939; N. KEMMER, *Proc. Roy. Soc. A* **173**, 91, 1939.

9. C. MØLLER and L. ROSENFELD, *Nature* **143**, 241, 1939.  
Independently of our work, essentially the same method has been proposed by E. STÜCKELBERG (*C. R.* **207**, 387, 1938; *Phys. Rev.* **54**, 889, 1938), to whom we are very thankful for the kind communication of his manuscripts.
10. H. BETHE, *Phys. Rev.* **55**, 1261, 1939.
11. See, for instance, W. PAULI, *Hdb. d. Phys.* **24/I**, p. 204 and 268 (1933), and H. A. KRAMERS, *Hdb. d. chem. Phys.* **1/II** Chap. 8 (1938).
12. W. HEISENBERG, *Zs. f. Phys.* **113**, 61, 1939.
13. J. KELLOGG, I. RABI, N. RAMSEY and J. ZACHARIAS, *Phys. Rev.* **55**, 318, 1939.
14. C. MØLLER and L. ROSENFELD, *Nature* **144**, 476, 1939.
- 14a. C. MØLLER, L. ROSENFELD and S. ROZENTAL, *Nature* **144**, 629, 1939.
15. L. NORDHEIM, *Phys. Rev.* **55**, 506, 1939.
16. C. MØLLER, *Nature* **142**, 290, 1938. See also Ref. (5).
17. A. PROCA, *Journal de Physique* **7**, 347, 1936.  
H. YUKAWA, S. SAKATA and M. TAKETANI, *Proc. phys.-math. Soc. Japan* **20**, 319, 1938.  
H. YUKAWA, S. SAKATA, M. KOBAYASI and M. TAKETANI, *ibid.* **20**, 720, 1938.  
H. BHABHA, *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 501, 1938.  
E. STÜCKELBERG, *Helvetica phys. Acta* **11**, 225, 299, 1938.  
See also Ref. (7).
18. N. KEMMER, *Helvetica phys. Acta* **10**, 47, 1937. See also Ref. (8).
- 18a. Cf. also F. BELINFANTE, *Physica* **6**, 887, 1939; L. ROSENFELD, *Mém. Acad. Roy. Belg.* (in the press).
19. H. BHABHA, *Proc. Roy. Soc. A* **172**, 384, 1939.
- 19a. H. PRIMAKOFF and T. HOLSTEIN, *Phys. Rev.* **55**, 1218, 1939.  
L. JÁNOSY, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **35**, 616, 1939.
20. See W. HEISENBERG, *Zs. f. Phys.* **110**, 264, 1938.
21. A. H. WILSON, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **34**, 365, 1938.  
R. SACHS and M. GOEPPERT-MAYER, *Phys. Rev.* **53**, 991, 1938.
22. F. BELINFANTE, loc. cit. Ref. (8), p. 44—45.
23. See H. CASIMIR, *Teyler's Verhandelingen*, Nr. 11, 1936, p. 31.

## Contents.

	Pages
Introduction.....	3
Part I: Static nuclear forces .....	9
1. Survey of the formalism of the vector meson theory.....	11
2. Separation of the static nuclear forces in the vector meson theory	14
3. Pseudoscalar meson theory.....	19
4. Calculation of the static interaction potentials .....	22
Part II: Limitations of the formalism.....	27
1. Difficulties arising from the potential of dipole interaction type	27
2. Choice of a special form of meson theory .....	32
3. Interpretation of the transformed variables .....	35
4. The Hamiltonian in terms of the new variables .....	37
5. Physical interpretation of the formalism .....	45
Part III: Stationary states of the deuteron .....	56
1. Stationary states of the deuteron as determined by the static potential .....	56
2. First order perturbation of the ground state by the non-static potential .....	62
3. Electric quadrupole moment of the ground state.....	66
References .....	70

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.  
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 9.

---

# ON THE STRUCTURE OF $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$

BY

AKSEL TOVBORG JENSEN



KØBENHAVN  
EJNAR MUNKSGAARD

1940

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## INTRODUCTION

This investigation was undertaken in order to study the function of the water of crystallisation in hydrates of metallic salts which do not form "Coordination compounds" in the chemical sense of the words.

### Trigonal hexahydrates of alkali earth halides.

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  is a member of an isomorphous group of salts comprising the members given in table 1.

Table 1.

Trigonal hexahydrates of alkali halides.

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{SrJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{BaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

The compounds  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  have been examined goniometrically by A. EPPLER<sup>1</sup> who proved their isomorphy. In the other cases the isomorphy has been established by Z. HERRMANN<sup>2</sup> who has shown that powder and rotation

<sup>1</sup> A. EPPLER: Z. f. Krist. **30** (1899) 149.

<sup>2</sup> Z. HERRMANN: Z. Anorg. Allg. Chem. **187** (1930) 231, *ibid.* **196** (1931) 79, *ibid.* **197** (1931) 212, *ibid.* **197** (1931) 339.

photographs of the compounds not investigated goniometrically are closely similar to photographs of  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and may be indexed with a similar unit cell. Experiments by the author show that a supersaturated solution of one of the compounds, e. g.  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  may be brought to crystallisation by seeding with crystals of another compound e. g.  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , but they do not readily form mixed crystals. It was for instance found that a solution containing equal amounts of  $\text{SrCl}_2$  and  $\text{CaCl}_2$  on slow evaporation deposited crystals of  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in which Ca could be found by very sensitive methods only, such as the method of S. P. L. SØRENSEN (precipitation of  $\text{Ca}^{++}$  as  $\text{CaNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )<sup>1</sup>.

### The structure proposed by Z. Herrmann.

In the series of papers listed above, Z. HERRMANN describes a variety of X-ray diagrams of all the seven isomorphous compounds, deduces their unit cells, and in the final paper proposes a complete structure. The structure consists of equidistant alternating layers of  $\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{++}$  and of  $\text{Cl}^-$  ions. The  $\text{Cl}^-$  layers are perfectly plane and the  $\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{++}$  very nearly so. In the  $\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{++}$  plane the oxygen atoms form a practically flat regular hexagon around the strontium atom. The O—O distance between atoms belonging to different hexagons is very small, in some of the salts below  $2\text{Å}$ . The physical meaning of this low distance is that the waters of crystallisation form closely bound double molecules. The structure did not seem very probable to me. Moreover it has been criticized by the "Strukturbericht" and by C. HERRMANN in the Landolt-

<sup>1</sup> Described in S. P. L. SØRENSEN: Z. Anorg. Ch. **11** (1896) 307.

Börnstein Handbook. Z. HERRMANN does not in his paper give any comparison between calculated and observed intensities.

### Specimens.

The calcium chloride, strontium chloride, and bromide used in this investigation were good commercial products marked I or "Zur Analyse" and were used without further purification. In order to obtain suitable crystals, saturated solutions were brought to crystallisation over different  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  mixtures in vacuo.  $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  developed prism faces and well developed rhombohedra, but  $\text{SrCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrBr}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  in general grew to extremely long six-sided prisms, often 10 cm. or more, and extending from one side of the crystallisation dish to the other. The prisms<sup>1</sup> were not terminated by basal or rhombohedral faces, but ended in curious craters—craters that sometimes appeared to be inverted step pyramids but of which a goniometric examination proved unsuccessful.

In a single case big crystals of  $\text{SrBr}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  were obtained which were short six-sided prisms with well developed rhombohedral faces. Unfortunately, this batch of crystals deliquesced before it was ascertained whether they were structurally or electrically different from the ordinary long prisms.

### X-ray technique.

Series of  $30^\circ$  oscillation photographs were taken with Fe radiation from a MÜLLER tube operated at 40 KV const. potential 10 MA current. The beam was filtered through a layer of  $\text{MnO}_2$ .

<sup>1</sup> as described by O. MÜGGE: C. Min. 1918, 105 for the similar crystals of  $\text{BaJ}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Of  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  complete sets of  $30^\circ$  oscillation photographs were taken with the crystal oscillating round the orthohexagonal A, B and C axes successively.

Of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  photographs were taken only with the crystal oscillating around the C-axis as it proved difficult to handle the deliquescent crystals of this compound. The photographs were obtained on a cold winter day when the temperature was only slightly above  $0^\circ \text{C}$  in the laboratory. Under these circumstances,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  decomposes only very slowly.

The crystals of the stable compounds  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were adjusted goniometrically and dissolved down to cylindrical shape by the aid of a moist brush. In case of the wet and unstable crystal of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  which was rod-shaped, it was sufficient for taking c-axis photographs to adjust the crystal by means of a microscope.

The photographs were indexed after BERNAL'S<sup>1</sup> method. With very few exceptions every spot was registered four times or more. In order to get reflections of the same  $hkl$  from as many different places on the crystal as possible (to estimate and eliminate the influence of small irregularities in the crystal shape) the crystal was turned  $30^\circ$  between any two photographs instead of the usual  $15^\circ$ .

Spots were labelled in a scale comprising 7 strengths ranging from very weak to very strong. The difference between intensities estimated for the same  $hkl$  on different films seldom amounted to one class.

### Cell sizes.

As found by Z. HERRMANN, the unit cells of these compounds are hexagonal and very flat. The c-axis is about

<sup>1</sup> J. D. BERNAL: Proc. Roy. Soc. A **113** (1926) 117.

half the length of the a-axis. There is only one molecule in the unit cell.

The effect of isomorphous substitution is clearly shown on the cell dimensions (table 2).

Table 2.

Lattice spacings from reflections at high angles.

Compound	a-axis	c-axis
$\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	7,860	[3,87]*
$\text{SrCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	7,940	4,108
$\text{SrBr}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	8,205	4,146

\* Inaccurate. From layer-line measurements.

With the exception of the c-axis of  $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  which is obtained from layer-line measurements, the figures are from measurements of zero-layer-line spots at high glancing angles. They are measured on films where reflections from the same face or from different faces with the same value of  $\sin \theta$  occur on both sides of the film. The values of  $\theta$  were obtained by reference to shadows cast on the film at a very high angle by a brass desk which is part of the collimator system, in a similar way to the knife edges developed by BRADLEY and JAY<sup>1</sup> for powder cameras.

Values of a lattice constant obtained by measuring different reflections on the same film or the same reflection on different films were found to agree within a few parts in 10000, so the lattice dimensions given in table 2 should be correct to less than 1 part in 1000. The value of the c-axis found for  $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  has been put into brackets as it is due to layer-line measurements and scarcely correct to more than 2 pCt.

<sup>1</sup> BRADLEY and JAY: Phys. Soc. Vol. 45 (1933) 507.

### Test for piezoelectricity.

The crystals were tested for piezoelectricity by a single crystal method. A crystal was clamped between a brass plate and a brass nib. The pressure on the crystal was varied between 100 and 400 g and the potential between nib and plate was registered by the aid of a LINDEMANN electrometer. The apparatus was tested on some ten substances known to be piezoelectric and on a few neutral substances. The results of these tests were always unambiguous, and crystals (e. g. cane sugar) described in the literature as weakly piezoelectric when tested gave deflections of the electrometer needle from one end of the scale to the other. A number of crystals of  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were tested in several directions. The result was in every case negative.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was not tested because of its deliquescence. The crystals failed to give etch figures, so from this source no information could be gathered about the crystal class of the substances.

### Crystal class, space group and possible atomic arrangement.

The crystal class of these hexahydrates has not been shown with certainty.

Z. HERRMANN<sup>1</sup> quotes EPPLER<sup>2</sup> as giving the crystal class as "hexagonal rhomboedrisch", meaning by this the  $C_{3i} - \bar{3}$  class. Yet EPPLER (loc. cit.) only measured the angle between rhombohedral and prism faces, calculated the axial ratio and assigned the crystal to one of the "rhombohedral" classes. I determined the crystal class and space group in the following way.

<sup>1</sup> Z. HERRMANN: Z. Anorg. Allg. Ch. **187** (1930) 234.

<sup>2</sup> EPPLER: Z. f. Krist. **30** (1899) 149.

The photographs with the A-axis as axis of oscillation are symmetrical with respect to the zero-layer-line. The photographs with the long orthohexagonal axis as axis of oscillation show no such symmetry.

Any two c-axis photographs the oscillation intervals of which are  $60^\circ$  apart are alike when one is rotated  $180^\circ$  in the plane of the photograph.

These symmetries are characteristic of the class  $D_{3d} - \bar{3}m$  but as the photograph symmetry always adds a center of symmetry to the symmetry element of a crystal the following classes become possible:

$$D_{3d} - \bar{3}m, \quad D_3 - 32, \quad C_{3v} - 3m.$$

That piezoelectricity has not been found makes  $D_{3d} - \bar{3}m$  most probable without definitely excluding  $D_3 - 32$  and  $C_{3v} - 3m$ .

Since no reflections are systematically absent the following space groups become possible:

$$D_{3d}^1 - C\bar{3}1m, \quad D_{3d}^3 - C\bar{3}m1, \quad D_3^1 - C312, \quad D_3^2 - C321, \\ C_{3v}^1 - C3m1 \quad \text{and} \quad C_{3v}^2 - C31m.$$

The presence of a plane of symmetry in the photographs perpendicular to the a-axis, requires the same element of symmetry or alternatively a digonal axis parallel to the a-axis in the space group. This condition rules out

$$D_{3d}^1 - C\bar{3}1m, \quad D_{3d}^3 - C312, \quad C_{3v}^2 - C31m \quad \text{and leaves} \\ D_{3d}^3 - C\bar{3}m1, \quad D_3^2 - C321, \quad C_{3v}^1 - C3m1.$$

1 Sr, 2 Cl and 6 O must now be placed in point positions of one of these space groups. The following one- and two-fold positions are found:

$$D_{3d}^3 - C\bar{3}m1: (a) 000, (b) 00\frac{1}{2}, (c) 00z \ 00\bar{z}, \\ (d) \frac{1}{3}\frac{2}{3}z \ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{z}.$$

$$D_3^2 - C321: (a) 000, (b) 00\frac{1}{2}, (c) 00z, 00\bar{z}, \\ (d) \frac{1}{3}\frac{2}{3}z \ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{z}.$$

$$C_{3v} - C3m1: (a) 00z, (b) \frac{1}{3}\frac{2}{3}z, (c) \frac{2}{3}\frac{1}{3}z.$$

Space considerations make it impossible to place Sr and 2 Cl on the z-axis, so whichever space group is the right one it is possible to fix the x and y coordinates of Sr and 2 Cl. They are:

$$1 \text{ Sr in } 00 \text{ and } 2 \text{ Cl in } \frac{1}{3}\frac{2}{3} \ \frac{2}{3}\frac{1}{3}.$$

With this as a starting point the hki0 intensities were considered (as described in detail later on) and it was shown that none of the possible positions for O in  $D_{3d}^3 - C\bar{3}m1$ ,  $C_{3v}^1 - C3m1$  are compatible with the intensities. In the final structure O atoms are placed in positions which are found only in  $D_3^2 - C321$ . This proves that the crystal class is  $D_3 - 32$ .

### Parameter determination.

The problem in hand is well suited for Fourier methods. There is a heavy atom at the origin and intensities from isomorphous compounds may be compared.

As no spectrometer measurements were available to place the observed photographic intensities on an absolute scale, the method of successive approximations was em-

ployed<sup>1</sup>. All computations were accomplished by the aid of the BEEVERS and LIPSON strips<sup>2</sup>.

The prism zone reflections  $hki0$  from  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were first employed to give a projection on the base of the unit cell. The structure factor for the Cl-atoms at  $\frac{1}{3} \frac{2}{3}$  and  $\frac{2}{3} \frac{1}{3}$  in this series of reflections is +2 when  $h-k = 3n$ , -1 in all other cases. All the reflections  $h-k = 3n$  were of considerable strength. The order of magnitude of the corresponding  $F(hki0)$  is given by the maximum contributions from one Sr and two Cl's at the appropriate glancing angle. With this as a starting point a chart was drawn to enable one to read off an approximate  $F(hki0)$  for a reflection whose glancing angle and estimated spot intensity are known.

Such charts were widely used in this investigation. An example is given in fig. 1. It contains a family of 6 curves, one for each step in the scale of spot intensity. The ordinate  $F$  of a curve marked  $p$  at the abscissa  $\theta$  represents  $F(hkl)$  of a reflection registered on the film with the strength  $p$  at the glancing angle  $\theta$ .

The shape of the curves, their relative positions and the ordinate scale is determined by the cell size, number of molecules in the cell and the usual absorption, extinction, polarisation, LORENTZ and temperature factors, as well as by the size and shape of the specimen.

It was not attempted to calculate these influences. Instead it was assumed that they were roughly the same as in  $\text{ZnBrO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup>, a compound of similar type and of not much heavier elements.

A chart for  $\text{ZnBrO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was constructed from Jü's

<sup>1</sup> See JÜ and BEEVERS: *Z. f. Krist. A* **95** (1936) 426—34.

<sup>2</sup> LIPSON and BEEVERS: *Proc. Phys. Soc.* **48** (1936) 772.

<sup>3</sup> JÜ and BEEVERS: *loc. cit.*

and BEEVER's data and one with curves of similar shape and giving  $F(hki0)$  values about the sum of  $f_{Ca}$  and  $2f_{Cl}$  for strong reflections was drawn. From this chart a set of preliminary values of  $F(hki0)$  were read off. The signs of

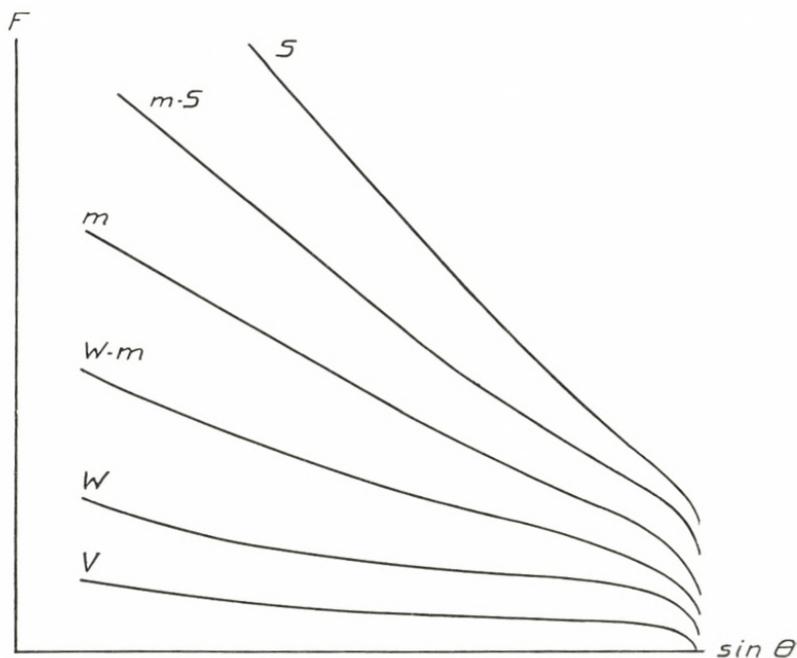


Fig. 1. Example of chart for converting spot intensity  $O$  into approximate "observed  $F$ ".

reflections with  $h-k = 3$  were  $+$ , and it was possible by comparing the  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  and  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  spot intensities to determine the signs of 5 more reflections unambiguously so that the signs and approximate  $F(hki0)$  values were known for 13 out of the registered 21 reflections. This list includes all reflections of higher intensity than weak.

Computation gave fig. 2 as a result.

Fig. 2 b shows the portion of the unit cell of which the density projection is shown in fig. 2 and the two following

figures. There is a concentration of matter around the Ca atom at the origin. The peaks marked p were taken to be the projection of the O-atoms. With the coordinates of these peaks:

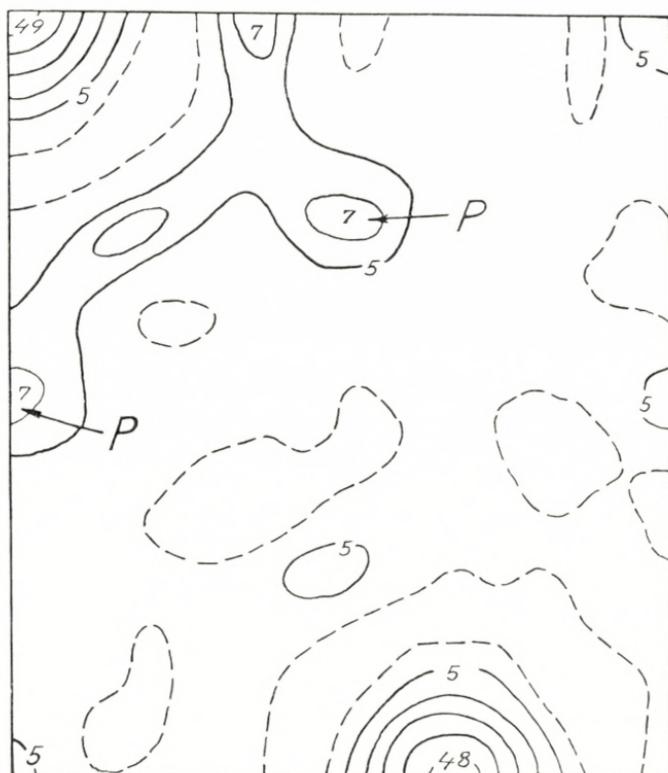


Fig. 2. Preliminary Fourier projection on a-b plane in  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

0.25 etc. the O-contributions were calculated,  $f$  values from BRAGG and WEST<sup>1</sup>. These and all the following structure factor calculations were made with the hexagonal Structure Factor Fields by BRAGG, LIPSON and BEEVERS<sup>2</sup>, to whom

<sup>1</sup> BRAGG and WEST: *Z. f. Krist.* **69** (1928) 139.

<sup>2</sup> W. L. BRAGG: *Nature* **138** (1936) 362. BEEVERS and LIPSON: *Proc. Phys. Soc.* **50** (1938) 275.

the author is indebted for permission to use their tables in manuscript.

The calculated  $F$ s agreed well with the observed intensities. The new values were plotted as in fig. 1, a new family of curves drawn and new values of  $F(hki0)$  were read off from the chart.

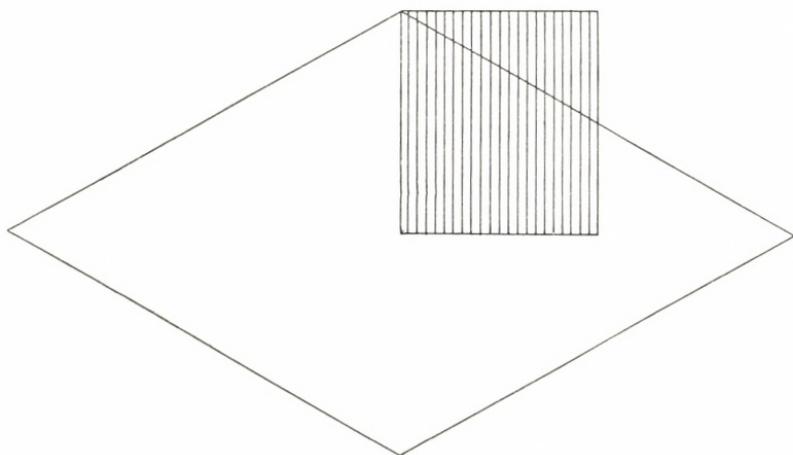


Fig. 2b. a-b plane in the hexagonal unit cell. The shaded area is the area of projection in a-b syntheses.

The signs of the eight reflections omitted in the first synthesis were now taken as the sign of the  $F$ 's calculated with O-contribution from an atom at 0.25. A new synthesis shown in fig. 4 was performed.

It is a marked improvement on fig. 3. The ring around the Ca atom is lower. The O peaks are clearer. Their coordinates are still 0.25 etc.

The agreement between calculated and "observed"  $F$ s (from the second chart) is excellent.

In the same way fig. 4 was obtained from the  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  prism zone intensities. The O peak has shifted from 0.25 to 0.28<sub>4</sub> in accord with the larger radius of the  $\text{Sr}^{++}$  ion.

When comparing the oxygen parameters found with the atomic positions of the space group  $D_{3d}^3 - \bar{C}3m1$  it is seen that they correspond to one of the six-fold positions (g) and

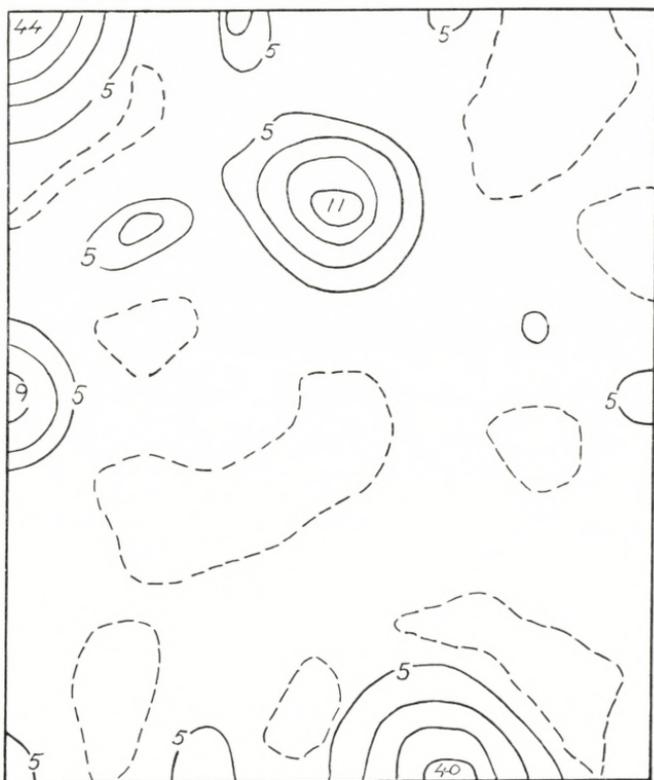


Fig. 3. Improved projection on a-b plane in  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

(h) which are plane hexagons. They are both impossible with the parameters found, as they give O—O distances of 1,96 Å in  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 2,23 in  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . This rules out the space group  $D_{3d}^3 - \bar{C}3m1$ . A projection of  $C_{3v}^1 - C3m1$  on the x—y plane will have no center of symmetry at the origin. If the structure is framed upon  $C_{3v}^1 - C3m$  the “observed projection” will not be a true image of the

atomic arrangement. Still, when most of the scattering matter in the unit of projection is centrosymmetrical (as in this case Sr and 2Cl) it may be interpreted. The centro-

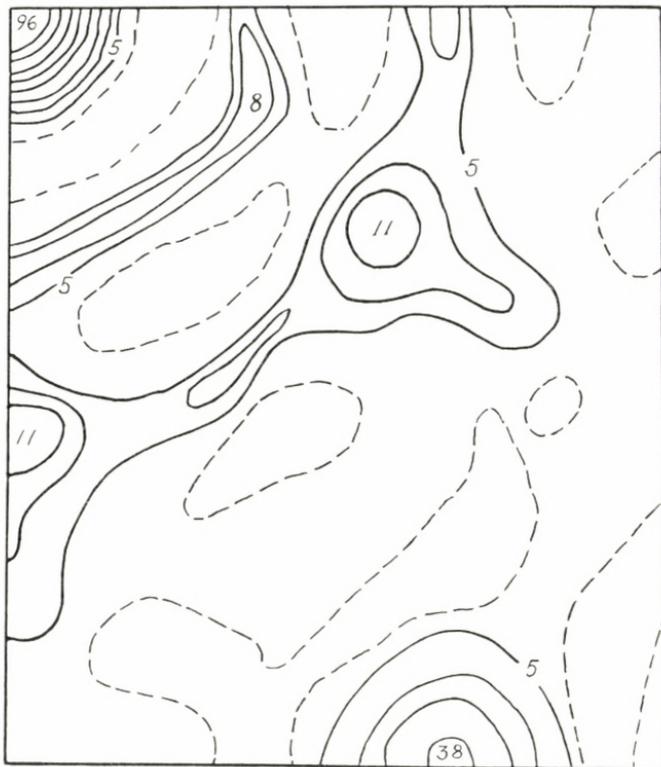


Fig. 4. Final projection on a-b plane in  $\text{SrCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ .

symmetrical peaks (Sr and 2Cl) will appear in their proper positions, and to a very good approximation instead of an acentric peak at  $xy$  there will appear in the projection two peaks at  $xy$  and  $\bar{x}\bar{y}$ . These peaks will be of half the height of the true peak.

Three-fold positions (d) for Oxygen are ruled out because they would produce peaks on the line  $xx$ , and in the projections the O peaks appear on the line  $xo$ .

The six-fold position (e) which is plane is excluded by space considerations. It would lead to too small O-O distances as would the plane six-fold positions of  $D_{3d}^3 - C\bar{3}m1$ . The remaining possibilities are the  $D_3^2 - C321$  or an arrangement not based on space group principles.

### Projection on $11\bar{2}0$ .

The same chart as before was used to give a set of preliminary F's. As for the signs of the F's it is + for all the stronger reflections because of the heavy Sr atom at the origin.

The reflections of doubtful sign were treated in the following way. A curve was drawn of  $A = f_{\text{Sr}} - (2f_{\text{Cl}} + 6f_0)$  as a function of  $\sin \theta$ . All reflections the preliminary F's of which were larger than A at the same value of  $\sin \theta$  were taken to be positive. Of the observed 49 reflections the sign of 12 could not be determined by this procedure, they include some reflections of low order up to medium strength but the remnant 37 reflections including all the strong ones were thought to be sufficient to determine the Cl parameters unambiguously even if the signs of a few were wrong. The Cl atom in fact gave rise to a clear peak at  $xz = \frac{1}{3} \cdot 42$ . Oxygen peaks could not be identified. A new synthesis was performed in which 47 reflections were included. The Cl parameter remained unchanged. The background showed no reasonable peaks.

It was conjectured that some of the intensities were wrong because the photographs were taken with a crystal with developed faces. A new set of photographs was taken. With F's from the new spot intensities a synthesis was performed in which only 35 F's were included in order not to introduce the Cl parameter obtained from a set of intensities a number of which were wrong.

The Cl atom remained at  $\frac{1}{3}\cdot 42$ . The background was somewhat reduced. In a new synthesis the remaining F's were included. It is given in fig. 5.

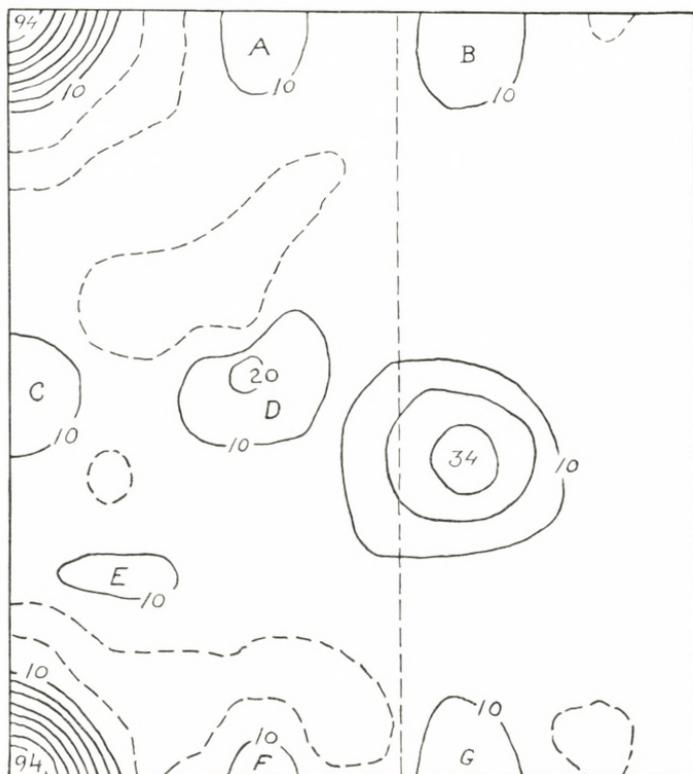


Fig. 5. Projection on  $11\bar{2}0$  plane in  $\text{SrCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ . All preliminary F's included.

Fig. 6 shows a synthesis of the calculated F's from an arrangement of a Sr at the origin and 2 Cl atoms at  $\frac{1}{3}\cdot 42$  and  $\frac{2}{3}\cdot 58$ . It is remarkably similar to fig. 5.

A comparison of the two shows that most of the peaks in fig. 5 (of which most are rather small to represent atoms) are "ghosts". This applies to peaks marked A, E, F and to the left hand side of the big peak D.

The dotted line is drawn where the O atoms were expected to appear according to the C-axis projection. Other atoms should appear on the line connecting the Sr atoms.

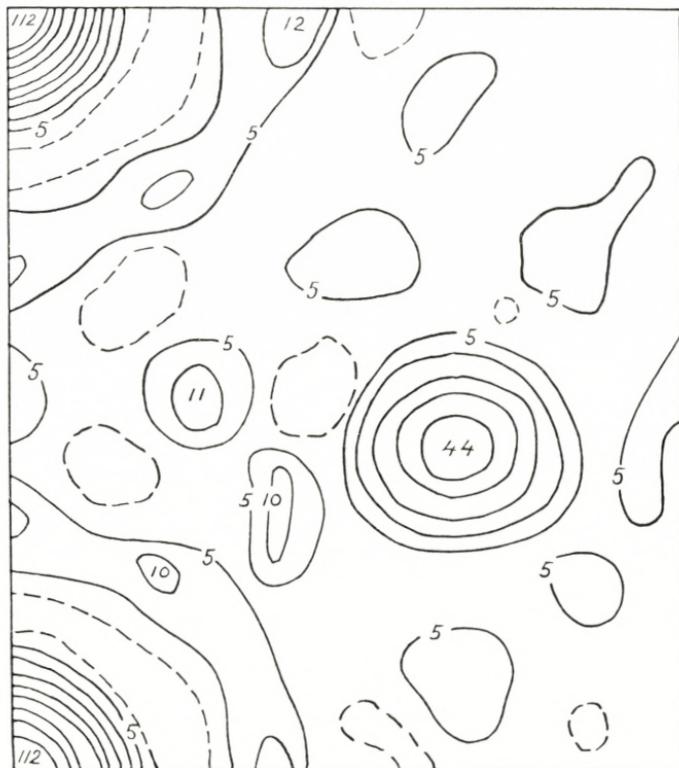


Fig. 6. Projection on  $11\bar{2}0$  plane from calculated F values for an arrangement of  $\text{SrCl}_2$  with Sr at  $000$ , Cl at  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0.42$  and  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0.58$ .

There is a peak on the latter line at  $0, \cdot 50$ , but the corresponding peak at  $\cdot 28, \cdot 50$  is missing. There is a peak (right side of D) at the same Z, but nearer to the Z-axis. The coordinates are  $\cdot 24, \cdot 50$ .

Then there is another peak B+G at  $\cdot 33, \cdot 50$ . A corresponding peak at  $\cdot 00, \cdot 00$  is hidden behind the Sr peak.

Both of these "sets of peaks" might represent an amount

of scattering matter at six, or three points lying in a plane around the Z-axis.

These are the only possible atomic position for O and

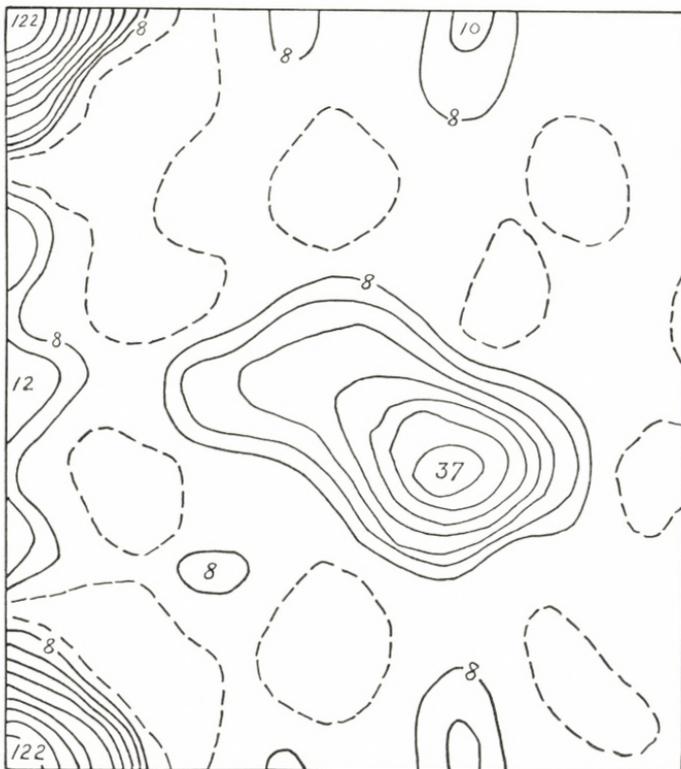


Fig. 7. Final projection on  $11\bar{2}0$  plane in  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

it is seen that an octahedral arrangement of O-atoms around Sr is impossible. If, however, we take the space group to be  $D_3^2 - C321$  we may put 3  $\text{O}_{(\text{I})}$  atoms on (e)  $x00$  with  $x = .33$  and three  $\text{O}_{(\text{II})}$  on (f)  $x0\frac{1}{2}$  with  $x = \overline{.24}$ .

A comparison between "observed" F's and (not reproduced) F's calculated on this assumption showed a very good agreement, only the calculated F's were without

exception larger than the observed F's. The calculated F's were plotted as described above, a new family of curves was drawn and a new set of F's obtained from the chart. From

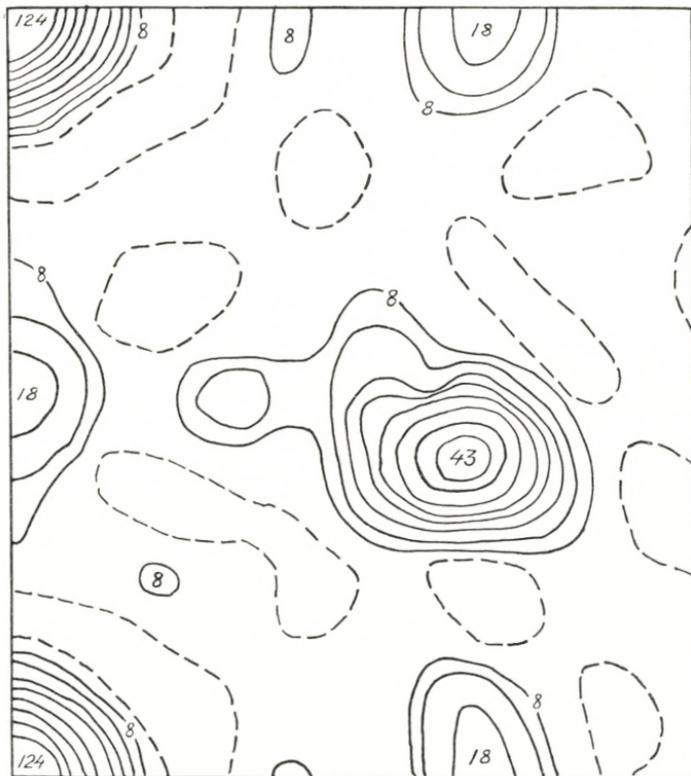


Fig. 8. Projection on  $11\bar{2}0$  plane in proposed arrangement of  $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .  
From calculated F values.

this new set of observed F's an improved observed projection was obtained, shown in fig. 7. For comparison is given a projection of the proposed atomic arrangement on  $11\bar{2}0$  computed from the calculated F values (fig. 8.) The "observed projection" is seen to contain the appropriate number of peaks and "ghosts" and to a certain extent the same areas of "negative density" as the "calculated projection".

The new arrangement is not incompatible with the observed projection on the a-b plane, as its projection does not differ very much from it.

### Discussion of the structure and the powder photograph intensities.

The arrangement having no center of symmetry should, however, make the crystal as a whole piezoelectric in conflict with the experimental evidence. An attempt was therefore made to explain the structure as an intimate twinning of cells like those described and their mirror images. Space considerations permitted such a structure but it need not be described in detail since the subsequent evidence shows it to be incorrect. Such a statistical twinning of "right" and "left" units would give the same  $A(hkl)$  values as the acentric structure and the  $B(hkl)$  parts of the "right" and the "left" parts of the crystal would cancel out, and a crystal built upon it would of course show no electrically or optically acentric properties.

It is in agreement with the observed intensities from the  $0h\bar{h}l$  zone, for in this zone there are no B parts of the structure factors, and in the  $hki0$  zone the B parts are all small compared with the A parts, as they needs must be since the projection of the arrangement on the plane 0001 is very nearly centrosymmetrical. Only in a very few of the general  $hkil$  reflections is  $B^2$  of the order of magnitude of  $A^2$  and only in one, i. e. the reflection  $11\bar{2}1$ , is  $B^2$  much larger than  $A^2$ . Here A is 2,6. B has the very large value of 28,4 corresponding to a line of medium strength at this part of the diagram. The line  $11\bar{2}1$  is registered on the powder photograph with medium strength, so the acentric

Table 3.

Comparison between calculated and observed intensities.

hkil	$\sin^2 \theta$	calc. int.	obs. int.	hkil	$\sin^2 \theta$	calc. int.	obs. int.
$10\bar{1}0$	·0197	51·0	m-S	$23\bar{5}0$	·3749	·6	O
0001	·0553	·3	O	$30\bar{3}2$	·3988	7·8	m
$11\bar{2}0$	·0592	38·0	m-S, S	$41\bar{5}0$	·4143	7·5	m
$10\bar{1}1$	} ·0750	39·0	S	$23\bar{5}1$	} ·4302	8·1	m
$10\bar{1}\bar{1}$				$23\bar{5}\bar{1}$			
$20\bar{2}0$	·0789	1·2	O	$22\bar{4}2$	·4579	2·2	W
$11\bar{2}1$	·1145	14·6	m	$41\bar{5}1$	} ·4696	·4	O
$20\bar{2}1$	} ·1342	29·0	S	$41\bar{5}\bar{1}$			
$20\bar{2}\bar{1}$				$31\bar{4}2$	} ·4776	3·7	W-m
$21\bar{3}0$	·1381	3·8	V	$31\bar{4}\bar{2}$			
$30\bar{3}0$	·1776	25·0	m-S	$50\bar{5}0$	·4932	·7	O
$21\bar{3}1$	} ·1934	40·3	S	0003	·4977	·2	O
$21\bar{3}\bar{1}$				$10\bar{1}3$	} ·5174	1·5	W
0002	·2212	6·1	W-m	$10\bar{1}\bar{3}$			
$30\bar{3}1$	} ·2329	3·2	W	$33\bar{6}0$	·5327	2·7	W
$30\bar{3}\bar{1}$				$40\bar{4}2$	} ·5368	2·4	W
$22\bar{4}0$	·2367	5·2	W	$40\bar{4}\bar{2}$			
$10\bar{1}2$	} ·2409	6·7	W-m	$50\bar{5}1$	} ·5485	1·6	V
$10\bar{1}\bar{2}$				$50\bar{5}\bar{1}$			
$31\bar{4}0$	·2564	2·7	W	$24\bar{6}0$	·5524	0·4	O
$11\bar{2}2$	·2804	3·6	W	$11\bar{2}3$	·5569	1·7	O
$22\bar{4}1$	·2920	·5	O	$20\bar{2}3$	} ·5766	2·0	V
$20\bar{2}2$	} ·3001	4·0	W, W-m	$20\bar{2}\bar{3}$			
$20\bar{2}\bar{2}$				$33\bar{6}1$	·5880	1·2	V
$31\bar{4}1$	} ·3117	9·8	m	$23\bar{5}2$	} ·5961	2·1	V
$31\bar{4}\bar{1}$				$23\bar{5}\bar{2}$			
$40\bar{4}0$	·3156	1·5	O	$24\bar{6}1$	} ·6077	5·3	W-m
$21\bar{3}2$	} ·3593	4·1	W, W-m	$24\bar{6}\bar{1}$			
$21\bar{3}\bar{2}$				$51\bar{6}0$	·6116	·7	O
$40\bar{4}1$	} ·3709	2·2	W				
$40\bar{4}\bar{1}$							

C321 structure is correct. If the twinned structure had been right the line should have been absent because a structure factor of 2,6 is negligible here. As the final proof of the correctness of the proposed structure is given in table 3 a comparison between intensities on the powder photograph

and the calculated values for the structure up to as high values of  $hkl$  as the figure fields contain.

These intensities were not employed in the derivation of the structure, but they give the most direct test of its correctness.

### Description of the structure.

The structure arrived at is:

Space group:  $D_3^2 - C321$

1 Sr	in (a)	000	
2 Cl	in (d)	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$ with $z = \cdot 42$
3 O <sub>(I)</sub>	in (e)	$x00$	$0x\bar{x}0$ with $x = \cdot 33$
3 O <sub>(II)</sub>	in (f)	$x0\frac{1}{2}$	$0x\frac{1}{2} \bar{x}\bar{x}\frac{1}{2}$ with $x = \cdot \bar{24}$

Fig. 9 depicts the structure projected on 0001.

Table 4.

Interatomic distances in  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Sr — Sr (c-axis) . . . .	4.108 Å
Sr — Sr (a-axis) . . . .	7.940 "
Cl <sub>1</sub> — Cl <sub>1</sub> = Cl <sub>2</sub> — Cl <sub>2</sub>	4.108 "
Cl <sub>1</sub> — Cl <sub>2</sub> . . . . .	4.64 "
Sr — Cl <sub>1</sub> . . . . .	4.90 "
Sr — Cl <sub>2</sub> . . . . .	5.17 "
Sr — O <sub>1</sub> . . . . .	2.62 "
Sr — O <sub>2</sub> . . . . .	2.80 "
Cl — O <sub>1</sub> . . . . .	3.17 "
Cl — O <sub>2</sub> . . . . .	3.10 "

The interatomic distances within the unit cell are given in table 4. All distances Cl — Cl, Sr — Sr and Sr — Cl are much larger than the sums of the corresponding ionic radii.

It is, however, noteworthy that the distance  $\text{Sr} - \text{Sr}$  along the C-axis 4,108 is about twice the atomic radius of uncharged Sr.

Even if this distance cannot be regarded as a contact it is a very small distance compared with the closest  $\text{Sr} - \text{Cl}$

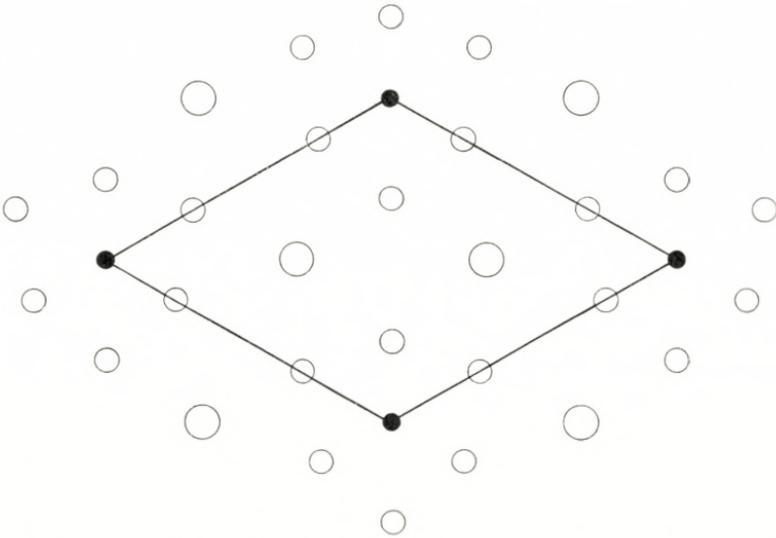


Fig. 9.  $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  unit cell and some adjacent atoms projected on 0001.

distance and with the distance between a Sr atom and the nearest Sr in the a-b plane.  $\text{Sr} - \text{O}$  and  $\text{Cl} - \text{O}$  seem to be actual contacts. The distances are nearly the sum of the ionic radii and the radius of action of the water molecule as given by BRAGG<sup>1</sup>:

$$r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{Sr}^{++}} = 2 \cdot 65$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{Cl}^-} = 3 \cdot 19.$$

The deviation from these distances are:

<sup>1</sup> W. L. BRAGG: "Atomic Structure of Minerals". Oxford Univ. Press 1937 p. 261.

$\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{Sr}^{++}$ :  $+\cdot 16 \text{ \AA}$  and  $-\cdot 03 \text{ \AA}$

$\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{Cl}^-$ :  $+\cdot 02 \text{ \AA}$  and  $-\cdot 09 \text{ \AA}$

and they do not seem serious.

The environments of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are in agreement with their dipole character. The negatively charged

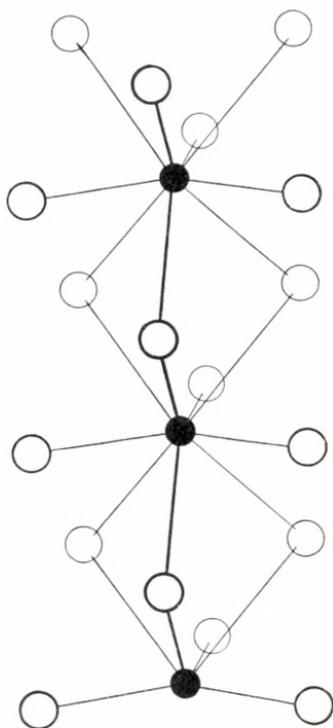


Fig. 10.  $\text{Sr}-\text{H}_2\text{O}$  column.

neighbours are on one side of the molecules, the positively charged ones on the opposite side.

The two kinds of oxygen atoms correspond roughly in environments to the two types of water molecules proposed by BERNAL and FOWLER<sup>1</sup>.  $\text{O}_1$  is "tetrahedral" and  $\text{O}_2$  of the "planar" type.

<sup>1</sup> J. D. BERNAL and R. H. FOWLER: J. Ch. Phys. I, 515, (1933).

The Cl atoms are surrounded by O atoms which form a distorted octahedron. The Sr atoms have 9 O atoms as nearest neighbours.

The peculiar columns of Sr atoms and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules which are found in the structure are shown in fig. 10.

### Summary.

The structure of  $\text{SrCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  which is typical of the trigonal hexahydrates of alkali earth halides has been determined by the method of successive Fourier approximations. Sr is surrounded by nine O atoms. Three touching no other Sr atoms, and two equivalent sets of 3 O atoms, each set also touching an adjacent Sr atom.

The 3 O's touching one Sr are of the "planar" type, the others of the "tetrahedral" type.

The nearest neighbours of a Cl atom are 6 O atoms forming a flat distorted octahedron.

### Acknowledgments.

The author is indebted to Professor NIELS BJERRUM for the interest with which he has followed this study from its beginning, to C. A. BEEVERS, D. Sc. of Edinburgh University, for much technical advice, and to Carlsbergfondet and Lauritz Andersen's Fond for grants.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 10.

---

DAMPDRUCKMESSUNGEN  
DES SYSTEMS  
CALCIUMCHLORID-WASSER

NÄHERE UNTERSUCHUNGEN DER ERSTEN  
HYDRATATIONSSTUFE

VON

AXEL LANNUNG



KØBENHAVN

EJNAR MUNKSGAARD

1940

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde gezeigt, dass man Systeme von wasserfreiem Calciumchlorid + Calciumchloridmonohydrat mit verschiedenen Gleichgewichtsdampfdrücken mittels verschiedener Darstellungsverfahren erhalten kann. In Übereinstimmung mit den klassischen Vorstellungen wurde aus mehrfachen Gründen angenommen, dass die Verschiedenheit der Gleichgewichtsdampfdrücke auf das Vorkommen zweier Monohydratformen zurückzuführen sei. Später vorgenommene röntgenographische Untersuchungen<sup>2</sup> der betreffenden Systeme haben indessen gezeigt, dass dies nicht der Fall sein kann, da in den untersuchten Präparaten nur ein Monohydrat und ein Anhydrid gefunden wurden. Es ist daher von Bedeutung, diese sehr interessanten Verhältnisse durch umfassende gründliche Dampfdruckuntersuchungen klarzulegen.

### Die Versuchsmethode.

Als Ausgangsmaterial wird das Merck-Präparat Calcium chloratum siccum neutrale pro analysi verwendet. Es enthält 2.25 Mol Wasser pro Mol Calciumchlorid. Durch Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur über konz. Schwefelsäure im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe wird ein

<sup>1</sup> AXEL LANNUNG, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 1.

<sup>2</sup> Nicht veröffentlichte Untersuchungen von L. MISCH.

Monohydrat hergestellt; unter diesen Bedingungen verläuft die Entwässerung schnell bis zur Zusammensetzung des Monohydrats, um danach praktisch zum Stillstand zu geraten. Das Präparat wurde auf seine Reinheit nach MERCK's Angaben<sup>1</sup> untersucht und erfüllte die Forderungen vollauf. Die weitere Entwässerung wird in einem Paraffinöl-Thermostat — meist im Vakuum während des Auspumpens mit einer Diffusions-Stufenpumpe Modell IV D. R. P. Nr. 6951 — vorgenommen. Während des Auspumpens wird der Druck gemessen, und der Kolben mit dem Präparat wird von Zeit zu Zeit zwecks Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen gewogen.

Die Dampfdruckmessungen werden mit dem in früheren Arbeiten<sup>2</sup> beschriebenen Hitzdrahtmanometer vorgenommen. Die Gleichgewichtsdampfdrucke der auf verschiedene Weisen hergestellten Anhydrid-Monohydratsysteme werden meistens nach Einstellung, sowohl von höheren als auch von niederen Drucken ausgehend, gemessen. Dampfdruckeinstellungen von höheren Drucken her wurden in einigen Fällen durch Zuleiten kleiner Mengen Wasserdampfes von 15 mm Druck, und in anderen Fällen durch Erniedrigung der Temperatur, erhalten. Dampfdruckeinstellungen von niederen Drucken her erhält man durch Erhöhung der Temperatur oder dadurch, dass man einen Teil der Apparatur evakuiert und diesen dann mit dem Kolben, der das Präparat enthält, in Verbindung setzt. Die Spuren von Luft, die zuweilen während einer Messreihe mit Hilfe des McLeod-Manometers nachgewiesen werden konnten,

<sup>1</sup> E. MERCK, Prüfung d. chem. Reagenzien auf Reinheit. 3. Aufl. 1922.

<sup>2</sup> AXEL LANNUNG, Z. physik. Chem. A **170** (1934), 134; Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 1.

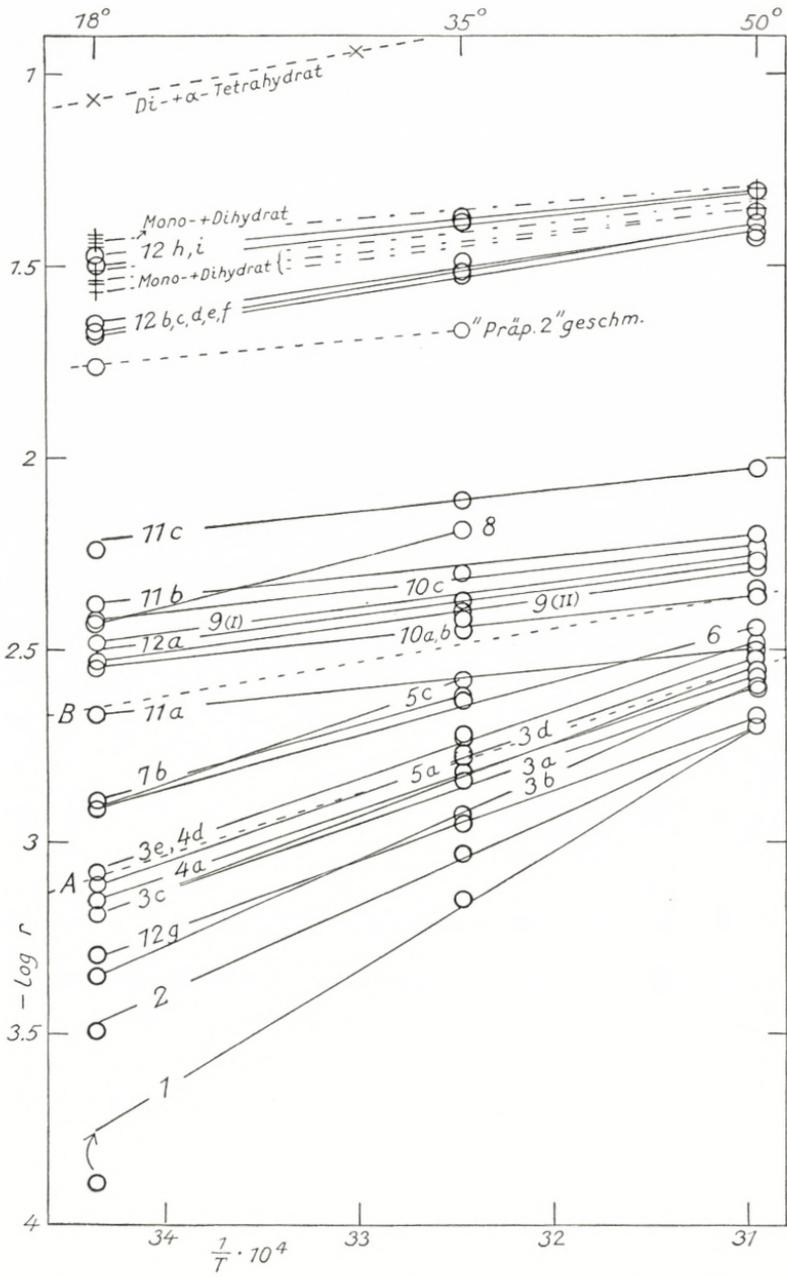
wurden nie durch direktes Auspumpen entfernt. Die Luft wurde vielmehr nach und nach durch mehrmaliges Evakuieren eines Teils der Apparatur entfernt, der sodann jedesmal mit dem übrigen Teil der Apparatur, in dem sich das Präparat befindet, verbunden wurde. Diese Ausschleusungen der Luft konnten ohne merkbare Veränderungen des Systems vorgenommen werden. Aus später zu besprechenden Messungen wird hervorgehen, dass die gemessenen Dampfdrucke von den grösseren Mengen Anhydrids beeinflusst werden könnten, die sich bei direktem Auspumpen bilden. Die Mengen Anhydrids, die in den untersuchten Systemen neugebildet werden, wenn die Temperatur während einer Messreihe von  $18^\circ$  auf  $50^\circ$  erhöht wird, entsprechen nach vorgenommener Berechnung meist nur Änderungen in der Zusammensetzung der Systeme von einigen Zehntausendstel Mol  $H_2O$  pro  $CaCl_2$ . Bei sehr langsamen Einstellungen ist es von Bedeutung, dass die Teile der Apparatur, die sich ausserhalb der Thermostate befinden, bei konstanter Temperatur gehalten werden. Bei Temperaturänderungen nimmt die Oberfläche des Glases Wasserdampf auf oder gibt Wasserdampf ab, der bisweilen nur langsam von dem dampfdruckbestimmenden Hydratsystem abgegeben oder aufgenommen wird. Es werden Messungen bei  $50^\circ$ ,  $35^\circ$  und  $18^\circ$  vorgenommen und diese so lang wiederholt bis gleiche Werte bei Wiederholung der Messreihe gewonnen werden. Messungen bei  $0^\circ$  wurden unterlassen; bei dieser Temperatur destillierte unter langandauernden Versuchen Quecksilber aus dem McLEOD in den Kolben über; bei späteren Messungen bei höherer Temperatur destillierte dieses Quecksilber in die kälteren Teile des Apparates zurück. Diese Ströme von Quecksilberdampf störten natürlich die Messungen.

Das angewandte Hitzdrahtmanometer ist, namentlich bei niedrigen Drucken, sehr empfindlich; bei einer Änderung des Dampfdruckes von 0 auf 1 mm verändern sich die abgelesenen Potentiometerwerte von 74.7 auf 721.0 m Volt. Die Schwierigkeit der Arbeit liegt also nicht in der eigentlichen Druckmessung, sondern in der in manchen Fällen sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung; besonders bei einigen Systeme, die bei höheren Entwässerungstemperaturen dargestellt wurden, beanspruchte die Gleichgewichtseinstellung viel Geduld. In mehreren Fällen erforderten die Einstellungen eine Woche oder länger.

Als Kriterium für eine tatsächliche Gleichgewichtseinstellung wurde die Reproduzierbarkeit einer Messung nach dazwischenliegenden Messungen bei anderen Temperaturen angesehen.

### Die Messungen.

In Tabelle 1 sind in der zweiten Kolonne die Entwässerungstemperaturen aufgeführt. In einzelnen Fällen ist die Temperatur einer später vorgenommenen Erwärmung (Sinterung) des gebildeten Anhydrids in Klammern hinzugefügt. In der dritten Kolonne sind die Entwässerungsgeschwindigkeitskonstanten für einige Systeme angegeben, ausgedrückt in Prozenten der jeweils vorhandenen Menge Monohydrats, die pro Stunde entwässert wird. Diese Entwässerungsgeschwindigkeitskonstanten dürfen nur als relative Grössen betrachtet werden; sie sind abhängig von der Leistung der Pumpe, vom Durchmesser der Pumpenleitung und deren Länge sowie von der Menge Monohydrats. Die genannten Faktoren wurden während der Versuche so konstant wie möglich gehalten. Die benutzten Mengen Monohydrats betragen durchweg etwa 1 g. In den



Figur 1. Relative Dampfdrucke verschiedener Calciumchlorid-Hydrat-systeme. Die Systeme 1—12, A, B, und »Präp. 2« sind Anhydrid-Monohydratsysteme.

Tabelle 1. Dampfdruck p und relativer Dampfdruck r von Calcium  
verschiedene Weise

System No.	Entwässerungs- temperatur. Sinterungs- temperatur ( )  °C	Entwässerungs- geschwindigkeits- konstante in $\frac{0}{0}$ pro Stunde	18°C		
			Dampf- druck in mm Hg.	Relativer Dampf- druck	
			p	r	log r
1 .....	18	0.01 <sub>7</sub>	0.002	0.0001 <sub>3</sub>	0.11—4
2 .....	35	0.10	0.005	0.0003 <sub>2</sub>	0.51—4
3 a .....	52.5	0.69	0.010	0.0006 <sub>5</sub>	0.81—4
3 b .....	52.5 u. 40	0.18	0.007	0.0004 <sub>5</sub>	0.66—4
3 c .....	„ „	..	0.010	0.0006 <sub>5</sub>	0.81—4
3 d .....	„ „	..	0.012	0.0007 <sub>8</sub>	0.89—4
3 e .....	„ „	..	0.013	0.0008 <sub>4</sub>	0.92—4
4 a .....	55	1.0	0.011	0.0007 <sub>1</sub>	0.85—4
4 b .....	„	..	0.012	0.0007 <sub>8</sub>	0.89—4
4 c .....	„	..	0.011	0.0007 <sub>1</sub>	0.85—4
4 d .....	„	..	0.013	0.0008 <sub>4</sub>	0.92—4
5 a .....	60 u. 65	2.8 u. 3.1	0.012	0.0007 <sub>8</sub>	0.89—4
5 b .....	„ „	..	..	..	..
5 c .....	„ „	..	0.019	0.0012	0.09—3
6 .....	135	> 100	0.019	0.0012	0.09—3
7 a .....	120 (230)	..	0.022	0.0014	0.15—3
7 b .....	„ „	..	0.020	0.0013	0.11—3
7 c .....	„ „	..	..	..	..
8 .....	120 (400)	..	0.057	0.0037	0.57—3
9 (I) .....	180	..	0.051	0.0033	0.52—3
9 (II) .....	180	..	0.046	0.0030	0.47—3
10 a .....	180 (400)	..	0.046	0.0030	0.47—3
10 b .....	„ „	..	0.045	0.0029	0.46—3
10 c .....	„ „	..	0.059	0.0038	0.58—3
11 a .....	geschmolz. unrein	..	0.033	0.0021	0.33—3
11 b .....	„	..	0.066	0.0043	0.63—3
11 c .....	„	..	0.090	0.0058	0.76—3
12 a .....	geschmolz. rein	..	0.06	0.003 <sub>9</sub>	0.59—3
12 b .....	„	..	0.32	0.021	0.32—2
12 c .....	„	..	0.33	0.021	0.33—2
12 d .....	„	..	0.35	0.023	0.35—2
12 e .....	„ 50	(12)	..	..	..
12 f .....	„ 50	(9)	..	..	..
12 g .....	„ 50	0.57	0.008	0.0005	0.71—4
12 h .....	..	..	0.49	0.032	0.50—2
12 i .....	..	..	0.52	0.034	0.53—2

chloridanhydrid-Calciumchloridmonohydrat-Systemen, die auf  
 hergestellt sind.

35° C			50° C			Zusammensetzung: Mol H <sub>2</sub> O pro Mol CaCl <sub>2</sub>	Hydratations- wärme in kcal
Dampf- druck in mm Hg.	Relativer Dampf- druck		Dampf- druck in mm Hg.	Relativer Dampf- druck			
p	r	log r	p	r	log r		
0.03 <sub>0</sub>	0.0007	0.85—4	0.18 <sub>5</sub>	0.0020	0.30—3	0.635	13.7
0.03 <sub>9</sub>	0.0009	0.97—4	0.18 <sub>6</sub>	0.0020	0.30—3	0.90	10.6
0.06 <sub>1</sub>	0.0014	0.16—3	0.23	0.0025	0.40—3	0.81	7.9
0.05 <sub>0</sub>	0.0012	0.07—3	0.23	0.0025	0.40—3	0.67	9.9
0.06 <sub>4</sub>	0.0015	0.18—3	0.26	0.0028	0.45—3	0.71	8.5
0.07 <sub>2</sub>	0.0017	0.23—3	0.28	0.0030	0.48—3	0.85	7.8
0.07 <sub>9</sub>	0.0019	0.27—3	0.30	0.0032	0.51—3	0.97	7.9
0.06 <sub>4</sub>	0.0015	0.18—3	0.25	0.0027	0.43—3	0.81	7.8
0.07 <sub>1</sub>	0.0017	0.23—3	0.27	0.0029	0.47—3	0.87	7.8
0.06 <sub>7</sub>	0.0016	0.20—3	0.27	0.0029	0.47—3	0.93	8.1
0.08 <sub>0</sub>	0.0019	0.28—3	0.29	0.0031	0.50—3	0.96	7.9
0.07 <sub>0</sub>	0.0017	0.22—3	..	..	..	0.62	7.8
0.07 <sub>7</sub>	0.0018	0.26—3	..	..	..	0.83	..
0.11	0.0026	0.42—3	..	..	..	0.97	7.9
0.10	0.0024	0.38—3	0.33 <sub>5</sub>	0.0036	0.56—3	0.77	6.2
..	..	..	..	..	..	0.44	..
0.10	0.0024	0.38—3	..	..	..	0.71	6.2
0.11	0.0026	0.42—3	..	..	..	0.95	..
0.27	0.0064	0.81—3	..	..	..	0.93	5.8
0.17	0.0040	0.61—3	0.52	0.0056	0.75—3	0.89	3.2
0.16	0.0038	0.58—3	0.47	0.0051	0.71—3	0.81	3.2
0.15	0.0036	0.55—3	0.40	0.0043	0.64—3	0.31	2.5
0.15	0.0036	0.55—3	0.42	0.0045	0.66—3	0.70	2.5
0.21	0.0050	0.70—3	0.55	0.0059	0.77—3	0.84	2.6
0.11	0.0026	0.42—3	0.30	0.0032	0.51—3	0.21	2.4
0.21	0.0050	0.70—3	0.58	0.0063	0.80—3	0.50	2.4
0.33	0.0078	0.89—3	0.87	0.0094	0.97—3	0.75	2.4
0.18	0.0043	0.63—3	0.50	0.0054	0.73—3	< 0.01	3
1.24	0.029	0.47—2	3.50	0.038	0.58—2	0.20	3.4
1.31	0.031	0.49—2	3.74	0.040	0.61—2	0.67	3.7
1.36	0.032	0.51—2	3.78	0.041	0.61—2	0.83	3.5
..	..	..	3.93	0.042	0.63—2	0.70	..
..	..	..	3.47	0.038	0.57—2	0.55	..
0.04 <sub>7</sub>	0.0011	0.05—3	0.20	0.0022	0.33—3	0.445	8.7
1.70	0.040	0.61—2	4.50	0.049	0.69—2	0.69	2.4
1.76	0.042	0.62—2	4.60	0.050	0.70—2	0.91	2.3

folgenden Kolonnen findet man die gemessenen Dampfdrucke,  $p$ , die daraus errechneten relativen Dampfdrucke,  $r$ , d. h. das Verhältnis der gemessenen Dampfdrucke zu denjenigen des Wassers bei gleicher Temperatur, sowie  $\log r$  angegeben. In Kolonne 13 ist der Wassergehalt des untersuchten Systems, ausgedrückt in Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Mol  $\text{CaCl}_2$ , angegeben. In der letzten Kolonne findet man die Hydratationswärme beim Rehydratationsprozess:  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{fl}) \rightarrow \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ , aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes nach dem in meiner früheren Abhandlung beschriebenen Verfahren berechnet. Diese Werte sind im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit näher besprochen. Im Folgenden sollen die einzelnen Systeme in der Reihenfolge, in der sie in der Tabelle aufgeführt sind, beschrieben werden.

System 1 ( $18^\circ$ ). Ein System von Calciumchlorid-anhydrid + Monohydrat, welches durch teilweise Entwässerung eines Monohydrat-Dihydratsystems bei  $60\text{--}65^\circ$  durch Auspumpen mit der Quecksilberpumpe nach 3 Stunden eine Zusammensetzung von  $\text{CaCl}_2, 0.642 \text{H}_2\text{O}$  erreicht hatte, wurde durch fortgesetztes Auspumpen bei  $18^\circ$  während 24 Stunden weiter entwässert. Durch das Auspumpen bei  $18^\circ$  wird nur 1.3 mg Wasserdampf, entsprechend einer Änderung der Zusammensetzung von 0.007, entfernt. Der Dampfdruck, — ungefähr in der Mitte der Pumpenleitung gemessen —, war während des letzten Auspumpens  $< 10^{-4}$  mm. Nach beendetem Auspumpen steigt der Dampfdruck bei  $18^\circ$  im Laufe von 72 Stunden auf 0.002 mm und bleibt im Laufe der folgenden 48 Stunden unverändert. Bei  $35^\circ$  wurden 0.030 mm gemessen. Bei Messungen nach Verlauf von 15 und 45 Tagen wurde bei  $18^\circ$

wieder der Wert 0.002 mm gefunden. Nach Zuleitung von 0.5 mg Wasserdampf zum System wurde bei 18° der Gleichgewichtsdampfdruck 0.007 mm gemessen. Darnach wurden bei 18° im Laufe von 24 Stunden 0.5 mg Wasserdampf ausgepumpt, was der in der Tabelle aufgeführten Geschwindigkeit entspricht. Messungen bei 18°, 35° und 50° ergaben 0.002 mm, 0.030 mm und 0.185 mm. Die nachgewiesene Steigerung des Gleichgewichtsdampfdruckes bei Zuleitung von Wasserdampf zeigt, dass die Anhydridphase inhomogen ist, und dass die für das 18°-System dampfdruckbestimmende Fraktion des Anhydrids nur in geringer Menge vorhanden sein kann. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Monohydratphase unverändert bleibt. Diese Voraussetzung wird dadurch gestützt, dass sich nach Zuleitung einer genügenden Menge Wasserdampfes ein System von Monohydrat + Dihydrat bildet, dessen Dampfdruck bei 50°, in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen dieses Systems, 4.69 mm beträgt.

System 2 (35°). Ein System von Monohydrat + Dihydrat wird im Thermostat bei 35° entwässert bis die Zusammensetzung  $\text{CaCl}_2, 0.90 \text{ H}_2\text{O}$  ist. Die Entwässerungsgeschwindigkeit des Monohydrats ist bei 35° sechsmal grösser als bei 18°, der Dampfdruck während des Auspumpens ist  $2-4 \cdot 10^{-4}$  mm. Der Dampfdruck des Systems wurde bei 18°, 35° und 50° im Laufe von zwei Monaten mehrmals gemessen und war gut konstant. Die Werte liegen höher als die des 18°-Systems. Nach Zuleitung von Wasserdampf wird ein Monohydrat-Dihydratsystem gebildet, dessen Dampfdruck bei 50° 4.70 mm beträgt.

System 3 a (52.5°). Das aus System 2 gebildete Monohydrat-Dihydratsystem wurde nun bei 52.5° entwässert.

Die Entwässerungsgeschwindigkeit des Monohydrats ist bei  $52.5^\circ$  ungefähr siebenmal grösser als bei  $35^\circ$ . Während des Auspumpens war der Dampfdruck 0.011—0.015 mm. Nach Zuleitung von ca.  $20 \text{ cm}^3$  Wasserdampf von 15 mm Druck werden die in der Tabelle aufgeführten Dampfdrucke gemessen. Nach Temperaturänderung beträgt die Einstellungszeit etwa zwei Tage. Die Messungen stimmten gut mit Wiederholungsmessungen überein.

System 3 b ( $52.5^\circ$  und  $40^\circ$ ) wird aus dem vorhergehenden System 3 a durch Auspumpen bei  $40^\circ$  in etwa 100 Stunden dargestellt. Wie zu erwarten, ist die Entwässerungsgeschwindigkeit geringer als bei  $52.5^\circ$ . Während der Entwässerung beträgt der Dampfdruck 0.010—0.012 mm. Nach Zuleitung von ca.  $20 \text{ cm}^3$  Wasserdampf (15 mm) wurden die in der Tabelle aufgeführten, bei Wiederholung recht gut reproduzierbaren Dampfdrucke im Laufe von vierzehn Tagen gemessen. Wie man sieht, ist der Dampfdruck bei  $50^\circ$  für die Systeme 3 a und 3 b der gleiche, aber bei  $18^\circ$  ist der des letzteren bedeutend geringer; die Neigung der Kurve ist grösser. Bei Zuleitung von Wasserdampf (15 mm) steigt der Wasserinhalt in zwölf Sekunden von 0.67 auf 0.71, und es entsteht das

System 3 c. Nach sieben Wochen im Thermostat bei  $50^\circ$  wurden die in der Tabelle angegebenen Werte gemessen. Sie weichen nicht viel von denen des ursprünglichen  $52.5^\circ$ -Systems ab. Beobachtungszeit zehn Tage. Bei weiterer Zuleitung von Wasserdampf bis zur Zusammensetzung 0.85 entsteht das

System 3 d, das einen Monat später gemessen wird. Die Dampfdrucke sind durchweg 20 % höher als die des

ursprünglichen 3 a-Systems, aber die Neigungen der beiden Kurven sind fast gleich. Bei Zuleitung von Wasserdampf während 30 Sekunden bildet sich das

System 3 e, das vier Monate später gemessen wird. Die gemessenen Dampfdrucke sind durchweg 8 % höher als die des vorigen Systems, die Kurve ist der für das System 3 a gezeichneten parallel. —

Darnach wird Wasserdampf zur Bildung eines Monohydrat-Dihydratsystems von der Zusammensetzung 1.13 zugeleitet. Dieses System hatte nach  $2\frac{1}{2}$  Monaten bei  $18^\circ$  und  $50^\circ$  die Dampfdrucke 0.55 bzw. 4.64 mm, welche etwa 1 % niedriger sind als die in der früheren Arbeit angegebenen.

System 4 a ( $55^\circ$ ) wurde aus dem aus System 6 gebildeten Monohydrat-Dihydratsystem durch Entwässerung bei  $55^\circ$  dargestellt. Die Entwässerungsgeschwindigkeit des Monohydrats ist bedeutend grösser als bei  $52.5^\circ$ . Der während des Auspumpens gemessene Dampfdruck schwankte zwischen 0.01 und 0.02 mm. Die Gleichgewichtsdampfdrucke sind, — wie aus Tabelle 1 und Figur 1 ersichtlich —, von denen für das System 3 a angegebenen nicht sehr verschieden; die Kurve ist nur wenig gegen höheren Druck hin verschoben. Dieses System wird nun — gleich den früheren und den folgenden — nach wiederholtem Zuleiten verschiedener Mengen Wasserdampfes (15 mm) gemessen. Der Kolben mit den Präparaten wird immer während des Zuleitens bei  $50^\circ$  im Thermostat belassen.

System 4 b ( $55^\circ$ ) mit der Zusammensetzung 0.87 zeigte nach Verlauf einiger Tage Dampfdrucke, die im Durchschnitt 10 % höher als die des vorigen Systems waren.

System 4 c ( $55^\circ$ ) hat die Zusammensetzung 0.93. Die Dampfdrucke liegen zwischen denen der vorhergehenden Systeme, jedoch dem System 4 b am nächsten. — Der Wassergehalt wird weiter vermehrt und nach fünf Monaten wird das

System 4 d ( $55^\circ$ ) gemessen. Die Dampfdrucke sind durchweg 20 % höher als bei System 4 a, aber wenig verschieden von denjenigen des Systems 3 e.

Der Dampfdruck des von System 4 d gebildeten Monohydrat-Dihydratsystems ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

System 5 a ( $60$  u.  $65^\circ$ ) wird wie 3 a und 4 a, jedoch bei  $60$  und  $65^\circ$ , dargestellt. Ein Teil des Präparates wird für die röntgenographische Untersuchung entnommen. Die Entwässerungsgeschwindigkeit ist 2.8 bzw. 3.1 mal grösser als bei  $55^\circ$ . Die Dampfdruckkurve liegt über der des  $55^\circ$ -Systems. Durch Zuleiten einer verhältnismässig grossen Menge Wasserdampfes entsteht das

System 5 b, an welchem nur eine einzelne Messung bei  $35^\circ$  vorgenommen wurde. Der Dampfdruck ist 10 % höher als der dem System 5 a entsprechende.

System 5 c mit der Zusammensetzung 0.97 hat Dampfdrucke, die etwa 58 % höher liegen als die an System 5 a gemessenen; die Kurven sind fast parallel. Bei Beurteilung dieser grossen Verschiebung ist zu beachten, dass die Entwässerung sowohl bei  $60^\circ$  als auch bei  $65^\circ$  vorgenommen wurde. Aus den vorhergehenden Messungen ist zu ersehen, dass die Entwässerungstemperatur sowohl für die Entwässerungsgeschwindigkeit als auch für die thermodynamische Beschaffenheit des gebildeten Anhydrids von entscheidender Bedeutung ist. Während der Zuleitung von Wasserdampf

besteht nun die Möglichkeit einer bevorzugten Hydratisierung der 60°-Fraktion, wobei die weniger aktive 65°-Fraktion zurückgelassen wird. Die 60°-Fraktion betrug nur 10 % des im System 5 a vorhandenen Anhydrids. Dass man den grössten Teil der Verschiebung nicht bereits bei System 5 b beobachtet, kann darauf zurückzuführen sein, dass die Auswahl unter den Versuchsbedingungen nicht, — wie auch kaum zu erwarten — quantitativ ist; während der kurzdauernden Zuleitung von Wasserdampf herrscht nämlich ein sehr grosser Übersättigungsgrad für beide Fraktionen, die übrigens nicht sehr von einander abweichen.

System 6 (135°). Ein System von Monohydrat und Dihydrat wird in einem evakuierten Kolben bei 135° entwässert. Die Entwässerung verläuft ohne Auspumpen im Laufe von einigen Minuten, indem der Wasserdampf in dem kälteren (etwa 30°) Teil des Kolbens kondensiert. Ein ausreichender Teil des kondensierten Wassers wird durch Auspumpen entfernt; der Rest wird in Dampfform von dem abgekühlten Calciumchlorid aufgenommen. Die Gleichgewichtseinstellung geschieht im Laufe einiger Tage. Die gemessenen Dampfdrucke sind bei 18° anderthalbmal grösser als bei System 5 a, aber etwas kleiner als bei System 7 a. Die Neigung der Kurve ist kleiner als beim vorhergehenden System; sie ist aber, da die Punkte nicht auf die gerade Linie fallen, nicht ganz sicher bestimmt.

Ein aus System 6 durch Zuleitung von Wasserdampf dargestelltes Monohydrat-Dihydratsystem hatte bei 50° den Dampfdruck 4.70 mm.

System 7 a (120° (230°)). Ein Monohydrat im Vacuumexsikkator über Schwefelsäure hergestellt wird durch schnelles Erwärmen in einem evakuierten Kolben ohne

Auspumpen entwässert. Die Entwässerung geschieht zum grössten Teil bei  $120^{\circ}$ , da das Wasser in den kälteren ( $30^{\circ}$ ) Teilen des Kolbens kondensiert, d. h., dass die Entwässerung hier wie auch in dem vorhergehenden System bei einem Wasserdampfdruck von etwa 32 mm vor sich geht. Das gebildete Anhydrid wird darnach weitere zehn Minuten bis auf  $230^{\circ}$  erwärmt. Ein Teil des kondensierten Wassers wird sogleich durch Auspumpen entfernt; der Rest wird wieder von dem System aufgenommen, welches die Zusammensetzung 0.44 bekommt. Ein Teil des Präparates wird röntgenographisch untersucht. Das Resultat dieser Untersuchung soll später besprochen werden. Nach einer Einstellzeit von einigen Tagen werden 0.022 mm bei  $18^{\circ}$  gemessen.

System 7 b der Zusammensetzung 0.71 wird nach einer Einstellzeit von einer Woche gemessen. Die Dampfdrucke sind nur wenig grösser als die für System 6 angegebenen.

System 7 c der Zusammensetzung 0.95 hat, nach einer Einstellzeit von einigen Wochen, einen Dampfdruck von 0.11 mm bei  $35^{\circ}$ . Trotz der grossen Änderung in der Zusammensetzung ist die Änderung des Dampfdruckes nur gering.

Die kurze Wärmebehandlung (Sinterung) bei  $230^{\circ}$  hatte, — soweit das Versuchsmaterial eine Beurteilung erlaubt —, nur geringen Einfluss.

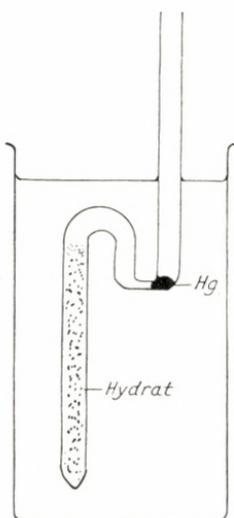
System 8 ( $120^{\circ}$  ( $400^{\circ}$ )). Der Kolben mit dem System 7 c wird in einem kleinen, elektrischen Ofen erwärmt und dabei so angebracht, dass Schliff und Hahn sich ausserhalb des Ofens befinden. Nach sieben Minuten langem Erwärmen,

wobei die Temperatur auf  $120^{\circ}$  steigt, kondensiert der Wasserdampf in den kälteren Teilen des Kolbens ausserhalb des Ofens. Nach 20 Minuten wird eine Temperatur von  $400^{\circ}$  erreicht. Diese wird 10 Minuten lang aufrecht erhalten, wonach der Kolben wieder abgekühlt wird. Erwärmung und Abkühlung erstrecken sich im ganzen über eine Stunde. Der Inhalt des Kolbens ist unverändert pulverförmig. Das kondensierte Wasser wird vom System im Laufe von 20 Minuten aufgenommen, aber die endgültige Dampfdruckeinstellung geschieht erst nach einem Monat. Die gemessenen Dampfdrucke sind ungefähr dreimal so gross wie die für System 7 b angegebenen. Bei  $0^{\circ}$  wird ein Dampfdruck von 0.008 mm gefunden.

Die Verschiebung der Kurve ist nach der Behandlung bei  $400^{\circ}$  recht bedeutend; die Neigung der Kurve ist kleiner als früher.

System 9(I) und (II) ( $180^{\circ}$ ). Um dieses System darzustellen, in dem das Monohydrat bei  $180^{\circ}$  gegen einen Wasserdampfdruck von 1 Atmosphäre entwässert wurde, war es notwendig in etwas anderer Weise vorzugehen, da die Entwässerung wegen der höheren Temperatur in einem ganz aus Glas bestehenden, in einem Paraffinölbad angebrachten Apparat vorgenommen werden musste. Dieser Apparat, der in Figur 2 abgebildet ist, ist aus einem unten geschlossenen Glasrohr hergestellt, in das das Monohydrat gefüllt wird. Daraufhin wird das Rohr an zwei Stellen gebogen und, wie die Zeichnung angibt, mit einer kleinen Portion Quecksilber versehen. Der Entwässerungsprozess kann auf diese Weise leicht beobachtet werden, teils durch die Bewegungen des Quecksilbers, teils durch den Wasserdampf, der sich in dem aus dem Ölbad

herausragenden kalten Glasrohr als Tau oder Tropfen niederschlägt. Die Entwässerung geht folglich grösstenteils in einer Wasserdampfatmosfera mit einem Druck von nahezu 760 mm vor sich. Die Entwässerungstemperatur ist



Figur 2.

Apparat zur Entwässerung des Monohydrats bei einem Wasserdampfdruck von etwa 760 mm.

175—185°. Durch die Entwässerung sintert die Salzmasse im Rohr zu einem porösen, sehr spröden Stab zusammen. Vor den Messungen wird die Salzmasse in einem Mörser grob zerkleinert. Eine wässrige Lösung eines Teils des gebildeten Anhydrids reagiert völlig neutral. Es wurden zwei Portionen, (I) und (II), entnommen und nach Zuleitung verschiedener Wasserdampfmen gen die Dampfdrucke der beiden Systeme gemessen. Die Gleichgewichtseinstellungen verlaufen hierbei so träge, dass jede Messreihe eine Observationszeit von mehr als einem Monat erfordert. Wie man sieht, fallen die Werte der beiden Systeme auf zwei parallele Kurven; System 9 (I) mit dem grösseren Wassergehalt hat die grösseren Dampfdrucke.

— Die Erhöhung der Entwässerungstemperatur von 135° auf 180° bewirkt eine bedeutende Änderung der Gleichgewichtsdampfdrucke, und gleichzeitig vermindert sich die Neigung der Kurve auf ungefähr den halben Wert.

Es werden Monohydrat-Dihydratsysteme aus den beiden Systemen hergestellt. Das dem System 9 (I) entsprechende zeigt, in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen, bei 20° einen Dampfdruck von 0.66 mm. Das andere System hat bei 18° und 50° die Dampfdrucke 0.59 bzw. 4.71 mm.

System 10 a ( $180^\circ$  ( $400^\circ$ )). Ein Teil des Präparates, das bei  $180^\circ$  entwässert wurde, wird in einem Platintiegel  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang in einem elektrischen Ofen erhitzt, indem man die Temperatur, die mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen wird, durch Regulierung des Wärmestroms konstant auf  $400^\circ$  hält. Ein Teil des Präparates, das durch die Behandlung unverändert erschien, wurde für die Messung entnommen. Nach Zuleitung von Wasserdampf während einiger Sekunden stand das System zwei Monate, bevor es gemessen wurde.

System 10 b wird aus System 10 a durch Zuleitung von Wasserdampf (15 mm) in einer Minute dargestellt. Die beiden Systeme 10 a und 10 b ergeben trotz des ziemlich grossen Unterschiedes in der Zusammensetzung (0.31 bzw. 0.70) eine gemeinsame Dampfdruckkurve, die in dem untersuchten Temperaturgebiet unter der Kurve des Ausgangsmaterials (System 9) liegt; sie hat geringere Neigung.

System 10 c wird aus System 10 b ebenfalls durch Zuleitung von Wasserdampf in einer Minute dargestellt. Die Änderung der Zusammensetzung wird nun verhältnismässig gering. Das System, das nach Verlauf von sechs Monaten gemessen wird, hat jedoch Dampfdrucke, die bedeutend höher als die vorigen sind.

Das aus System 10 gebildete Monohydrat-Dihydrat-system wurde mit 1.08 und 1.45 Mol  $H_2O$  pro  $CaCl_2$  gemessen — Tabelle 2. Ausserdem wurde ein Dihydrat- $\alpha$ -Tetrahydratsystem der Zusammensetzung 2.76 dargestellt; bei  $18^\circ$  hatte es, in genauer Übereinstimmung mit früheren Messungen, einen Dampfdruck von 1.33 mm.

System 11. Da die Entwässerungstemperatur wie auch die später vorgenommene Wärmebehandlung des gebildeten

Anhydrids von entscheidender Bedeutung für die Dampfdruckverhältnisse sind, ist es von besonderem Interesse solche Systeme zu untersuchen, die von einem bis zur Schmelze erhitzten Anhydrid herrühren. Ein bei niedriger Temperatur gebildetes Anhydrid wird daher im Quarzkolben in einem Strom getrockneten Chlorwasserstoffs geschmolzen. Die glasartig erstarrte Masse kann nur mit Mühe vom Kolben gelöst werden. Nach einiger Zeit wird die Schmelzmasse trübe, da eine Kristallisation eintritt, bei der sich schlecht entwickelte Mikrokristalle ganz verschiedener Grösse bilden. Die Schmelzmasse zerfällt teilweise zu Pulver, ziemlich viele Stücke bewahren jedoch ihre Form. Trotz des durchgeleiteten Chlorwasserstoffs reagiert die wässrige Lösung eines Teils des Präparates alkalisch; der Quarzkolben wurde während des Schmelzens von der Salzmasse etwas angegriffen; durch Titration wurden etwa 18 Milliäquivalente Base pro Äquivalent Ca gefunden. Ein Kolben wird mit 1.3 g des Präparates beschickt, und nach Zuleiten einer geringen Menge Wasserdampfes werden die für

System 11 a in der Tabelle 1 genannten Dampfdrucke nach einem Monat gemessen. Die Einstellzeit ist lang und die Reproduzierbarkeit schlechter als bei den oben besprochenen Systemen. Die Dampfdrucke sind niedriger als die für die Systeme 9 und 10 gemessenen. — Die Messung von

System 11 b dauert zwei Monate. Nach dreiwöchigem Stehen bei  $18^\circ$  ist anscheinend für diese Temperatur ein Gleichgewicht erreicht, und es werden die Dampfdrucke 0.33, 1.24 und 3.44 mm bei  $18^\circ$ ,  $35^\circ$  und  $50^\circ$  in der angegebenen Reihenfolge gemessen. Die Messungen waren jedoch nicht reproduzierbar, da der Druck bei  $50^\circ$  im

Laufe von 14 Tagen auf 0.58 mm sinkt, worauf die in Tabelle 1 angegebenen Dampfdrucke bei Wiederholung der Messreihe reproduzierbar gemessen wurden. Die beobachteten Pseudogleichgewichtsdampfdrucke weichen, wie man sieht, nicht sehr von den für System 12 b angegebenen ab.

System 11 c bildet sich durch stufenweises Zuleiten von vier kleineren Portionen Wasserdampfes. Der Dampfdruck ist bei  $50^\circ$  sechszehn Stunden nach dem Zuleiten 4.1 mm, fällt aber im Laufe von drei Wochen auf 3.83 mm ab. Wenn auch der Druck bei  $50^\circ$  stetig um 0.01 mm pro Tag fällt, wird der Dampfdruck des Systems bei  $18^\circ$  nach einer Einstellzeit von einigen Tagen zu 0.38 mm gemessen. Nach wiederholtem Einstellen bei  $50^\circ$  werden — acht Tage nach der Messung der 3.83 mm bei gleicher Temperatur — 3.74 mm gemessen. Später nimmt der Dampfdruck in einem gewissen Gebiet rapide ab, und im Verlauf von drei Wochen stellt sich der Druck bei  $50^\circ$  auf 0.87 mm ein, worauf die Messungen bei  $35^\circ$  und  $18^\circ$  vorgenommen werden. Die Einstellzeit ist hierbei zehn Tage. — Um die Bildung eines instabilen Systems durch Zuleitung von Wasserdampf mit relativ hohem Druck zu vermeiden, wird der System 11 c enthaltende Kolben mit einem anderen Kolben, in dem sich ein Monohydrat-Dihydratsystem befindet, in Verbindung gesetzt; beide werden in dem gleichen Thermostat bei  $18^\circ$  angebracht, und es wird auf diese Weise versucht, ob Wasser aus dem letzteren Kolben zur Änderung der Zusammensetzung aufgenommen werden kann. Es zeigt sich indessen, dass die Wasseraufnahme unter diesen Verhältnissen so langsam vor sich geht, dass man nach Verlauf von 20 Stunden keine Erhöhung des Kolben-

gewichts nachweisen kann, trotzdem das Monohydrat-Dihydratsystem immer einen Dampfdruck von ungefähr 0.55 mm aufrechterhält, d. h. einen Druck, der sechsmal grösser ist als der Gleichgewichtsdruck von System 11 c.

Das darnach aus System 11 c gebildete Monohydrat-Dihydratsystem mit der Zusammensetzung wenig über 1.0 hat nach Verlauf eines Monats die Dampfdrucke 0.48 und 4.35 mm bei 18° bzw. 50°; drei Wochen später werden die gleichen Werte wieder gemessen. Nach Änderung der Zusammensetzung zu 1.2 stellen sich die Dampfdrucke relativ schnell auf die gleichen Werte wie früher ein. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes bekommt man die Dampfdrucke 0.45 und 4.16 mm bei 18° bzw. 50°. Während die Variationen der Dampfdrucke der aus den übrigen Systemen gebildeten Monohydrat-Dihydratsysteme recht klein sind und keinen bestimmten Gang zeigen — trotz der grossen Verschiedenheit der Ausgangssysteme in thermodynamischer Hinsicht —, findet man hier bei diesen Temperaturen eine deutliche Verminderung der Dampfdrucke und gleichzeitig einen grösseren Temperaturkoeffizienten. Die ursprüngliche Form einiger Stücke der Schmelzmasse war noch im letzten System bewahrt.

Bei der Darstellung des Anhydrids zu System 11 war es nicht gelungen ein ganz reines Präparat zu erhalten. Um ein vollständig reines, geschmolzenes Calciumchlorid herzustellen, wird etwas Calciumchloridmonohydrat bei 150° vollkommen entwässert, worauf man den Schmelzprozess in einem Platintiegel — unter Zuleitung trockenen Chlorwasserstoffs durch ein Loch im Tiegeldeckel — vornimmt. Es zeigt sich, dass man auf diese Weise, wenn das Calciumchlorid bei niedriger Temperatur vollständig entwässert ist, ohne Schwierigkeit ein vollkommen neu-

trales, geschmolzenes Calciumchlorid erzielt, das während des Abkühlens von der Wand des Tiegels zur Mitte hin kristallisiert. Gleichzeitig löst sich die Schmelzmasse von selbst vom Tiegel und wird daraufhin in einem Mörser grob zerkleinert. Die Bruchstücke sind bis zu 1 cm lang und einige Millimeter dick, die Bruchflächen deutlich strahlenkristallin. Ein Kolben wird mit etwa 2 g dieser Bruchstücke gefüllt und dann mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei gleichzeitig ein wenig Wasser von dem Präparat aufgenommen wird. Nachdem die Luft mit der Quecksilberpumpe entfernt worden ist, wird das

System 12 a mit der Zusammensetzung  $< 0.01$  gemessen. Die Einstellzeit ist recht gross — fünf Tage —, und die Reproduzierbarkeit weniger gut. Es ist anscheinend zu wenig Monohydrat vorhanden; die meisten Bruchflächen haben noch immer die ursprünglichen kristallinen Oberflächen, nur ein kleiner Teil ist von einer dünnen, mattweissen Hydratschicht bedeckt. — Bei Zuleitung von Wasserdampf von 15 mm Druck in den sich im Thermostat bei  $35^\circ$  befindenden Kolben wird im Laufe von fünf Minuten 0.07 g Wasser aufgenommen, wodurch das Calciumchlorid auf der Oberfläche feucht wird. Diese Feuchtigkeit verschwindet nach einer Viertelstunde.

System 12 b steht darnach vierzehn Tage bis die Messungen begonnen werden. Die bei  $35^\circ$  und  $50^\circ$  gemessenen Dampfdrucke sind siebenmal so gross als die über 12 a gemessenen, und, — wie man aus Figur 1 ersieht —, grösser als diejenigen, welche in einer früheren Arbeit über einem System gemessen wurden, das aus einem etwas unreinen (alkalischen), geschmolzenen, grobkristallinen

Handelspräparat (»Präparat 2«) hergestellt war. — Durch Zuleiten von mehr Wasserdampf bis zur Zusammensetzung 0.67 —

System 12 c — wird das Präparat sehr feucht; das Wasser wird ziemlich schnell aufgenommen. Nach vierzehn Tagen misst man die angegebenen Dampfdrucke; diese sind nur wenig grösser als die des Systems 12 b. Die ursprüngliche Form der Bruchstücke ist immer noch erhalten. Bei weiterem Zuleiten von Wasserdampf unter Bildung von

System 12 d geht die endgültige Placierung der Wassermoleküle nun recht langsam vor sich. Nach Verlauf von elf Tagen und nachdem jegliche flüssige Phase verschwunden ist, werden noch bei 18° Dampfdrucke grösser als 1.3 mm gemessen, die dem Dampfdruck eines Dihydrat-Tetrahydratsystems entsprechen. Fünf Tage später ist der Dampfdruck noch 1 mm bei derselben Temperatur; bei 50° stellt sich der Druck auf den Schlusswert 3.78 mm ein, der nach zehn Tagen — nach inzwischen erfolgten Messungen bei 18° und 35° — wieder erzielt wird.

Es wird nun bei 50° ein 85 Minuten dauerndes, direktes Auspumpen mit der Quecksilberpumpe vorgenommen, wodurch die Zusammensetzung 0.83 in 0.70 —

System 12 e — geändert wird. Während des Auspumpens fällt der Dampfdruck ständig, bis auf 0.23 mm. Nach dem Auspumpen stellt sich der Dampfdruck bei 50° im Laufe von zwei Tagen auf 3.93 mm ein. Wider Erwarten scheinen also Hydratation und Dehydratation reversibel verlaufen zu können. Durch weiteres Auspumpen während 165 Minuten unter den gleichen Verhältnissen wie vorher ändert sich die Zusammensetzung auf 0.55 —

System 12 f. Der während des Auspumpens gemessene Dampfdruck fällt auf 0.10 mm. Nach dem Auspumpen wird der Druck 3.74 mm gemessen, also ungefähr derselbe Wert wie bei System 12 b. — Durch weiteres vier Stunden langes Auspumpen, und danach während weiterer  $16\frac{1}{2}$  Stunden, wobei der Druck in den ersten vier Stunden auf 0.008 mm und später bis zum Grenzwert 0.005 mm fällt, ändert sich die Zusammensetzung beim ersteren Auspumpen auf etwa 0.49 und beim folgenden nur bis auf 0.445 —

System 12 g. Der Dampfdruck dieses Systems stellt sich im Laufe von vier Tagen bei  $50^\circ$  auf 0.20 mm ein. Nach Messungen bei  $18^\circ$  und  $35^\circ$  bekommt man sechs Tage später bei  $50^\circ$  den gleichen Wert. Die gemessenen Dampfdrucke sind also bei  $18^\circ$  44 mal und bei  $50^\circ$  19 mal so klein als die bei System 12 d gefundenen, sie werden aber ganz regelmässig zwischen den Systemen 2 und 3 placiert. Der Dampfdruck 0.20 mm bei  $50^\circ$  wurde übrigens auch bei einem aus einem Monohydrat-Dihydratsystem dargestellten  $50^\circ$ -System erzielt. Die bei der Darstellung der Systeme 12 e und 12 f gefundenen Entwässerungsgeschwindigkeitskonstanten sind etwa 12 und 9; der bei System 12 g gefundene Grenzwert ist 0.57; er stimmt mit der in Figur 4 gezeichneten Kurve überein. — System 12 g wird bis zur Zusammensetzung 0.69 rehydratisiert, wobei

System 12 h entsteht. Der Dampfdruck dieses Systems ist nicht sehr verschieden von dem des Monohydrat-Dihydratsystems. Das System wird daher sicherheitshalber ungefähr zwei Monate lang beobachtet, da es ja möglich sein könnte, dass primär ein instabiles System von Anhydrid + Monohydrat + Dihydrat gebildet worden wäre,

das sich dann eventuell wegen des geringen Dampfdruckunterschieds nur langsam als ein reines Anhydrid-Monohydratsystem stabilisiert.

System 12 i, das nach weiterem Zuleiten von Wasserdampf entsteht, hat Dampfdrucke, die nur wenig grösser sind als die bei 12 h gefundenen. Die Form und die anscheinend grosse Festigkeit der Schmelzmassenbruchstücke sind in der ganzen Systemserie 12 grösstenteils erhalten.

Tabelle 2. Dampfdruck einiger aus verschiedenen Anhydrid-Monohydratsystemen hergestellter Monohydrat-Dihydratsysteme.

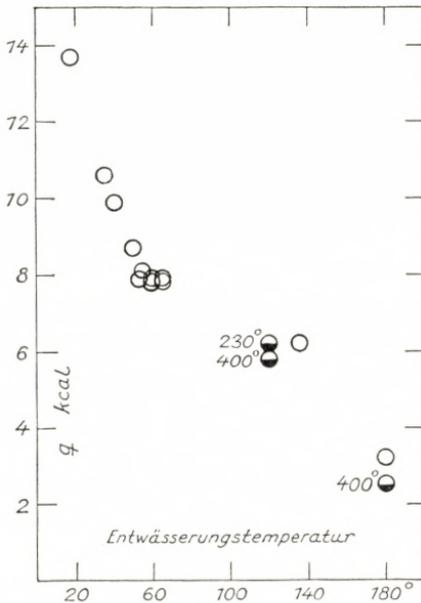
Ursprüngliche Systeme			Monohydrat-Dihydratsysteme			
No.	Entwässerungstemp. °C	Hydrationswärme Anhydrid → Monoh. kcal	Gleichgewichtsdampfdruck in mm Hg.		Hydrationswärme Mono → Dihydr. kcal	Zusammensetzung: Mol H <sub>2</sub> O pro Mol CaCl <sub>2</sub>
			18° C	50° C		
1	65 u. 18	13.7	..	4.69	..	1.80
2	35	10.6	..	4.70	..	1.21
3	52.5 u. 40	7.8—9.9	0.55	4.64	2.0	1.13
	50	..	0.56	..	..	1.08
4	55	7.8	0.56	4.73	2.0	1.22
6	135	6.2	..	4.70	..	1.06
9 (II)	180	3.2	0.59	4.71	1.7	1.58
10	180 (400)	2.5—2.6	0.57	4.74	1.9	1.08
10	„ „	„ „	0.58	4.69	1.8	1.45
11	geschmolzen, unrein	2.4	0.48	4.35	2.4	> 1.0
11	„	„	0.48	4.35	2.4	1.2
11	„	„	0.45	4.16	2.5	1.5
12	geschmolzen, rein	3.7—2.3	0.42	4.15	2.9	1.07
12	„	„ „	0.44	4.17	2.7	1.26

Die Dampfdrucke der aus System 12 hergestellten Monohydrat-Dihydratsysteme gehen aus Tabelle 2 hervor. Es ist zu beachten, dass das Calciumchlorid bei den letzten Zuleitungen den Wasserdampf nur langsam aufnimmt und vorübergehend sehr nass wird. Die Kristallaggregate, die noch teilweise die Form der ursprünglichen Bruchstücke haben, ballen sich dadurch an der Wand des Kolbens zusammen, und die Systeme bekommen ein ganz anderes Aussehen als die sonstigen pulverförmigen Monohydrat-Dihydratsysteme. Man hat hier, wie auch bei den entsprechenden aus System 11 dargestellten Systemen, eine deutliche Verminderung der Dampfdrucke und gleichzeitig einen grösseren Temperaturkoeffizienten im Vergleich zu den neun erstgenannten Systemen von Tabelle 2. Diese Verschiebung der Kurve ist jedoch im Vergleich zu den Verhältnissen bei den Anhydrid-Monohydratsystemen relativ unbedeutend.

### **Zur Deutung der Versuchsergebnisse.**

Wie schon erwähnt, geht aus den Messungen deutlich hervor, dass die Art der Entwässerung von entscheidendem Einfluss auf die Dampfdrucke der gebildeten Anhydrid-Monohydratsysteme ist. Die Beziehung zwischen Entwässerungstemperatur und Hydratationswärme bei der Rehydratation des Anhydrids zu Monohydrat ist aus Tabelle 1 und Figur 3 ersichtlich. Die Hydratationswärme ist beim 18°-System am grössten und nimmt mit steigender Entwässerungstemperatur ab. Das geschmolzene Präparat 12 zeigt das eigentümliche Verhalten, dass die Hydratationswärmen der vier ersten Systeme 12 a—12 d grösser sind als die des bei 180° entwässerten und bei 400° gesinterten Präparates 10 und auch als die der beiden

letzten Systeme 12 h und 12 i, die nach dazwischenliegender, beim Auspumpen vorgenommener teilweiser Dehydratation dargestellt wurden. Dieser Unterschied hat vielleicht seine



Figur 3. Die Hydratationswärme ( $q$ ) des Anhydrids bei der Bildung von Monohydrat in ihrer Abhängigkeit von der Entwässerungstemperatur des Monohydrats.  
 $x^\circ \circ$ : ausserdem bei  $x^\circ$  gesintert.

Ursache in Spannungen innerhalb der Kristalle, die unter der verhältnismässig schnellen Abkühlung der Schmelzmasse entstanden sind, die aber durch die fortschreitende Hydratation nach und nach ausgeglichen werden. Die Verhältnisse der Systemserie 12 sind ausserordentlich interessant, aber ohne weitgehendere Kenntnis des Metamorphosenvorganges kaum durch die hier vorliegenden Untersuchungen völlig klarzulegen. Die dampfdruckbestimmende Anhydrid-

fraktion kann, wie bei System 1 gezeigt wurde, sehr klein sein. Die von uns berechnete Hydratationswärme wird bei jedem System nur von dieser dampfdruckbestimmenden Fraktion abhängen, sie ist daher kein Durchschnittswert für das vorhandene Anhydrid, im Gegensatz zu der aus einer kalorimetrischen Bestimmung erhaltenen Hydratationswärme. Hierdurch wird es erklärlich, dass der Verfasser in einer früheren Arbeit bei zwei Anhydridpräparaten, die eine bedeutende Verschiedenheit bezüglich der Dampfdrucke

zeigten, mittels kalorimetrischer Untersuchung nur einen sehr geringen Unterschied in der Hydratationswärme fand. Damals wurde angenommen, dass dieser Dampfdruckunterschied der Existenz zweier Monohydratmodifikationen zuzuschreiben sei. Wenn das Monohydrat die einzige Ursache für die beobachteten grossen Unterschiede zwischen den Anhydrid-Monohydratsystemen wäre, müsste man indessen entsprechende Eigentümlichkeiten bei den aus ihnen gebildeten Monohydrat-Dihydratsystemen finden. Aus Tabelle 2 geht aber hervor, dass sich durch Hydratation von dampfdruckmässig sehr verschiedenen Anhydrid-Monohydratsystemen Monohydrat-Dihydratsysteme bilden, die verhältnismässig wenig voneinander abweichen. Ein Vergleich dieses Resultates mit den sehr aufschlussreichen Messungen der Systemserien 3 und 12 scheint die Annahme, dass die Ursache der Dampfdruckunterschiede im Anhydrid liegt, zu rechtfertigen.

Die Kristallstruktur des wasserfreien Calciumchlorids ist von VAN BEVER und NIEUWENKAMP<sup>1</sup> untersucht worden. Chemisch reines  $\text{CaCl}_2$  wurde von diesen Verfassern in einem luftleeren Rohr über  $\text{P}_2\text{O}_5$  während mehrerer Tage in geschmolzenem Zustand (Temperatur etwa  $900^\circ$ ) entwässert und langsam abgekühlt. Die Kristalle liessen sich in Paraffinöl ohne Hydratbildung aufbewahren. Sie zeigten eine anscheinend quadratische Spaltung. An Spaltstücken wurden Drehaufnahmen um  $[001]$  mit Cu-K- und Mo-K-Strahlung aufgenommen. Die rhombische, pseudotetragonale Zelle hat die Dimensionen:  $a = 6.24$ ,  $b = 6.43$ ,  $c = 4.20 \text{ \AA}$  und enthält 2 Moleküle  $\text{CaCl}_2$ . Die Struktur bildet ein nur wenig ver-

<sup>1</sup> A. K. VAN BEVER u. W. Nieuwenkamp, Z. f. Kristallographie **90** (1935), 374.

zerertes Rutilgitter. Van BEVER und NIEUWENKAMP schreiben zum Schluss: »Pulveraufnahmen am  $\text{CaCl}_2$  lassen sich nicht mit der gefundenen Struktur interpretieren. Diese Unstimmigkeit lässt sich erklären durch die Umwandlung in eine zweite Modifikation, welche sehr leicht durch mechanische Beanspruchung veranlasst wird. Bei Spaltversuchen wurde öfters beobachtet, dass die klaren, aus der Schmelze erhaltenen Kristalle plötzlich zum Teil oder ganz trübe wurden. Es ist daher unmöglich, Pulveraufnahmen der ersten Modifikation herzustellen. Andererseits kann wegen des äusserst losen Zusammenhanges der getriebten Kristalle die zweite Modifikation nicht mittels Einkristallverfahren untersucht werden, sodass wir deren Struktur nicht haben bestimmen können. Aus dem Pulverdiagramm geht aber hervor, dass auch bei der zweiten Modifikation die Abweichung vom Rutilgitter immerhin noch gering ist«. —

Auf Veranlassung von Professor Dr. phil. N. BJERRUM, dem Vorstand des chemischen Laboratoriums der Kgl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule, hat Frl. Dr. L. MISCHE Pulverdiagramme von mehreren Calciumchloridpräparaten aufgenommen. Zwei bei  $60\text{--}65^\circ$  bzw. bei  $120^\circ$  entwässerte Anhydridpräparate, wovon das letztere zehn Minuten lang auf  $230^\circ$  erwärmt wurde, und andere Präparate, die aus Systemen von Anhydrid + Monohydrat, Monohydrat + Dihydrat und Dihydrat +  $\alpha$ -Tetrahydrat bestanden, wurden in Paraffinöl verrieben und in Li-Glasröhrchen untersucht. In den Pulverdiagrammen der zwei reinen Anhydride, die den Systemen 5 a und 7 a entsprechen, sind die Linien des erstgenannten Anhydrids verwaschener als die des letzteren, aber die Diagramme sind sonst gleich. Auch die Anhydrid-Mono-

hydratsysteme 5 a und 7 a geben übereinstimmende Diagramme. Die Intensitäten der Monohydrat- und besonders die der Anhydridlinien sind jedoch bei 7 a grösser als bei 5 a, bei dem die Allgemeinschwärzung stärker ist. Die Aufnahme eines Monohydrat-Dihydratsystems mit der Zusammensetzung 1.5 zeigt ausser den Dihydratlinien Monohydratlinien in Übereinstimmung mit denen der Anhydrid-Monohydratsysteme. Unsere Pulverdiagramme der Anhydride sind in guter Übereinstimmung mit den von VAN BEVER und NIEUWENKAMP für die Drehaufnahmen des geschmolzenen Calciumchlorids angegebenen Daten. Leider haben die genannten Verfasser die bei den Pulveraufnahmen erzielten Daten nicht näher angegeben und auch nicht erwähnt, ob die von ihnen hergestellten Calciumchloridkristalle beim Auflösen in Wasser völlig neutrale Lösungen ergaben. Trotz ihrer sehr sorgfältigen Darstellung des wasserfreien Salzes ist ja die Möglichkeit vorhanden, dass während der langwierigen Erhitzung eine Spur von Wasserdampf auf das Calciumchlorid, unter Bildung von Calciumoxyd, eingewirkt hat, und dass dieses Calciumoxyd die erwähnte Umkristallisation hervorrief. In der vorliegenden Arbeit haben wir bei dem unreinen (alkalischen) Präparat 11 eine solche Umwandlung beobachtet. Bruchstücke des reinen, geschmolzenen Präparates 12 haben wir in zugeschmolzenem Glasrohr fünfzehn Monate lang aufbewahrt ohne eine Tendenz zur Umkristallisation beobachten zu können. Der bei diesen Untersuchungen beobachtete, gleichmässige Übergang vom hohen Energiegehalt der Produkte tieferer Temperaturen zum niedrigeren Energiegehalt der Produkte hoher Temperaturen scheint mit der Anschauung unvereinbar zu sein, dass es sich um zwei wohl definierte Modifikationen des Anhydrids handelt.

Eine nähere röntgenographische Untersuchung von Anhydridpräparaten, die den extremen Systemen 1, 2, 3 b und 12 entsprechen, ist nun in Vorbereitung.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Struktur einiger Dihalogenide der Erdalkalien haben W. DÖLL und W. KLEMM<sup>1</sup> von einem durch Erhitzen im Hochvakuum erhaltenen Pulver von Calciumchlorid eine Debye-Aufnahme gemacht und ein Diagramm erhalten, das sich gut nach der von den holländischen Verfassern angegebenen Struktur indizieren liess. Die Gitterkonstanten  $a = 6.22$ ,  $b = 6.42$ ,  $c = 4.15$  Å stimmen recht befriedigend mit denen der holländischen Autoren überein.

Bei der stufenweisen Entwässerung von höheren Hydraten ist zu erwarten, dass das Verhalten bei der letzten Stufe von dem der vorhergehenden abweicht. Die Hydrate sind leichter deformierbar als das Anhydrid und enthalten Kristallwasser, das als relativ sehr bewegliches Bauelement zu einer verhältnismässig schnellen Vervollkommnung der neugebildeten Kristalle beiträgt. Ein auf irgend eine Weise unvollkommen kristallisiertes Anhydrid wird dagegen bei gewöhnlicher Temperatur — also weit unter dem Schmelzpunkt — sehr lang in einer solchen energiereicheren Form verbleiben können. Es ist aus KOLTHOFF'S<sup>2</sup> Arbeiten bekannt, dass unvollkommen kristallisierte Niederschläge, die kein Kristallwasser enthalten, beim Vorhandensein von Wasser oder Wasserdampf von nicht zu geringem Druck zwar schnell rekristallisieren; beim Trocknen wird aber ihre Rekristallisation verzögert oder verhindert. Die Rekristallisation kann dann oft erst

<sup>1</sup> W. DÖLL u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem., **241** (1939), 239.

<sup>2</sup> I. M. KOLTHOFF u. CH. ROSENBLUM, Journ. Amer. Chem. Soc. **57** (1935), 607, 2573.

nach längerem Erwärmen bis etwa zur halben absoluten Schmelztemperatur erreicht werden. In den Theorien über den Dehydratationsprozess VON PARTINGTON<sup>1</sup>, LANGMUIR<sup>2</sup>, COLVIN und HUME<sup>3</sup> und MACDONALD<sup>4</sup> wird die Sonderstellung der letzten Dehydratationsstufe nicht hervorgehoben, sie darf aber nach den hier vorliegenden Untersuchungen beim Calciumchlorid nicht unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 3. Entwässerung des Monohydrats. Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Geschwindigkeit.

System No.	Entwässerungstemperatur °C	Gleichgewichtsdruck p bei der Herstellungstemp. (z. Teil aus den Kurven)	Druck während der Entwässerung in mm Hg	Sättigungsgrad während der Entwässerung	Entwässerungsgeschwindigkeitskonst. k in % pro St.	$\frac{k}{p}$
1	18	0.003	$< 10^{-4}$	$< 0.03$	0.017	(5.7)
2	35	0.038	$2 - 4 \cdot 10^{-4}$	0.005 - 0.01	0.10	2.6
3b	40	0.085	$\approx 1.1 \cdot 10^{-3}$	$\approx 0.013$	0.18	2.1
	50	0.20	$9 \cdot 10^{-3}$	0.045	1.0	5.0
3a	52.5	0.29	$1.1 - 1.5 \cdot 10^{-2}$	0.04 - 0.05	0.69	2.4
4a	55	0.38	$1 - 2 \cdot 10^{-2}$	0.03 - 0.05	1.0	2.6
5a	60	0.68	..	..	2.8	4.1
5a	65	1.0	..	..	3.1	3.1
6	135	73	$\approx 32$	$\approx 0.5$	$> 100$	..
9	180	760	$\approx 760$	$\approx 1$	..	..
12e	50	3.9	0.23	0.06	(12)	(3.1)
12f	50	3.5	0.10	0.03	(9)	(2.6)
12g	50	0.20	$5 \cdot 10^{-3}$	0.025	0.57	2.8

In Tabelle 3 ist eine Übersicht über Daten bezüglich der Entwässerungsgeschwindigkeit einer Anzahl von An-

<sup>1</sup> J. R. PARTINGTON, Journ. Chem Soc. **99** (1911), 466.

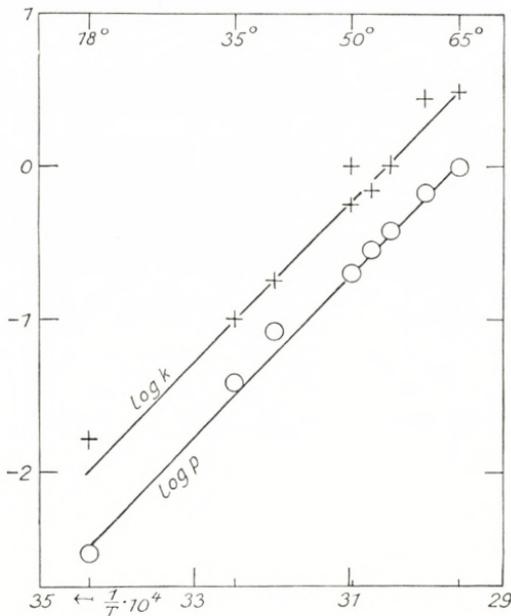
<sup>2</sup> I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916), 2263.

<sup>3</sup> J. COLVIN u. J. HUME, Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 969.

<sup>4</sup> J. Y. MACDONALD, Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 983.

hydrid-Monohydratsystemen zusammengestellt. Aus Kolonne 2 geht die Entwässerungstemperatur hervor. Aus Kolonne 3 ersieht man die Gleichgewichtsdampfdrucke der gebildeten Systeme bei der Entwässerungstemperatur. In der vierten Kolonne findet man die während des Auspumpens gemessenen Dampfdrucke und in der fünften die daraus errechneten Sättigungsgrade. In der sechsten Kolonne sind die Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt, deren Genauigkeit bereits mit Vorbehalt erwähnt wurde. Die Versuchsanordnung erlaubte keine genauere Bestimmung; man konnte aber durch Wägungen des Kolbens den Verlauf des Entwässerungsprozesses bei den gegebenen Versuchsbedingungen einigermaßen verfolgen. Wo die Entwässerung von einem Monohydrat-Dihydratsystem ausging, ist die Geschwindigkeitskonstante nur aus den Daten berechnet, die nach der Entwässerung allen Dihydrats und eines Teiles des Monohydrats erhalten wurden. Die Konstanten sind als Prozente der jeweils vorhandenen Menge Monohydrat, die pro Stunde entwässert wird, angegeben. Schliesslich findet man in der letzten Kolonne das Verhältnis zwischen den numerischen Werten der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und der Gleichgewichtsdampfdrucke  $p$ . Wie man sieht, sind die Werte dieses Quotienten von gleicher Grössenordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten scheinen in diesem Temperaturgebiet den Gleichgewichtsdampfdrucken der gebildeten Systeme direkt proportional zu sein. Dieses geht deutlich aus Figur 4 hervor, wo  $\log k$  und  $\log p$  als Ordinaten gegen  $\frac{1}{T}$  als Abszisse eingezeichnet sind. Die Werte der Dampfdrucke liegen annähernd auf einer geraden Linie. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten fallen recht gut auf eine gerade Linie parallel

zur Dampfdruckkurve. Aus der Neigung der Kurve der Geschwindigkeitskonstanten könnte man, falls das bei den verschiedenen Temperaturen entstandene Reaktionsprodukt dasselbe war, die Aktivierungsenergie des Dehydra-



Figur 4. Die Dehydratationsgeschwindigkeit ( $k$ ) des Monohydrats bei verschiedenen Temperaturen und die Gleichgewichtsdampfdrucke ( $p$ ) der entstandenen Anhydrid-Monohydratsysteme.

tationsprozesses berechnen. Da es sich jedoch in Wirklichkeit um eine Reihe verschiedener Produkte handelt, kann der aus der Kurve errechnete Wert von 24 kcal nicht ohne weiteres mit den in der Literatur für andere Dehydratationsprozesse angegebenen Aktivierungsenergien verglichen werden.

Makroskopisch wiesen die verschiedenen Anhydrid-Monohydratsysteme recht grosse Verschiedenheiten auf.

Die bei niedriger Temperatur dargestellten Systeme waren voluminös »magnesia-ähnlich« und bewahrten dieses Aussehen nach der Rehydratation zu Monohydrat und auch in geringerem Grad nach der Hydratation zum Monohydrat-Dihydratsystem. Die bei höheren Temperaturen hergestellten Anhydrid-Monohydratsysteme waren spezifisch viel schwerer. Das Anhydrid des Systems 9 ( $180^{\circ}$ ) war zu einem porösen Stab zusammengesintert. Die weitere Erhitzung dieses Anhydrids bis auf  $400^{\circ}$  hatte keinen sichtbaren Einfluss. Eine mikroskopische Untersuchung einiger in Paraffinöl eingelagerter Präparate zeigte, dass die den Systemen 6, 9 und 10 entsprechenden Anhydride voneinander nicht sehr verschieden waren. Sie bestanden aus mikrokristallinen Kristallaggregaten von einer Länge bis zu  $200\ \mu$  und aus isolierten, sehr unregelmässigen kristallinen, etwa 1 bis  $20\ \mu$  grossen Stücken ohne charakteristische Kristallform. Das Ausgangsmaterial, das im wesentlichen aus Monohydrat bestand, hatte ein ähnliches Aussehen, die Teilchen waren jedoch durchweg grösser. Präparat 11, das in einem Quarzkolben geschmolzen worden war, reagierte alkalisch. Die Bruchstücke waren mikrokristallin und bestanden aus schlecht entwickelten Kristallen oder Kristallblöcken von der Grösse einiger  $\mu$  bis zu  $200\ \mu$ . Bei der Rehydratation bewahrten viele Bruchstücke ihre Form. Präparat 12 war grobkristallin; auf den strahlenkristallinen Bruchflächen sah man Kristallflächen, die mehrere Millimeter lang und bis zu  $\frac{1}{2}$  mm breit waren. Die Systeme 10, 11 und 12 nahmen zugeleiteten Wasserdampf sehr langsam auf, im Gegensatz zu den »magnesia-ähnlichen«, voluminösen und leichtbeweglichen Systemen 1, 2 und 3, die mit grosser Geschwindigkeit reagierten.

Die Partikelgrössen der Anhydride der Systeme 6, 9,

10 und 11 sind nur wenig verschieden, und man kann durch die beobachteten Unterschiede die hier gefundenen Energiedifferenzen nicht erklären. Die Teilchen sind aber sicher keine idealen Kristalle, und man muss die gefundenen grossen Energiedifferenzen wahrscheinlich als eine mit den Darstellungsverhältnissen variierende, eingefrorene Unvollkommenheit (Gitterfehler, Lockerstellen) der Anhydridkristalle verstehen. Hierdurch erklärt sich auch die Wirkung später vorgenommener Erwärmung (System 8 und 10). Nach TAMMANN sind die Bewegungen der Ionen im Gitter bei Temperaturen, die etwa der Hälfte des absoluten Schmelzpunktes des Salzes entsprechen, so gross, dass eine Vervollkommnung stattfinden kann.

Es wird von grossem Interesse sein zu untersuchen, wie allgemein die in dieser Arbeit aufgezeigten Eigentümlichkeiten bei anderen Dehydratationsprozessen vorkommen. Dass sie nicht ungewöhnlich sind, darf man wohl aus den häufigen Unstimmigkeiten schliessen, die bezüglich der Dampfdruckangaben für Anhydrid-Hydratsysteme in der Literatur zu finden sind.

### **Zusammenfassung.**

Aus einer früheren Arbeit geht hervor, dass man durch Variation der Herstellungsweise Systeme von Calciumchloridanhydrid + Monohydrat mit verschiedenen Gleichgewichtsdampfdruckverhältnissen darstellen kann.

1. Röntgenographische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass es nicht, wie damals angenommen wurde, zwei strukturell verschiedene Monohydrate gibt.

2. Durch fortgesetzte Dampfdruckmessungen über Anhydrid-Monohydratsystemen wurde gefunden, dass man durch Variationen der Herstellungsweisen eine ganze Reihe

von Anhydrid-Monohydratsystemen mit verschiedenen Gleichgewichtsdampfdrucken und Hydratationswärmen darstellen kann. Tabelle 1 und Figur 1.

3. Est ist wahrscheinlich gemacht, dass diese Eigentümlichkeiten auf den verschiedenen Zustand des Anhydrids zurückzuführen sind, da die aus sehr verschiedenen Anhydrid-Monohydratsystemen hergestellten Monohydrat-Dihydratsysteme relativ wenig voneinander abweichen. Tabelle 2.

4. Die Dehydratationsgeschwindigkeit des Monohydrats steigt bei Temperaturen von  $18^{\circ}$  bis  $65^{\circ}$  proportional den Gleichgewichtsdampfdrucken der bei den entsprechenden Temperaturen gebildeten Anhydrid-Monohydratsysteme. Tabelle 3.

5. Es wird darauf hingewiesen, dass bei der stufenweisen Dehydratation eines Hydrats der letzten Dehydratationsstufe eine Sonderstellung einzuräumen ist.

6. Die gefundenen Dampfdruck- und Energieunterschiede werden auf strukturelle Unvollkommenheiten der Anhydridkristalle zurückgeführt. Ein Teil der in der Literatur zu findenden Unstimmigkeiten bezüglich der Gleichgewichtsdampfdrucke von Anhydrid-Hydratsystemen ist wahrscheinlich auf ähnliche Weise zu erklären.

Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle meinem ehemaligen Chef, Herrn Professor Dr. phil. NIELS BJERRUM, für sein fortdauerndes Interesse und seine wertvollen Beratungen während dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

*Kopenhagen.* Aus dem Laboratorium der Apotheke der Kgl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

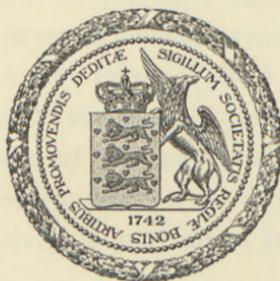
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 11.

---

ON THE THEORY OF THE  
EFFECTS OF THE PHOTON COMPONENT  
IN COINCIDENCE EXPERIMENTS  
ON COSMIC RAYS

BY

NIELS ARLEY AND BODIL ERIKSEN



KØBENHAVN  
EJNAR MUNKSGAARD

1940

## TABLE OF CONTENTS

	Page
Introduction .....	3
1. Number of electrons and photons above the critical energy.....	4
2. Number of electrons below the critical energy.....	6
3. The fluctuation formula .....	13
4. Energy spectrum of the incident photons .....	15
5. General discussion of results and comparison with experiments .	21
6. Comparison with the experiment of Rossi and JÁNOSY .....	30
7. Special discussion of the beginning of the Rossi curves.....	35
Appendix I .....	40
Appendix II .....	44
Appendix III .....	45
Summary .....	45
References .....	48
Tables 1—8 .....	49

## INTRODUCTION

In a previous paper<sup>1)</sup> one of us has discussed the secondary phenomena produced by the electrons<sup>2)</sup> in the soft component of the cosmic radiation. Until now only this part of the soft component has been investigated in detail experimentally as well as theoretically in spite of the fact that the photon part is quite as important. This lack is due partly to the experimental difficulties in isolating the effects of the photons, and partly to the fact that the photons and electrons enter almost symmetrically into the cascade theory, so that their secondary effects are nearly identical, at any rate for large thicknesses of material. For small layers the curves are, however, rather different and for the discussion of the beginning of the coincidence curves it is therefore necessary also to work out the photon curves. Furthermore, for the problem of the existence of neutral mesons<sup>3)</sup> it is important to have detailed knowledge of the photon part.

It is the purpose of this paper to discuss the photon part of the soft component in a way analogous to the discussion of the electron part given in A.

1) ARLEY (1938). In the following quoted as A.

2) By electrons we shall understand in the following both negatively and positively charged particles, unless otherwise stated.

3) See e. g. ARLEY and HEITLER (1938); KEMMER (1938); MÖLLER (1938). Cf. also the discussion in § 6.

### 1. Number of electrons and photons above the critical energy.

Let us consider a photon with energy  $k_0$  falling on a layer of material with thickness  $l$  expressed in shower-units<sup>1)</sup>. By cascade multiplication this photon will give rise to a shower of electrons and photons. We shall now work out the average number of these particles emerging with energies above  $E$  or  $k$ , respectively, as functions of  $k_0$ ,  $l$ , and  $E$  or  $k$ , respectively. These functions we deduce in the same way that the corresponding ones for electron-initiated showers were deduced by B & H. For the average number  $h(l, k) dk$  of photons emerging from a thickness  $l$  with energies between  $k$  and  $k + dk$ , we therefore have their equation (16)

$$h(l, k) dk = \left[ \frac{\log 2}{k} e^{-\alpha l} \int_0^l e^{\alpha l'} \{f_+(l', k) + f_-(l', k)\} dl' + \right. \\ \left. + h(0, k) e^{-\alpha l} \right] dk. \quad (1)$$

Here  $\alpha$  is a constant equal to 0.6,  $f_+(l', k)$  and  $f_-(l', k)$  the average number of positive and negative electrons, respectively, which at the point  $l'$  below the surface have energies above  $k$ , and  $h(0, k) dk$  the energy distribution of photons which fall on the surface. Since we have only one incident photon with energy  $k_0$ , we have

$$h(0, k) dk = \delta\left(\frac{k_0 - k}{k_0}\right) \frac{dk}{k_0}; \quad \int_0^\infty h(0, k) dk = 1 \quad (2)$$

(where  $\delta(x)$  is the Dirac  $\delta$ -function), and

<sup>1)</sup> BHABHA and HEITLER (1937) (in the following quoted as B & H) and A. Cf. also CARLSON and OPPENHEIMER (1937).

$$f_{-}(0, k) = f_{+}(0, k) = 0 \quad (3)$$

so that we have

$$f_{-}(l, k) = f_{+}(l, k) = f(l, k) \quad (4)$$

where  $f(l, k)$  is the average number of negative or positive electrons. Introducing the logarithmic variables

$$y = \log \frac{k_0}{E}, \quad y_k = \log \frac{k_0}{k} \quad (5)$$

and using (2) and (4), equation (1) becomes

$$h(l, k) dk = h(l, y_k) dy_k = \left[ \log 2 \cdot e^{-\alpha l} \int_0^{y_k} e^{\alpha l'} 2 f(l', y_k) dl' + \right. \\ \left. + \delta(y_k) e^{-y_k} e^{-\alpha l} \right] dy_k. \quad (6)$$

Introducing this expression into the equation analogous to eq. (17) of B & H and transforming to the logarithmic variables (5) we obtain, proceeding in the same way as B & H, the final *integral equation* for the function  $f(l, y)$

$$f(l, y) = \alpha \log 2 \cdot e^{-\alpha l} \int_0^l dl' \int_0^{l-l'} dl'' e^{\alpha(l'+l'')} \times \\ \times \int_0^y dy_k 2 f(l', y_k) W(l'+1, y-y_k) + \\ + \alpha e^{-\alpha l} \int_0^l dl' e^{\alpha l'} W(l'+1, y) \quad (7)$$

which is analogous to eq. (21) of B & H.

The solution of this equation, analogous to eqs. (22) and (23) of B & H, is given by

$$f(l, y) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(l, y) \quad (8)$$

with

$$\left. \begin{aligned}
 f_1(l, y) &= \alpha e^{-\alpha l} \int_0^l dl' e^{\alpha l'} W(l' + 1, y) \\
 f_n(l, y) &= \frac{(2\alpha \log 2)^n}{2 \log 2} e^{-\alpha l} \int_0^l dl' e^{\alpha l'} \frac{l'^{n-1} (l-l')^{n-1}}{(n-1)!^2} \times \\
 &\quad \times \int_0^y \frac{(y-y')^{n-2}}{(n-2)!} W(l' + n, y') dy' \quad (n \geq 2)
 \end{aligned} \right\} (9)$$

which is proved in appendix I, where we also give the details of the numerical evaluation.

In Table 1 (cf. also fig. 17) we have tabulated the function  $\bar{N}_f = 2f(l, y_c)$  giving the average number of positive and negative electrons which emerge from the thickness  $l$  with energies above the critical energy  $E_c$  and which we therefore denote by "fast" electrons.

## 2. Number of electrons below the critical energy.

The total average number of "slow" electrons, i. e. electrons with energies below the critical energy, arising from the secondary electrons with energies above  $E_c$  can be calculated in the same way as for electron-initiated showers. This number, which we shall denote by  $\bar{N}_s$  (sec. el.), is given by (cf. eq. (15) in A)

$$\left. \begin{aligned}
 \bar{N}_s \text{ (sec. el.)} &= 2 \log 2 \int_{\gamma}^l \frac{\partial f(L, y_c)}{\partial y} dL \\
 \gamma &= \text{Max} \left( l - \frac{1}{\log 2}, 0 \right); \quad L = l - \frac{1 - \frac{E}{E_c}}{\log 2}
 \end{aligned} \right\} (10)$$

which is evaluated as described in § 1 in A using the values for  $\frac{\partial f}{\partial y}$  given in Table 4. The results are given in Table 1.

Electrons with energies below the critical energy can also be produced by a second process. In the calculation of the number of "slow" electrons mentioned above it was assumed that above a certain critical energy  $E_c$ —equal to  $1 \cdot 10^7$  e. V. in lead—the electrons can only lose energy by radiation and below  $E_c$  only by ionization. For the photons, however, this critical energy plays no role, the pair-production being the dominating process down to much lower energies—of the order  $10^6$  e. V. in lead. Below this energy the Compton and, later on, the photoelectric effect becomes the dominating process but, as discussed in § 1 in A, we consider it legitimate to neglect these two processes. A photon with energy above  $E_c$  has a certain probability of producing a pair of electrons one of which has an energy below  $E_c$ , and this electron has not been included either in  $\bar{N}_f$  or in  $\bar{N}_s$  (sec. el.). Furthermore, if the energy of the photon is below  $E_c$ , it can still produce a pair of electrons which will, however, both have energies below  $E_c$ . In part I we have neglected the "slow" electrons produced by this process, but on closer investigation it has appeared that they can contribute in some cases about 25 per cent of the total number of electrons.

As already discussed in A (see end of § 1) the total number of "slow" electrons will certainly exceed possible experimental values since these electrons will have a rather great chance of being scattered in the material. As a consequence of this fact one ought, therefore, to include only a certain fraction of these "slow" electrons in the later calculations. However, on the one hand it is extremely difficult to treat this scattering in a proper way, and on the other hand we shall see later on (cf. § 5) that the *form* of the Rossi curves does not depend critically on the number of slow electrons included.

In order to get some idea about the number of slow electrons of this second kind we can proceed in the following way. We first consider the primary photon and denote the total average number of slow electrons which it produces by  $\bar{N}_s$  (prim. phot.). The probability that the primary photon with energy  $k_0$  penetrates to a depth  $l'$  below the surface is  $e^{-\alpha l'}$  and the probability that it in travelling the distance  $dl'$  will produce a pair where the positron has an energy between  $E_+$  and  $E_+ + dE_+$  is  $\alpha dl' \frac{dE_+}{k_0}$ . This last expression is, however, only valid for large values of  $k_0$ . For smaller values it is reduced by a factor  $\theta(k_0)$ ,  $0 \leq \theta \leq 1$ , which depends on the energy  $k_0$  (being 0 for  $k_0 \leq 2mc^2 = 2\mu$ ) and on the shower-producing material (cf. e. g. fig. 18 p. 201 in HEITLER 1936). Using the formula (5) in A for the probability that an electron loses an energy between  $E''$  and  $E'' + dE''$  by ionization in travelling the distance  $l'' = l - l'$  we have that the total average number of these slow positrons  $\bar{N}_s^+$  (prim. phot.), i. e. positrons with energies below  $E_c$ , is given by

$$\left. \begin{aligned} \bar{N}_s^+ \text{ (prim. phot.)} &= \int_{\mu}^{k_0} dE \int_0^{l'} dl' \times \\ &\times \int_{\mu}^{k_0} dE_+ e^{-\alpha l'} \cdot \frac{\alpha}{k_0} \theta(k_0) \cdot \delta(E_+ - E - \beta(l-l')) \cdot \Delta(E_+ \leq E_c) \\ &\quad m = \text{Min}(k_0, E_c) \\ &\quad \beta = \log 2 \cdot E_c \\ &\quad \Delta(E_+ \leq E_c) = \begin{cases} 1 & \text{for } E_+ \leq E_c^{1)} \\ 0 & \text{for } E_+ > E_c \end{cases} \end{aligned} \right\} (11)$$

where  $\mu$  is the rest energy of the positron.

<sup>1)</sup> In conformity with A, we shall denote by a symbol  $\Delta( )$  a function which is 1 when the condition stated in the brackets is fulfilled, and 0 elsewhere.

This expression can be easily evaluated and we find, introducing

$$y_c = \log \frac{k_0}{E_c}, \quad (12)$$

$$\bar{N}_s^+ \text{ (prim. phot.)} =$$

$$\begin{aligned} &= \theta(y_c) \left\{ \left[ 1 - \log 2 \cdot e^{-y_c} \cdot l + \frac{\log 2}{\alpha} e^{-y_c} \right] - e^{-\alpha l} \left[ 1 + \frac{\log 2}{\alpha} e^{-y_c} \right] \right\} \\ &\quad \text{for } y_c \leq 0 \quad \text{and} \quad l \leq \frac{e^{y_c}}{\log 2} \\ &= \theta(y_c) \left\{ e^{-\alpha l} \left[ \frac{\log 2}{\alpha} e^{-y_c} \left( e^{\frac{\alpha}{\log 2} y_c} - 1 \right) - 1 \right] \right\} \\ &\quad \text{for } y_c \leq 0 \quad \text{and} \quad l \geq \frac{e^{y_c}}{\log 2} \\ &= \theta(y_c) \left\{ e^{-y_c} \left( \left[ 1 - \log 2 \cdot l + \frac{\log 2}{\alpha} \right] - e^{-\alpha l} \left[ 1 + \frac{\log 2}{\alpha} \right] \right) \right\} \\ &\quad \text{for } y_c \geq 0 \quad \text{and} \quad l \leq \frac{1}{\log 2} \\ &= \theta(y_c) \left\{ e^{-\alpha l} e^{-y_c} \left[ \frac{\log 2}{\alpha} \left( e^{\frac{\alpha}{\log 2} y_c} - 1 \right) - 1 \right] \right\} \\ &\quad \text{for } y_c \geq 0 \quad \text{and} \quad l \geq \frac{1}{\log 2}. \end{aligned} \quad (13)$$

If the energy  $k_0$  of the primary photon is greater than  $2 E_c$  and if one of the pair-electrons is produced with an energy below  $E_c$  the other electron must necessarily have an energy above  $E_c$ . In this case eq. (13) gives the total number of electrons (positive as well as negative).

In case  $k_0 < E_c$  both pair-electrons will have energies below  $E_c$  and the total number of electrons is, therefore,

given by eq. (13) multiplied by a factor 2. In the range  $E_c \leq k_0 \leq 2E_c$  it can either happen that both electrons have energies below  $E_c$  or that one has an energy below, the other above  $E_c$ , but not that both have energies above  $E_c$ . These facts we take into account roughly in the following way. For  $y_c > 0$  (i. e.  $k_0 > E_c$ ) we take  $\theta(y_c) \equiv 1$  and the total number equal to  $\bar{N}_s^+$  (prim. phot.) as given in eq. (13), and for  $y_c \leq 0$  (i. e.  $k_0 \leq E_c$ ) we take the total number equal to  $2\bar{N}_s^+$  (prim. phot.) as given in eq. (13), the numerical value of  $\theta(y_c)$  being read off from fig. 18 p. 201 in HEITLER (1936). Since for a given value of  $k_0$ ,  $y_c$  depends on  $E_c$ , i. e. on the material used, the total number of slow electrons will thus depend on the material for  $y_c \leq 0$ . In Table 3, which gives the sum of all the different sorts of electrons, the values for  $y_c \leq 0$  give the total average number  $\bar{N}_s$  (prim. phot.) for lead, iron, and aluminium of the slow electrons calculated as just discussed. The corresponding values for  $y_c > 0$ , which are independent of  $E_c$ , depending only on  $y_c$ , are given in Table 1.

We next consider the secondary photons produced by the cascade multiplication from the primary photon. The average number of *secondary* photons which at the depth  $l'$  below the surface have energies between  $k$  and  $k+dk$  is for  $k \geq E_c$  given by

$$\begin{aligned}
 h_{\text{sec}}(l', k) dk &= h(l', k) dk - h(0, k) e^{-\alpha l'} \\
 &= \log 2 \cdot \frac{dk}{k} e^{-\alpha l'} \int_0^{l'} e^{\alpha l''} \{f_+(l'', k) + f_-(l'', k)\} dl'' \quad (14) \\
 &\quad (k \geq E_c)
 \end{aligned}$$

(cf. eq. (1)), which is tabulated in Table 5 (cf. also fig. 18).

For  $k \leq E_c$  we have

$$h_{\text{sec}}(l', k) dk = \log 2 \cdot \frac{dk}{k} e^{-\alpha l'} \int_0^{l'} e^{\alpha l''} \{f_+(l'', E_c) + f_-(l'', E_c)\} dl'' \left. \vphantom{\int_0^{l'}} \right\} (15)$$

$(k \leq E_c)$

where  $f_+(l'', E_c) + f_-(l'', E_c)$  gives the average number of electrons which at the depth  $l''$  below the surface have energies above  $E_c$ . In our approximation only such electrons can produce photons by bremsstrahlung. The probability for this process is given by the factor  $\log 2 \cdot \frac{dk}{k}$ . Finally  $e^{-\alpha(l-l')}$  gives the probability for the photons produced at the depth  $l''$  to penetrate the distance  $l-l''$ . As already discussed above the pair production is the dominating process for the photons down to much lower energies than  $E_c$ . If, however, the Compton and the photoelectric effect are also taken into consideration it is found that the total absorption coefficient is roughly constant in the whole energy range considered and equal to the value of the absorption coefficient due to pair production for large energies, which is just  $\alpha$ .

The total average number of slow positrons  $\bar{N}_s^+$  (sec. phot.) arising from the secondary photons is then, in analogy to eq. (11) for the primary photon, given by the expression

$$\bar{N}_s^+(\text{sec. phot.}) = \int_{\mu}^{E_c} dE \int_0^l dl' \int_{2\mu}^{k_0} dk \int_{\mu}^{k_0} dE_+ h_{\text{sec}}(l', k) \cdot \frac{\alpha}{k} \theta(k) \times \left. \vphantom{\int_{\mu}^{k_0}} \right\} (16)$$

$\times \delta(E_+ - E - \beta(l-l')) \cdot \Delta(E_+ \leq E_c).$

Here the integrations after  $dE$  and  $dE_+$  can be evaluated and we find using (15) and introducing the logarithmic variables  $y_k$  and  $y_c$  given in eqs. (5) and (12)

$$\begin{aligned}
 \bar{N}_s^+ (\text{sec. phot.}) = & \alpha \int_0^l dl' (1 - \log 2(l-l')) \times \\
 & \times \int_0^{y_c} dy_k h_{\text{sec}}(l', y_k) \theta(y_k) \cdot e^{y_k - y_c} \cdot \Delta \left( 0 \leq \beta(l-l') \leq \frac{\beta}{\log 2} \right) + \\
 + \alpha \int_0^l dl' h_{\text{sec}}(l', y_c) & \int_{y_c}^{\log \left( \frac{k_0}{2\mu} \right)} dy_k \theta(y_c) \left[ 1 - e^{y_k - y_c} \left( \frac{\mu}{E_c} + \log 2(l-l') \right) \right] \times \\
 & \times \Delta \left( 0 \leq \beta(l-l') \leq \frac{\beta}{\log 2} \left( e^{y_c - y_k} - \frac{\mu}{E_c} \right) \right).
 \end{aligned} \tag{17}$$

Here the first and second terms represent the contribution from those secondary photons which have energies above and below, respectively, the critical energy  $E_c$ . In order to obtain the total number of positive as well as negative electrons we therefore proceed in the same manner as in the case of the primary photon (cf. the discussion on p. 10). In the first term we take  $\theta(y_k) \equiv 1$  and do not multiply by 2 whereas we in the second term take the value for  $\theta(y_k)$  obtained as described above and multiply by 2. By this procedure the first and second terms become independent and dependent, respectively, of the shower-producing material used and we shall therefore write

$$\bar{N}_s (\text{sec. phot.}) = \bar{N}_s (\text{sec. phot. ind.}) + \bar{N}_s (\text{sec. phot. dep.}) \tag{18}$$

The values for the first term obtained by numerical integration are given in Table 1. One might hope that the second term could be neglected, but a trial calculation showed this to be wrong and, as will be seen from Table 2 which gives the values for the second term, again obtained by numerical integration, this term can in some cases contribute about 20 per cent of the sum of all the different kinds of electrons, which is tabulated in Table 3.

### 3. The fluctuation formula.

All the numbers of electrons obtained so far are only *average* values and we must, therefore, now decide which fluctuation formula has to be used. By fluctuation formula we mean the formula giving the probability  $P(N)$  that a shower contains just  $N$  positive as well as negative electrons.

Originally B & H took for this formula the well-known Poisson formula

$$P(N) = \frac{e^{-\bar{N}} \bar{N}^N}{N!} = P(N, l, y), \quad (19)$$

$\bar{N}$  being the average number of secondary electrons, which formula follows directly assuming the secondary electrons to be independent of each other. The application of this formula to the fluctuation of the number of electrons in showers has later been criticized from various sides. In spite of the fact that the electrons are of course not independent of each other, it has, however, appeared as discussed in § 2 in A that the Poisson formula represents a good approximation for the small showers measured in counter experiments.

Since for photon-initiated showers there are only *secondary* electrons, the fluctuation formula is directly given by (19) with  $\bar{N}$  equal to the sum of the average number of all the different kinds of electrons corresponding to a given value of  $l$  and  $y_c = \log \frac{k_0}{E_c}$ . This formula applies, however, only to *positive* values of  $y_c$  i. e.  $k_0 > E_c$ . For negative values of  $y_c$ , i. e.  $k_0 \leq E_c$ , we can obtain the fluctuation formula as follows. In this energy region the primary photon can only undergo one single multiplication since already the two pair electrons produced in the first step will have

energies below  $E_c$  and can, therefore, in our approximation only lose energy due to ionization. The multiplication process, therefore, stops after the first step and the shower can at most contain *two* electrons. For the positive as well as the negative electron there are only two possibilities: either it is stopped by ionization or it comes out and the probability of the last event is therefore equal to the mean value  $\bar{N}_s^+$  (prim. phot.) =  $\bar{N}_s^-$  (prim. phot.). Treating the events of the positive and negative electrons coming out as independent we have consequently for negative values of  $y_c$ , i. e.  $k_0 \leq E_c$ , the binomial distribution

$$\left. \begin{aligned} P(0, l, y_c) &= (1 - \bar{N}_s^+)^2 \\ P(1, l, y_c) &= 2\bar{N}_s^+ (1 - \bar{N}_s^+) \\ P(2, l, y_c) &= \bar{N}_s^{+2} \\ P(N, l, y_c) &= 0 \text{ for } N \geq 3 \end{aligned} \right\} y_c \leq 0 \quad (20)$$

with  $\bar{N}_s^+ = \bar{N}_s^+$  (prim. phot.).

It could be objected that it is not correct to use the Poisson formula (19) for *small* thicknesses  $l$  since in this case practically only one transformation, i. e. formation of a single pair, will take place so that we cannot observe more than *two* electrons. It would, therefore, be more correct to use (20) with  $\bar{N}_s^+ \rightarrow \frac{\bar{N}}{2}$ . For small values of  $l$  we have, however,  $\bar{N} \ll 1$  and thus, neglecting third and higher powers of  $\bar{N}$ , the Poisson formula reduces to

$$P(0) \approx 1 - \bar{N} + \frac{\bar{N}^2}{2}, \quad P(1) \approx \bar{N} - \bar{N}^2, \quad P(2) \approx \frac{\bar{N}^2}{2}$$

and

$$P(N) = 0 \text{ for } N \geq 3$$

which agrees to the first power with (20) which gives for  $\bar{N}_s^+ \rightarrow \frac{\bar{N}}{2}$ :

$$P(0) = 1 - \bar{N} + \frac{\bar{N}^2}{4}, \quad P(1) = \bar{N} - \frac{\bar{N}^2}{2}, \quad P(2) = \frac{\bar{N}^2}{4}$$

and

$$P(N) = 0 \quad \text{for } N \geq 3.$$

As soon as  $l$  becomes so large that  $\bar{N}^2$  cannot be neglected it is, however, also necessary to take the next transformations into account, which will allow *more* than two electrons to emerge. We shall therefore use the Poisson formula for all positive values of  $y_c$ .

#### 4. Energy spectrum of the incident photons.

The expressions (19) and (20) give the probability for a photon with the definite energy  $k_0$  to produce a shower with just  $N$  electrons. What is measured in all coincidence experiments is, however, the *mean* effect produced by all the incident photons (plus, of course, all the incident electrons) hitting the material during the time of investigation. Let us denote the probability of the primary photons having an energy between  $k_0$  and  $k_0 + dk_0$  by  $F(k_0) dk_0$ . The average probabilities with respect to this spectrum is then given by

$$\left. \begin{aligned} \bar{P}(N, l) &= \int_0^{\infty} P(N, l, k_0) F(k_0) dk_0 \\ \int_0^{\infty} F(k_0) dk_0 &= 1 \quad \text{i. e.} \quad \sum_{N=0}^{\infty} \bar{P}(N) \equiv 1 \end{aligned} \right\} (21)$$

where  $P(N, l, k_0)$  is given by (19) and (20).

The form of the photon spectrum is, however, poorly known. As already mentioned in the introduction it is experimentally very difficult to isolate the effects of the photons from those of the electrons. The cascade theory allows, however, to make a rough estimate of the form.

We first assume that all electrons and photons found at sea-level are produced by multiplication in the atmosphere of the primary radiation reaching the earth from outside. From the geomagnetic effects one concludes, as is well-known, that most, if not all, of this radiation consists of energetic electrons<sup>1)</sup>. From the cascade theory HEITLER<sup>2)</sup> and NORDHEIM<sup>3)</sup> have estimated the spectrum of these primary electrons and found that it can be approximated by a power law

$$f(E_0) dE_0 = \text{const.} \times \frac{dE_0}{E_0^{1+\gamma}} \quad (22)$$

where  $\gamma$  depends only very slowly on  $E_0$  and is of the order 1—2. If  $h(l, k, E_0) dk$  denotes the average number of photons which at a depth  $l$  below the top of the atmosphere have energies between  $k$  and  $k+dk$ , the photons being produced from a primary electron with energy  $E_0$ , the photon energy spectrum at the depth  $l$  is simply given by

$$\left. \begin{aligned} F(l, k) dk &= dk \int_M^{\infty} h(l, k, E_0) f(E_0) dE_0 \\ M &= \text{Max}(k, E_\phi) \end{aligned} \right\} (23)$$

where

$$E_\phi = 1.9 \times 10^{10} \cos^4 \phi \text{ e. V.} \quad (24)$$

is the minimum energy required by an electron to penetrate the magnetic field of the earth and reach the top of the atmosphere in the vertical direction at the geomagnetic latitude  $\phi$ . For  $k \geq E_c^{\text{air}} = 1.5 \times 10^8$  e. V., which is the critical energy for air,  $h(l, k, E_0)$  is given by a formula analogous to (14)<sup>4)</sup>, and for  $k \leq E_c^{\text{air}}$  by a formula analogous

1) JOHNSON (1938).

2) HEITLER (1937).

3) NORDHEIM (1938).

4) Cf. eq. (16) in B & H and our Tables 7 and 8.

to (15). Introducing (22) in (23) and transforming to logarithmic variables analogous to (5) we have therefore

$$\left. \begin{aligned}
 F(l, k) dk &= \text{const.} \frac{dk}{k^{1+\gamma}} \int_{M_k}^{\infty} n(l, y_k) e^{-\gamma y_k} dy_k \\
 y_k &= \log \frac{E_0}{k}; \quad M_k = \text{Max} \left( 0, y_k^\Phi = \log \frac{E_\Phi}{k} \right) \\
 &\left. \vphantom{\int} \right\} k \geq E_c^{\text{air}}
 \end{aligned} \right\} (25)$$

$$\left. \begin{aligned}
 F(l, k) dk &= \frac{\text{const}}{(E_c^{\text{air}})^\gamma} \frac{dk}{k} \int_{M_c}^{\infty} h(l, y_c) e^{-\gamma y_c} dy_c \\
 y_c &= \log \frac{E_0}{E_c^{\text{air}}}; \quad M_c = \text{Max} \left( 0, y_c^\Phi = \log \frac{E_\Phi}{E_c^{\text{air}}} \right) \\
 &\left. \vphantom{\int} \right\} k \leq E_c^{\text{air}}
 \end{aligned} \right\}$$

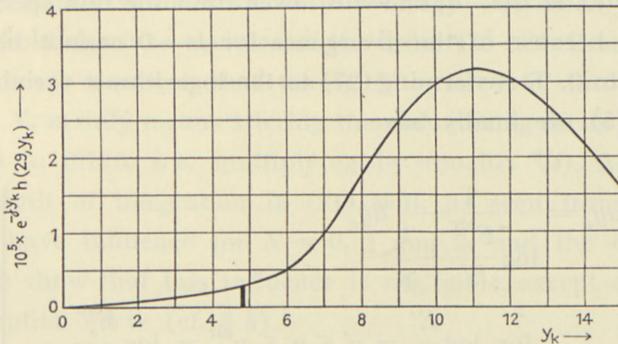


FIG. 1. The integrand from eq. (25) corresponding to sea-level,  $l = 29$ .

In fig. 1 is shown the common integrand for  $l = 29$  corresponding to sea-level and, since, from (24),  $E_\Phi \leq 1.9 \times 10^{10}$  e. V., we have

$$0 \leq y_k^\Phi \leq y_c^\Phi \leq \log \frac{1.9 \times 10^{10}}{1.5 \times 10^8} \approx 4.8. \quad (26)$$

It is seen from the figure that the integrals are very nearly constant, independent of both  $k$  and the latitude  $\varphi$ , and the cascade theory thus yields for the photon spectrum at sea-level

$$\left. \begin{aligned}
 F(k) dk &= \frac{1}{\log \frac{E_c^{\text{air}}}{E'} + \frac{1}{\gamma}} \frac{dk}{k} \quad \text{for } E' \leq k \leq E_c^{\text{air}} \\
 F(k) dk &= \frac{E_c^{\text{air}}}{\log \frac{E_c^{\text{air}}}{E'} + \frac{1}{\gamma}} \frac{dk}{k^{1+\gamma}} \quad \text{for } E_c^{\text{air}} \leq k \\
 \int_{E'}^{\infty} F(k) dk &= 1
 \end{aligned} \right\} (27)$$

where  $E'$  is the—unknown—lower limit for this spectrum which because of the divergence for  $k \rightarrow 0$  cannot be put equal to 0. Transforming (27) to the logarithmic variable  $y_c$  from (5), we finally have

$$\left. \begin{aligned}
 F(y_c) dy_c &= \frac{1}{\log \frac{E_c^{\text{air}}}{E'} + \frac{1}{\gamma}} dy_c \\
 &\quad \text{for } \log \frac{E'}{E_c} = y'_c \leq y_c \leq y_c^{\text{air}} = \log \frac{E_c^{\text{air}}}{E_c} \\
 F(y_c) dy_c &= \frac{e^{\gamma y_c^{\text{air}}}}{\log \frac{E_c^{\text{air}}}{E'} + \frac{1}{\gamma}} e^{-\gamma y_c} dy_c \\
 &\quad \text{for } \log \frac{E_c^{\text{air}}}{E_c} = y_c^{\text{air}} \leq y_c
 \end{aligned} \right\} (28)$$

where  $E_c$  is the critical energy for the *material*.

For the numerical values we have taken  $\gamma = 1.5$  as in A, and  $E_c^{\text{air}} = 1.5 \times 10^8$  e. V. With this value and the expression (1) in A for  $E_c$ , we have<sup>1)</sup>

$$y_c^{\text{air}} = \log \frac{E_c^{\text{air}}}{E_c} = \log \frac{1.5Z}{8} = \left\{ \begin{array}{l} 2.7 \text{ for } Pb \\ 1.6 \text{ for } Fe \\ 0.9 \text{ for } Al \end{array} \right\} \quad (29)$$

For the lower limit of the spectrum we shall take the value  $E' = 10^7$  e. V. With this value we have

$$y'_c = \log \frac{E'}{E_c} = \log \frac{Z}{80} = \left\{ \begin{array}{l} 0.0 \text{ for } Pb \\ -1.1 \text{ for } Fe \\ -1.8 \text{ for } Al \end{array} \right\} \quad (30)$$

The assumptions under which the spectrum is deduced are certainly valid down to this energy. Presumably they also hold down to energies of the order  $10^6$  e. V. From (28) it is seen, however, that taking  $E' = 10^6$  e. V. instead of  $10^7$  e. V. mainly means altering the normalizing factor (from 0.296 to 0.176, i. e. multiplying by roughly  $\frac{2}{3}$ ). Altering the limit of integration in (21) will, as seen from (20), only have influence for  $N = 0, 1$  and  $2$ , and the calculations show that this influence is negligible, except on the absorption curve (cf. § 5).

The spectrum given in (28) was, however, deduced under the assumption that the whole of the soft component observed at sea-level arises from cascade multiplication of the primary electrons in the atmosphere. From this assumption and from the cascade theory it follows, as shown by

<sup>1)</sup> We note that these values deviate slightly from the corresponding ones for the electron spectrum given in eq. (27) in A. This is because we have here used a theoretically deduced spectrum, while the electron spectrum was deduced partly from theoretical arguments and partly from experiments.

HEITLER<sup>1)</sup> and also from the preceding calculations, that at sea-level the latitude effect<sup>2)</sup> of the soft component should be zero, which HEITLER also finds in agreement with experiments. On the other hand EULER and HEISENBERG state in their report<sup>3)</sup> that at sea-level the soft component shows a latitude effect of the same order as the hard component, i. e. 10 per cent. It is perhaps worth noting that these contradictory conclusions are based on one and the same experiment, viz. that of AUGER and LEPRINCE-RINGUET<sup>4)</sup>. Looking at the experimental curves of these authors we find it, however, because of the large fluctuations, very difficult to draw any positive conclusions regarding the existence of a latitude effect of the soft component at sea-level. Furthermore, JOHNSON<sup>5)</sup> concludes on the basis of more recent experiments that the whole of the latitude effect observed must be attributed to the hard component. It thus seems that experiments do not contradict the assumption that the whole of the soft component found at sea-level is produced by cascade multiplication of the primary electrons.

On the other hand, however, we must expect that a smaller or greater fraction has its origin in the secondary effects of the hard component, i. e. the mesons. These particles can theoretically produce cascade showers of electrons and photons by three processes. First, the meson is assumed to be unstable and to disintegrate into an electron and a neutrino, the electron at once starting an

1) HEITLER (1937).

2) The latitude effect is measured by  $\frac{I_{50} - I_0}{I_{50}}$ , where  $I_\varphi$  is the intensity at the geomagnetic latitude  $\varphi$ .

3) EULER and HEISENBERG (1938).

4) AUGER and LEPRINCE-RINGUET (1934).

5) JOHNSON (1938).

ordinary shower. Second, a meson can in an elastic collision eject secondary electrons which will also at once start ordinary showers. Third, a meson may be absorbed by a heavy particle, the whole energy being emitted in the form of a photon. The experimental verification of the first process is now beyond any doubt<sup>1)</sup>. The second process is also well established<sup>2),3)</sup>, whereas it seems that the third process does not occur in nature or at any rate only with an extremely small probability<sup>3)</sup>. In air the first process is certainly the dominating process and from the spectrum of the mesons as a function of e.g. the atmospheric pressure it would be easy to calculate from the cascade theory the contribution of the hard component to the photon spectrum at sea-level. The meson spectrum in high altitudes is, however, poorly known at present experimentally, and since it is not yet known by what processes the mesons are produced<sup>4)</sup> the spectrum cannot be estimated theoretically either. We believe, however, that the meson contribution to the photon spectrum would not alter its form appreciably from that calculated above as the contribution of the primary electrons. Finally, it will later appear that the result does not seem to depend critically on the form of the spectrum. We shall, therefore, base the following calculations on the spectrum given in (27).

### 5. General discussion of results and comparison with experiments.

The expressions given in (21) cannot yet be directly compared with experiments, since they only give the aver-

1) WILLIAMS and ROBERTS (1940) and ROSSI (1939).

2) WILSON (1938), and others.

3) LOVELL (1939).

4) Generally it is assumed that they are produced by the soft com-

age probabilities for a shower emerging after a thickness  $l$  to consist of *just*  $N$  electrons. What is measured is, however, the weighted probabilities for showers to consist of *at least*  $N$  electrons. We thus have to calculate

$$\bar{P}(\geq N, l) = \sum_{N'=N}^{\infty} g_{N'} \bar{P}(N', l) \quad (31)$$

where the weight  $g_N$  is the probability for a shower consisting of  $N$  electrons to produce a coincidence. As discussed in § 4 in A these weights, the so-called *geometrical factors*, are rather difficult to estimate, and we shall, therefore, again take the non-vanishing  $g_N$ 's equal to unity throughout.

In figs. 2, 4 and 6 we give the curves  $\bar{P}(\geq N, l)^{1)}$  for lead, iron, and aluminium and for  $N = 1, 2, 3$ , and 4 calculated for the spectrum (27) with  $\gamma = 1.5$ ,  $E_c^{\text{air}} = 1.5 \times 10^8$  e. V., and the lower limit  $E' = 10^7$  e. V. (With the same spectrum but with  $E' = 10^6$  e. V., the curves will, as discussed on p. 19, differ only by a constant factor). Comparing the curves with the corresponding curves for electron-initiated showers (see figs. 4 and 5 in A, and fig. 19 in appendix III in this paper) it is seen, that the general shape and the positions of the maxima and their variation with  $N$  is the same for electron- and photon-initiated showers. The absolute magnitudes are, however, different. For lead the electron curves lie roughly 50 per cent. higher than the photon curves. This is partly due to the contribution from the primary electrons and partly due to the electron spectrum being in favour of somewhat higher energies than

ponent in high altitudes, but it has also been proposed that they are produced by primary protons (ALFVEN (1939), JOHNSON (1939)).

1) Normalized so that  $\sum_{N=0}^{\infty} \bar{P}(N, l) \equiv 100\%$ .

the photon spectrum. For aluminium, on the other hand, the photon curves lie above the electron curves, because

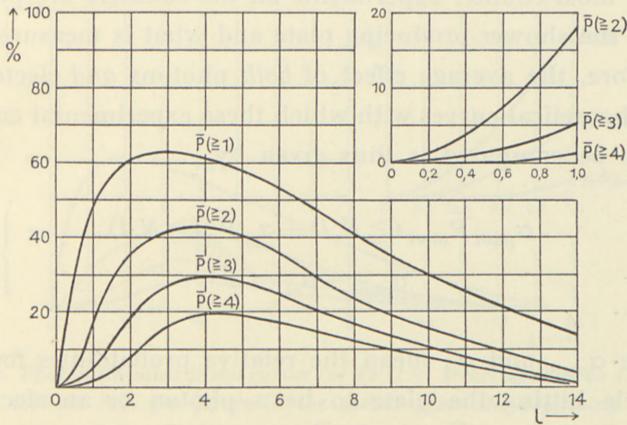


FIG. 2. Photon-initiated Rossi curves for Pb ( $l = 1$  corresponds to  $4.06 \text{ g/cm}^2$  Pb or  $0.358 \text{ cm}$  Pb). The figure in the corner gives the beginning of the Rossi curves on a larger scale.

of the fact that we have included more slow electrons in the photon curves than in the electron curves. These new

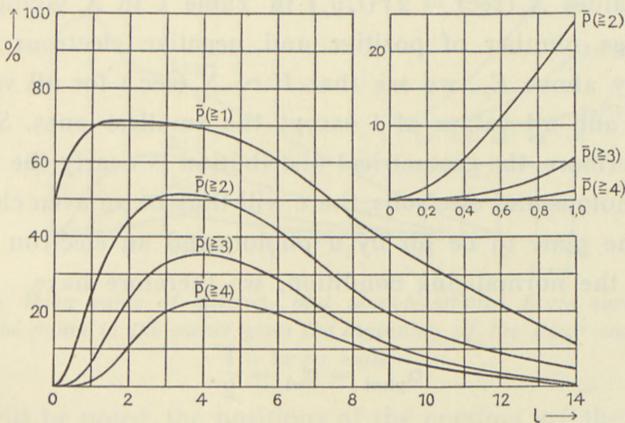


FIG. 3. Mean value of electron- and photon-initiated Rossi curves for Pb. The figure in the corner gives the beginning of the Rossi curves on a larger scale.

slow electrons contribute far more in aluminium than in lead and will thus outweigh the other two effects.

In most counter experiments all the counters are placed *below* the shower-producing plate and what is measured is, therefore, the average effect of *both* photons *and* electrons. The theoretical curves with which these experimental curves are to be compared is thus given by

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\text{phot}} \bar{P}_{\text{phot}} (\geq N, l) + \alpha_{\text{el}} \bar{P}_{\text{el}} (\geq N, l) \\ \alpha_{\text{phot}} + \alpha_{\text{el}} = 1 \end{aligned} \right\} (32)$$

where  $\alpha_{\text{phot}}$  and  $\alpha_{\text{el}}$  mean the relative probabilities for the particle hitting the plate to be a photon or an electron, respectively, and  $\bar{P}_{\text{phot}}$  and  $\bar{P}_{\text{el}}$  are the expression given in (31) for photon- and electron-initiated showers, respectively.

If we compare for *electron*-initiated showers the values  $H_{\text{el}}(l, y_c)$  in Table 8 giving the average number of photons with energy above  $E_c$  corresponding to  $y_c = \log \frac{E_0}{E_c}$  with the values  $\bar{N}_f(\text{sec}) = 2f(l, y_c)$  in Table 1 in A giving the average number of positive and negative electrons with energy above  $E_c$ , we see that  $H \propto \bar{N}_f(\text{sec.})$  for all values of  $y_c$  and all values of  $l$  except the smallest ones. Since, furthermore, the geometrical distribution is nearly the same for photons and electrons, there will thus be an even chance for the plate to be hit by a photon and an electron and, from the normalizing condition, we therefore have

$$\alpha_{\text{phot}} = \alpha_{\text{el}} = \frac{1}{2}. \quad (33)$$

As will be noted, this statement is independent of whether we assume that the whole soft component at sea-level is

produced by cascade multiplication of the primary electrons or whether some part is produced by the hard component.

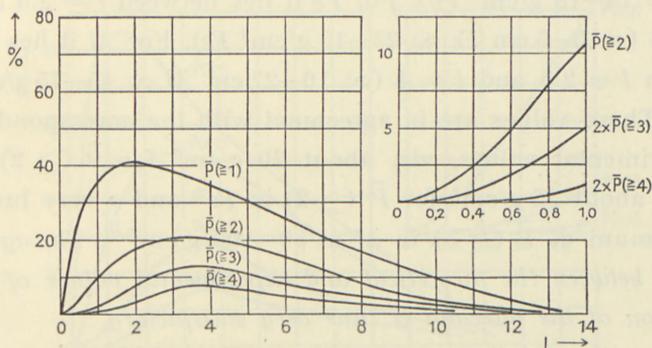


FIG. 4. Photon-initiated Rossi curves for Fe ( $l = 1$  corresponds to  $10 \text{ g/cm}^2$  Fe or  $1.26 \text{ cm Fe}$ ). The figure in the corner gives the beginning of the Rossi curves on a larger scale.

In figs. 3, 5, and 7, we give the curves  $\frac{1}{2} \bar{P}_{\text{phot}} + \frac{1}{2} \bar{P}_{\text{el}}$  for lead, iron, and aluminium and for  $N = 1, 2, 3,$  and  $4$ .

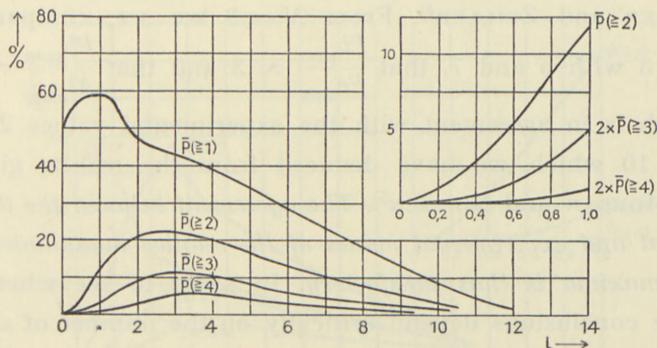


FIG. 5. Mean value of electron- and photon-initiated Rossi curves for Fe. The figure in the corner gives the beginning of the Rossi curves on a larger scale.

As will be noted, the positions of the maxima are the same as for the corresponding curves for electron-initiated showers (see figs. 4, and 5 in A and fig. 19 in appendix III). For

*Pb* the position varies very little from  $N = 2$  to  $N = 4$  and lies at values of  $l$  between 3.5 and 4.5 ( $\infty$  1.2—1.4 cm  $Pb \infty$  14—18 g/cm<sup>2</sup>  $Pb$ ). For *Fe* it lies between  $l = 2.5$  and  $l = 4$  ( $\infty$  3—5 cm  $Fe \infty$  25—40 g/cm<sup>2</sup>  $Fe$ ). For *Al* it lies between  $l = 2.5$  and  $l = 4$  ( $\infty$  16—27 cm  $Al \infty$  45—75 g/cm<sup>2</sup>  $Al$ ). These values are in agreement with the corresponding experimental values, viz. about 20 g/cm<sup>2</sup> for  $\bar{P} (\geq 2)$  in  $Pb$ <sup>1)</sup>, about 35 g/cm<sup>2</sup> for  $\bar{P} (\geq 2)$  in  $Fe$ <sup>2)</sup> and a very broad maximum of  $\bar{P} (\geq 3)$  in  $Al$  at 50—100 g/cm<sup>2</sup><sup>3)</sup>. *The agreement between the theoretical and experimental values of the position of the maxima is thus very satisfactory.*

For the relative magnitudes of the maxima we now find better agreement than in A. From fig. 3 we see that in  $Pb$   $\frac{\bar{P}(\geq 3)_{\max}}{\bar{P}(\geq 2)_{\max}} \infty 0.7$  in agreement with the experimental value 0.5 which we have deduced subtracting the hard component by extrapolation from the results given by GEIGER and ZEILLER<sup>4)</sup>. From  $N = 3$  we see, comparing figs. 3 with 5 and 7, that  $\frac{Pb_{\max}}{Fe_{\max}} \infty 3$  and that  $\frac{Pb_{\max}}{Al_{\max}} \infty 8$  which is in agreement with the experimental values 2—3 and 10 which we have deduced from the results given by MORGAN and NIELSEN<sup>5)</sup>. *The agreement between the theoretical and experimental values of the relative magnitudes of the maxima is thus satisfactory.* In order to see whether these conclusions depend critically on the number of slow electrons included we have performed some trial calculations with various values of this number. The results

1) SCHWEGLER (1935), see also our Fig. 9.

2) PRIESCH (1935).

3) MORGAN and NIELSEN (1936).

4) GEIGER and ZEILLER (1937).

5) MORGAN and NIELSEN (1936).

showed that the position of the maxima was not altered at all and that the relative magnitudes of the maxima

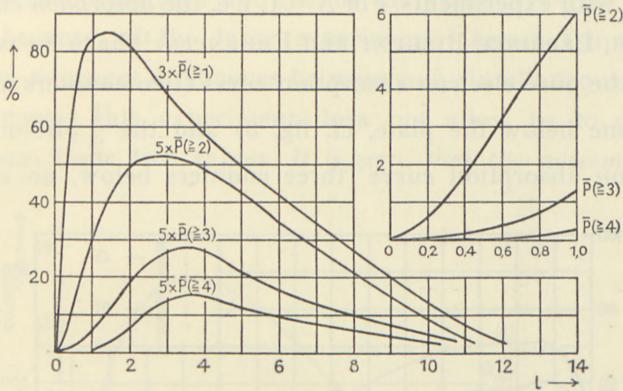


FIG. 6. Photon-initiated Rossi curves for Al ( $l = 1$  corresponds to 18 g/cm<sup>2</sup> Al or 6.71 cm Al). The figure in the corner gives the beginning of the Rossi curves on a larger scale.

for constant  $N$  and different materials only varied slightly. The relative magnitude of the maxima for the same material

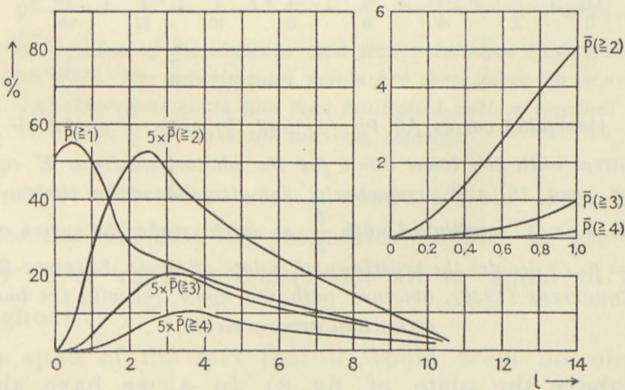


FIG. 7. Mean value of electron- and photon-initiated Rossi curves for Al. The figure in the corner gives the beginning of the Rossi curves on a larger scale.

and different values of  $N$  varied somewhat, however, as would be expected, since increasing the values of the total  $N$  means favouring large showers.

Until now we have discussed only the general features of the theoretical curves. We shall now compare the whole shape with experiments. For  $N=1$ , i. e. the *absorption curves*, AUGER, LEPRINCE-RINGUET and EHRENFEST<sup>1)</sup> have measured both the pure electron absorption curve (two counters above and one below the plate, cf. fig. 8) and the  $\frac{1}{2}$  photon +  $\frac{1}{2}$  electron absorption curve (three counters below, no coun-

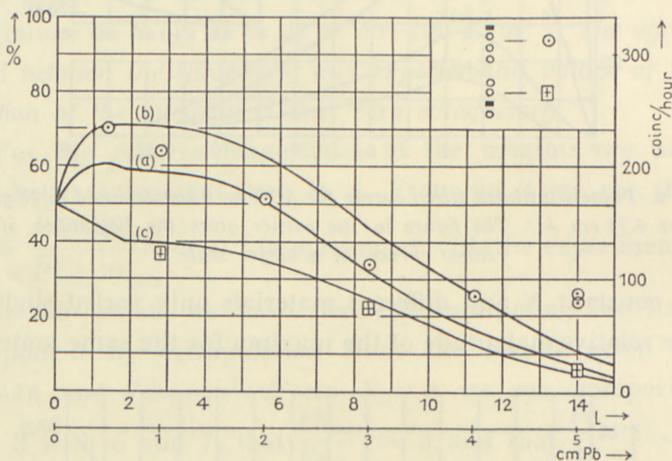


FIG. 8. Absorption curves for Pb. (a) and (b) gives  $\frac{1}{2}$  photon +  $\frac{1}{2}$  electron curves with the lower limit for the photon spectrum  $E'$  equal to  $10^6$  e. V. and  $10^7$  e. V., respectively. (c) gives the pure electron curve (cf. FIG. 3 in A) multiplied with  $\frac{1}{2}$ , so as to make the curves coincide for  $l=0$ .  $\odot$  denotes the experimental points of AUGER, LEPRINCE-RINGUET and EHRENFEST (1936), obtained with the upper,  $\boxplus$  with the lower experimental arrangements.

ters above the plate, cf. fig. 8). In A we have already compared the theoretical and experimental pure electron absorption curve. In fig. 8 we give the theoretical  $\frac{1}{2}$  photon +  $\frac{1}{2}$  electron absorption curve and the experimental points

<sup>1)</sup> AUGER, LEPRINCE-RINGUET and EHRENFEST (1936).

(normalized so that they agree for  $l = 0$ ). Curve (a) corresponds to the value  $E' = 10^6$  e. V. for the lower limit of the photon spectrum and (b) to the value  $E' = 10^7$  e. V., but because of the large experimental errors (since the points represent differences between non-simultaneous measurements) this experiment does not allow us to decide between these two values. *It is seen, that the agreement is*

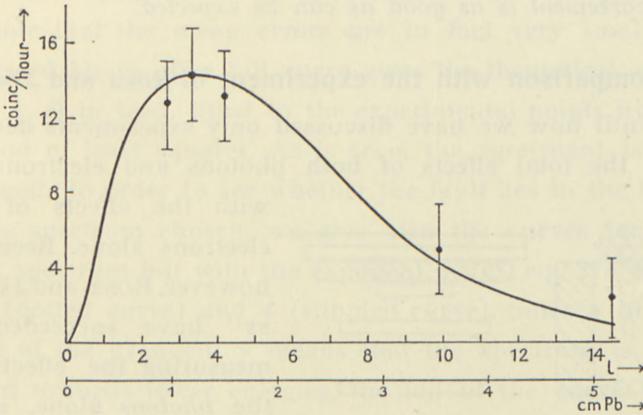


FIG. 9. Mean value of the electron- and photon-initiated Rossi curves for Pb with  $N = 2$ . The experimental points are those given by SCHWEGLER (1935). The theoretical curve has been multiplied with a constant so as to make the maxima coincide.

satisfactory when allowance is made for the large errors and for the fact that the geometrical factors in the theoretical curve need in reality not all be equal to unity throughout.

In spite of the fact that it would seem an obvious problem to separate the soft and the hard component also for the other Rossi curves, this question has only been investigated, as far as we know, in the experiment of SCHWEGLER<sup>1)</sup> already discussed in A (cf. page 536 and

<sup>1)</sup> SCHWEGLER (1935).

fig. 2). In fig. 9 we give SCHWEGLER's experimental points for the  $\bar{P} (\geq 2, l)$  curve in lead and the corresponding theoretical  $\frac{1}{2}$  photon +  $\frac{1}{2}$  electron curve, since with his arrangement both the photons and the electrons contribute to the coincidences. Also here the large statistical errors are caused by the fact that the points are differences between non-simultaneous measurements. As is seen, the agreement is as good as can be expected.

### 6. Comparison with the experiment of ROSSI and JÁNOSY.

Until now we have discussed only experiments dealing with the total effects of both photons and electrons, or with the effects of the electrons alone. Recently, however, ROSSI and JÁNOSY<sup>1)</sup> have succeeded in measuring the effects of the photons alone, using the method of anticoincidence. In fig. 10 their

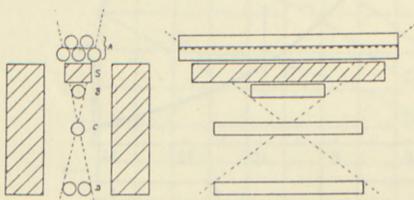


FIG. 10. Experimental arrangement of ROSSI and JÁNOSY.

experimental arrangement is shown. The five upper counters A are in parallel, as are also the two lower counters D. An anticoincidence is now a coincidence between B, C, and D, which is *not* accompanied by a simultaneous discharge of the counter battery A. It is to be noted, that the amplifier is so built that the anticoincidences are measured *directly*, which procedure makes the statistical errors very small in contrast to the usual difference method (cf. e. g. the measure-

<sup>1)</sup> Private communication. We wish to thank Professor ROSSI and Dr. JÁNOSY for kindly sending us their manuscript before publication. (A short survey of the experiments has later been given at the Symposium on cosmic rays held at the University of Chicago, June 1939; see BLACKETT and ROSSI, 1939).

ments of SCHWEGLER discussed above). What is measured by this arrangement is obviously showers containing at least one electron and initiated by *photons* or, at any rate by *non-ionizing* rays, since both primary electrons and primary mesons would discharge the counter battery A and could thus not produce an anticoincidence.

In fig. 11 is shown the number of anticoincidences per hour as a function of the thickness of the lead plate  $s$ ; we note that the mean errors are in fact very small, as discussed above. The full curve gives the theoretical curve  $\bar{P} (\geq 1, l)$  in lead, fitted to the experimental points by the method of least squares. As is seen, the agreement is not too good. In order to see whether the fault lies in the form of the spectrum chosen, we give also the curves for the same spectrum but with the exponent  $\gamma$  (cf. eq. 27) equal to 2 (dotted curve) and 4 (stippled curve). Since a higher value of the exponent  $\gamma$  means that the spectrum is displaced towards lower energies, the tail of the curves will lie lower the higher the value of  $\gamma$ , as is also seen from the figure. It is, however, not possible in this way to obtain curves which have as high and as narrow a maximum as the experimental points indicate. Looking at the geometrical arrangement of the counters (fig. 10) we see, however, that most, though not necessarily all, of the electrons have to penetrate up to five counterwalls (each of which consists of 0.1 mm. copper foil plus a certain amount of pyrex glass) besides a certain amount of wood and iron from the framework of the apparatus. It is, therefore, likely that only energetic electrons are measured, the less energetic ones being stopped in the counterwalls. Rossi and JÁNOSY themselves estimate that only electrons with energies above  $10^7$  e. V., which is just the critical energy in lead, are registered,

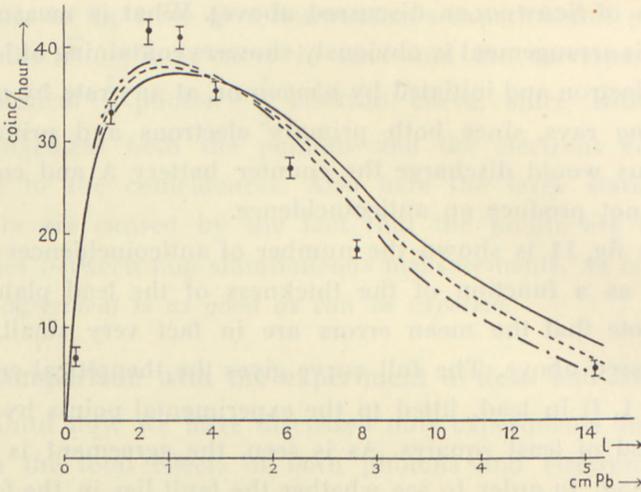


FIG. 11. Theoretical photon-initiated Rossi curves ( $N = 1$ ) in Pb fitted by the method of least squares to the experimental points of Rossi and JÁNOSSY. Both "fast" and "slow" electrons included. Full, dotted and stippled curves correspond to  $\gamma = 1.5, 2$  and  $4$ , respectively.

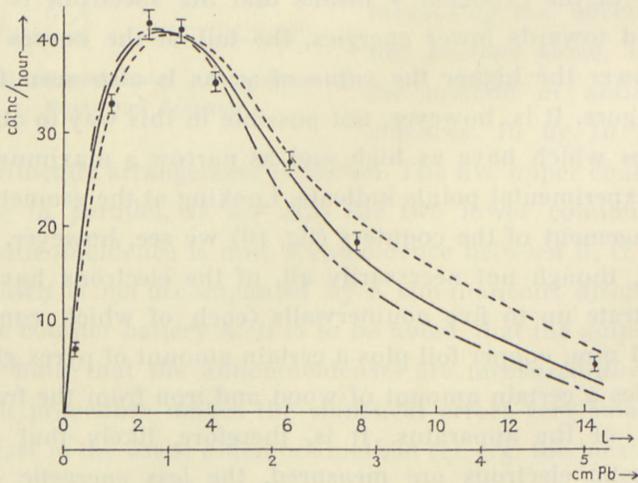


FIG. 12. Theoretical photon-initiated Rossi curves ( $N = 1$ ) in Pb fitted by the method of least squares to the experimental points of Rossi and JÁNOSSY. Only "fast" electrons included. Full, dotted and stippled curve corresponds to  $\gamma = 1.5, 1$  and  $2$ , respectively.

and we therefore have to compare the experimental points with the theoretical curve  $\bar{P}(\geq 1, l)$  calculated with  $\bar{N} = \bar{N}_f$ , where  $\bar{N}_f$  (given in Table 1) is the average number of "fast" electrons. The result is shown in fig. 12 where the full curve corresponds to the spectrum (27) with  $\gamma = 1.5$ , the dotted curve to  $\gamma = 1$ , and the stippled curve to  $\gamma = 2$ , all curves fitted by the method of least squares. As is seen, the curve with  $\gamma = 1.5$  fits the experimental points much better than the curves with  $\gamma = 1$  or 2, *the agreement being almost better than could be expected.*

If we use, however, the so-called  $\chi^2$ -test of goodness of fit<sup>1)</sup> the agreement turns out to be less good than the figure indicates. If  $p_i$  is some measured number and  $\pi_i$  the theoretically expected number,  $\chi^2$  is given by

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(p_i - \pi_i)^2}{\pi_i}.$$

Here  $p_i$  is the directly measured total number of counts and  $\pi_i$  is the number given in the figures *plus* the zero-point number, both multiplied by the number of hours counted. From the values given by ROSSI and JÁNOSSY we find, that  $\chi^2 = 50.5$  for the 1.5 curve in fig. 12. From a table of the distribution of  $\chi^2$ <sup>2)</sup> we see, however, that the probability for a  $\chi^2$  value as high as or higher than this value is much smaller than 0.001 (the number of degrees of freedom being here one less than the number of points, 8). This large value of  $\chi^2$  is, however, mainly due to the first experimental point the deviation of which is not clearly brought out in the figure because of the steep rise of the curve at the beginning. If we regard this single point as

1) Cf. e. g. FISHER (1938), chap. IV.

2) See e. g. FISHER and YATES (1938), table IV.

false and omit it,  $\chi^2$  reduces to 19.8, the corresponding probability being of the order of 0.01, which is still somewhat too small. We think, however, that, because of the many uncertainties and approximations, the goodness of fit obtained is all that can reasonably be expected here.

Comparing the figs. 11 and 12 we see that the effect of including all the "slow" electrons is to make the curves flatter and broader, the tail being higher in proportion to the maximum. If we included only a certain fraction of the "slow" electrons, assuming the rest to be scattered away (cf. p. 7), we should thus obtain nearly the correct form with a value of  $\gamma$  somewhat higher than 1.5. We cannot conclude, therefore, that  $\gamma$  must necessarily have the value 1.5.

In this connection we note that the value  $10^7$  e. V. which the electrons necessarily must have, according to Rossi and JÁNOSY, in order to penetrate the counter walls etc. seems to us to be rather high. Furthermore, it is quite possible that we have to use a higher exponent in the spectrum. Because of the backward effect it is possible that not all the photons which hit the plate give rise to anticoincidences. This backward effect would be the more pronounced the more energetic the photons. We should thus expect that the anticoincidences are mainly produced by the less energetic photons, i. e. by a spectrum with a somewhat higher value of  $\gamma$ .

Finally, we observe that the theoretical curve fits the experimental points even for thicknesses as great as 5 cm. lead. *This means, that if the hard component contains neutral mesons at all, the probability for these particles to produce ionizing rays must be extremely small.* For, if the neutral mesons did produce such rays they would obviously give rise to anticoincidences and since the neutral particles would

be very penetrating they would contribute mainly to the tail of the curve and thus quite alter its form.

To test this point directly, ROSSI and JÁNOSSY measured the number of coincidences when a 5 cm. lead plate was placed (1) between the counters A and B and (2) between B and C, a 10 cm. lead plate being located between C and D throughout. A positive difference will then indicate that non-ionizing rays have produced penetrating ionizing rays. In fact, they found a positive, but very small difference. However, as they point out themselves, further control experiments are necessary in order to allow the conclusion that we have really to do with neutral mesons transforming themselves into charged mesons. On the other hand, this process has already been searched for by LOVELL<sup>1)</sup>, but with negative result.

### 7. Special discussion of the beginning of the ROSSI curves.

As already discussed in A (§ 6) several investigators have found that, if the number of coincidences is plotted for different elements as a function of the thickness on a scale proportional to the product of  $Z^2$  and the number of atoms per cm.<sup>3</sup> (i. e. practically on an  $l$ -scale), the points all lie on the same curve for small thicknesses, up to  $l \infty 1$ <sup>2)</sup>. In fig. 13 we plot  $\frac{1}{2}\bar{P}_{\text{phot}} (\geq 2, l) + \frac{1}{2}\bar{P}_{\text{el}} (\geq 2, l)$ , and in fig. 14  $\frac{1}{2}\bar{P}_{\text{phot}} (\geq 3, l) + \frac{1}{2}\bar{P}_{\text{el}} (\geq 3, l)$  for lead, iron, and aluminium for  $0 \leq l \leq 1$ . As is seen, *the three curves do not coincide at all*. Only for thicknesses of the order  $l < \frac{1}{4}$ , are the differences very small. *Taking the zero point*

<sup>1)</sup> LOVELL (1939).

<sup>2)</sup> HU CHIEN SHAN (1937); HU CHIEN SHAN, KISILBASCH and KETILDAGE (1937); WATASE (1937).

effects and the statistical errors into account one would, therefore, expect identical curves in agreement with what is found in the experiments quoted. In the experiments of *HU* the curves seem, however, to be identical also for larger values of  $l$ , up to about  $l = 1$ , for which value the theoretical curves deviate considerably. In A we suggested that this

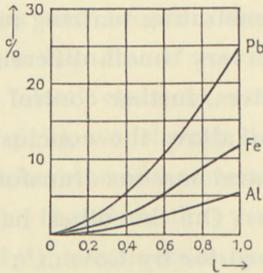


FIG. 13. Mean value of electron- and photon-initiated Rossi curves ( $N = 2$ ) for small thicknesses of Pb, Fe and Al.

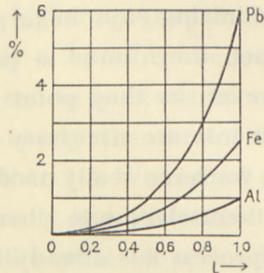


FIG. 14. Mean value of electron- and photon-initiated Rossi curves ( $N = 3$ ) for small thicknesses of Pb, Fe and Al.

discrepancy might possibly be explained in the following way. In the experiments mentioned above coincidences of at least three particles were measured. The proportionality with  $Z^2$  was then explained by a simultaneous arrival of a photon and an electron, the photon transforming into a pair which, together with the electron, gives rise to a coincidence. This argument was, however, false because both the influence of the energy spectrum of the primary radiation and of the fluctuations was neglected. We can now evaluate the probability, which we shall denote by  $\overline{P}_{\text{el} \times \text{phot}} (\geq N, l)$ , for a simultaneously arriving pair of one electron and one photon producing a common shower containing at least  $N$  electrons. This probability is given by

$$\left. \begin{aligned} \bar{P}_{\text{el} \times \text{phot}}(\geq N, l) &= \sum_{i=0}^N \bar{P}_{\text{el}}(i, l) \cdot \bar{P}_{\text{phot}}(\geq N-i, l) + \bar{P}_{\text{el}}(\geq N+1, l) \\ &= \sum_{i=0}^N \bar{P}_{\text{phot}}(i, l) \cdot \bar{P}_{\text{el}}(\geq N-i, l) + \bar{P}_{\text{phot}}(\geq N+1, l) \end{aligned} \right\} (35)$$

because  $\geq N$  electrons means *either* just 0 electrons in the shower produced by the electron and  $\geq N$  in the shower produced by the photon, *or* just 1 in the first and  $\geq N-1$  in the second shower and so on, *or* finally just  $N$  in the first and  $\geq 0$  in the second shower, the probability of which is just given by the sum. To this has, however, to be added the probability for  $\geq N+1$  electrons in the first and  $\geq 0$  in the second shower, which is just given by the last term.

Because of the symmetry in electrons and photons we must, however, also consider the case that two electrons or two photons arrive simultaneously. The corresponding probabilities, which we shall denote by  $\bar{P}_{\text{el} \times \text{el}}(\geq N, l)$  and  $\bar{P}_{\text{phot} \times \text{phot}}(\geq N, l)$ , are given by formulae analogous to (35). Finally, we have to take the mean of  $\bar{P}_{\text{el} \times \text{el}}$ ,  $\bar{P}_{\text{phot} \times \text{phot}}$ , and  $\bar{P}_{\text{el} \times \text{phot}}$  with the weights  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , because the probabilities of the events  $\text{el} \times \text{el}$ ,  $\text{phot} \times \text{phot}$ , and  $\text{el} \times \text{phot}$  have the ratios 1 : 1 : 2. The results for  $N=2$  and  $N=3$  is shown in figs. 15 and 16 for lead, iron, and aluminium and, as is seen, *the three curves do not coincide at all*. Since, in fact, we have to take the weighted mean of  $\frac{1}{2} \bar{P}_{\text{el}} + \frac{1}{2} \bar{P}_{\text{phot}}$  and the last curve with some presumably small weight for the last one, this means *that we cannot explain the result found by  $H_V$* . As already pointed out in A (end of § 6) we have, however, to remember that *the effect of the hard component has not*

been subtracted in these experiments and that we do not know at present what contribution the hard component gives to the beginning of the Rossi curves. Only further experiments<sup>1)</sup> can clear up this point and before they have been made it is not possible to draw any conclusions regarding the beginning of the Rossi curves.

A further difficulty in comparing the theoretical with the experimental Rossi curves for small thicknesses is presented by the zero point effect. As discussed in A (§ 4) this effect is due partly to the final resolving power, partly to the air showers, and partly to showers from the walls, the ceiling, the floor, etc. As a rule, the zero point effect is eliminated by subtracting a constant amount from the counts measured. As regards that part of the zero point effect which is caused by the air-showers, wall-showers, etc. coming from above, it is clear that this procedure is not quite correct since the plate will give rise to a multiplication of these showers which would be different in different materials. This fact is seen from fig. 15 where the finite starting point comes from the fact that two simultaneously arriving electrons also can produce double coincidences without any material present. We see e. g. that in lead this zero point effect increases by a factor 2.6 when the thickness of the plate is increased from  $l = 0$  to  $l = 1$ . For three simultaneously arriving particles we would have curves analogous to figs. 15 and 16, and we thus see that, in the experiments of  $H_V$ , we had to subtract different zero point effects for different materials and for different thicknesses. Unfortunately, we should thus obtain

<sup>1)</sup> We suggest that the method of anticoincidences (see p. 30) would also be a valuable method in isolating the effects of the hard component from those of the soft one.

curves with the wrong dependence on material, the aluminium curves lying above the lead curves, since the zero point effect is multiplied more in lead than in aluminium.

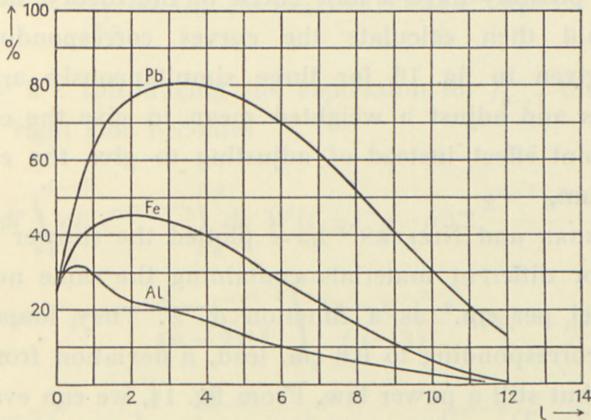


FIG. 15. Simultaneously arriving photons and electrons. Rossi curves corresponding to  $\frac{1}{4} \bar{P}_{el \times el} (\geq 2, l) + \frac{1}{4} \bar{P}_{phot \times phot} (\geq 2, l) + \frac{1}{2} \bar{P}_{phot \times el} (\geq 2, l)$  for Pb, Fe and Al.

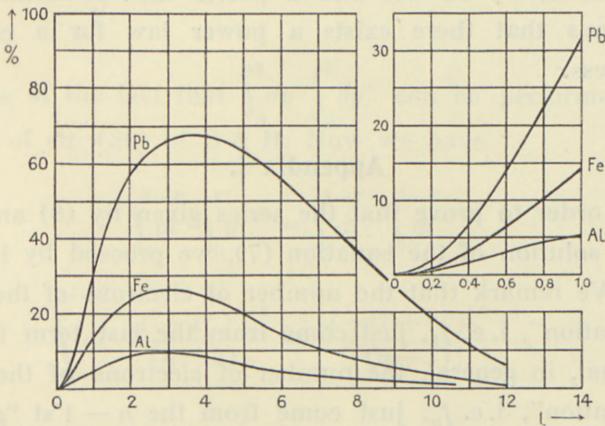


FIG. 16. Simultaneously arriving photons and electrons. Rossi curves corresponding to  $\frac{1}{4} \bar{P}_{el \times el} (\geq 3, l) + \frac{1}{4} \bar{P}_{phot \times phot} (\geq 3, l) + \frac{1}{2} \bar{P}_{phot \times el} (\geq 3, l)$  for Pb, Fe and Al. The figure in the corner gives the beginning of the Rossi curves on a larger scale.

We think, therefore, that the explanation must be sought in the fact that the hard component also contributes for these small layers. If this contribution were known we should possibly have a new check of the theory, because we could then calculate the curves corresponding to those given in fig. 16 for three simultaneously arriving particles and adjust a weighted mean to give the correct zero point effect instead of adjusting to give the correct maximum.

MORGAN and NIELSEN<sup>1)</sup> have plotted the shower intensities for different materials containing the same number of nuclei per  $\text{cm.}^2$  as a function of  $Z$ . They found, for layers corresponding to 0.6 cm. lead, a deviation from the  $Z^2$  law but still a power law. From fig. 14, we can evaluate the same curve and we find, in fact, a power law but with a power 5 instead of MORGAN and NIELSEN's value  $\approx 3.2$ . If, however, we plot the corresponding curve for other thicknesses, we do not find a power law. It seems thus fortuitous that there exists a power law for a certain thickness.

### Appendix I.

In order to prove that the series given by (8) and (9) is the solution of the equation (7), we proceed by induction. We remark that the number of electrons of the first "generation", i. e.  $f_1$ , just come from the last term in (7) and that, in general, the number of electrons of the  $n$ 'th "generation", i. e.  $f_n$ , just come from the  $n - 1$ 'st "generation", i. e.  $f_{n-1}$ . We therefore have only to prove that

<sup>1)</sup> MORGAN and NIELSEN (1937).

$$f_n(l, y) = \alpha \log 2 e^{-\alpha l} \int_0^l dl' \int_0^{l-l'} dl'' e^{\alpha(l'+l'')} \times \\ \times \int_0^y dy_k 2 f_{n-1}(l'', y_k) W(l'+1, y-y_k)$$

for  $n \geq 2$ <sup>1)</sup>. Introducing the expression for  $f_{n-1}$  the term on the right side becomes

$$\alpha \log 2 e^{-\alpha l} \int_0^l dl' \int_0^{l-l'} dl'' e^{\alpha(l'+l'')} \int_0^y dy' W(l'+1, y-y') 2 \frac{2^{n-1} \alpha^{n-1} (\log 2)^{n-2}}{2} \times \\ \times e^{-\alpha l''} \int_0^{l''} dl''' e^{\alpha l'''} l''^{n-2} \frac{(l''-l''')^{n-2}}{(n-2)!^2} \int_0^{y'} \frac{(y'-y'')^{n-3}}{(n-3)!} W(l''' + n - 1, y'') dy'' = \\ = \frac{(2 \alpha \log 2)^n}{2 \log 2} e^{-\alpha l} \int_0^l dl' \int_0^{l-l'} dl'' e^{\alpha l'} \int_0^{l''} dl''' e^{\alpha l'''} \frac{l''^{n-2} (l''-l''')^{n-2}}{(n-2)!^2} \times \\ \times \int_0^{y'} \frac{(y'-y'')^{n-2}}{(n-2)!} W(l'+l''' + n, y') dy''$$

because of the fact that  $\int_0^y dy' \int_0^{y'} dy''$  can be performed by means of eq. (39) of B & H. Now we have

$$\int_0^{l-l'} dl'' \int_0^{l''} dl''' = \int_0^{l-l'} dl''' \int_{l''}^{l-l'} dl''$$

and

$$\int_{l''}^{l-l'} dl'' \frac{(l''-l''')^{n-2}}{(n-2)!} = \frac{(l-(l+l'''))^{n-1}}{(n-1)!},$$

so our expression reduces to

1) Strictly speaking, the case  $n = 2$  has to be considered separately but, since  $\lim_{n \rightarrow 1} f_n(l, y) = f_1(l, y)$ , which is easily seen, we can confine ourselves to the general case.

$$\frac{(2\alpha \log 2)^n}{2 \log 2} e^{-\alpha l} \int_0^l dl' \int_0^{l-l'} dl'' \frac{(l-(l'+l''))^{n-1}}{(n-1)!} e^{\alpha(l'+l'')} \frac{l''^{n-2}}{(n-2)!} \times \\ \times \int_0^y \frac{(y-y')^{n-2}}{(n-2)!} W(l'+l''+n, y') dy'.$$

Introducing  $l'+l'' = l''$  as a new variable and using the fact that

$$\int_0^l dl' \int_0^{l-l'} dl'' = \int_0^l dl'' \int_0^{l''} dl'$$

and

$$\int_0^{l''} dl' \frac{(l''-l')^{n-2}}{(n-2)!} = \frac{l''^{n-1}}{(n-1)!}$$

we obtain at once

$$\frac{(2\alpha \log 2)^n}{2 \log 2} e^{-\alpha l} \int_0^l dl'' e^{\alpha l''} \frac{(l-l'')^{n-1}}{(n-1)!} \frac{l''^{n-1}}{(n-1)!} \times \\ \times \int_0^y \frac{(y-y')^{n-2}}{(n-2)!} W(l''+n, y') dy'$$

which, writing  $l'$  instead of  $l''$ , is just  $f_n(l, y)$ .

For the numerical evaluation of the functions  $f_n(l, y)$  it is convenient to write them in another form for  $n \geq 2$ . Introducing the definition of  $W$ , interchanging the order of integration, one integration can be performed and we are left with

$$f_n(l, y) = \frac{(2\alpha \log 2)^n}{2 \log 2} \frac{1}{(n-1)!^2} \int_0^l dl' \{e^{\alpha(l-l')} l'^{n-1} (l-l')^{n-1}\} \times \\ \times \left[ \int_0^y dy' \frac{e^{-y'} y'^{l'+n-1} (y-y')^{n-1}}{(l'+n-1)!} \right]^*.$$

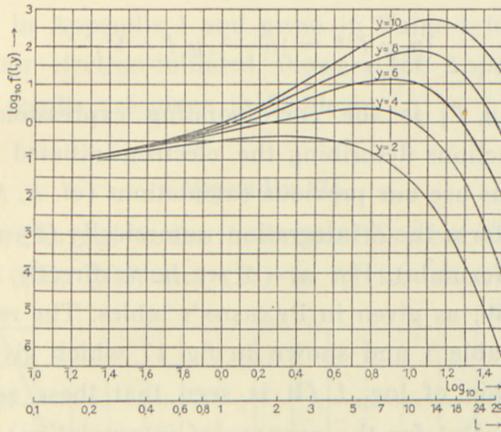


FIG. 17. Photon-initiated showers.  $f(l, y)$  as a function of  $l$  in a double logarithmic scale for different values of  $y = \log \frac{k_0}{E}$ .

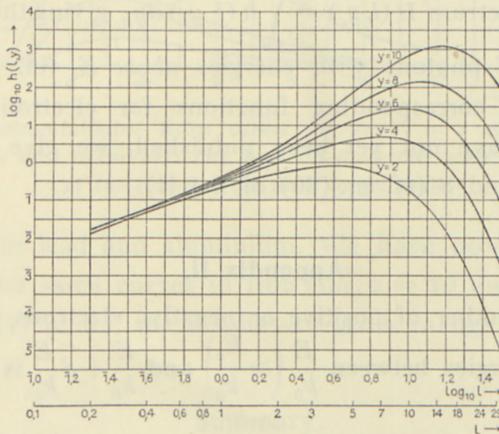


FIG. 18. Photon-initiated showers.  $h(l, y)$  as a function of  $l$  in a double logarithmic scale, for different values of  $y = \log \frac{k_0}{k}$ .

Comparing this expression with eq. (28) in A we see that

$$[n, y, l]^* = [n - 1, y, l + 1],$$

where  $[n, y, l]$  is the corresponding expression in the  $f_n(l, y)$  functions describing the electron-initiated showers. We can thus use our previous calculations (cf. A, Appendix I) and perform the  $l'$  integration numerically (by means of SIMPSON'S formula). For  $n = 1$  we have directly used the values of  $W$ , as given in PEARSON'S tables. The results are given in Table 1 and shown in fig. 17 which gives  $\log_{10} f$  as a function of  $\log_{10} l$ . (It is seen that these scales are very convenient for the purpose of interpolation).

Inserting the values of  $f(l, y_k)$  in (6) we obtain by numerical integration the values given in Table 5 and fig. 18 for the differential photon spectrum  $h(l, y_k)$ . For the sake of comparison, we have also calculated the total photon spectrum  $H(l, y_c) = \int_0^{y_c} h(l, y_k) dy_k$  giving the average number of photons with energies above  $E_c$  (cf. Table 6). Since the corresponding functions for electron-initiated showers have not yet been published, we give them in Tables 7 and 8 (cf. eq. (20) of B & H).

## Appendix II.

The number of positive or negative electrons which at  $l$  have energies between  $\frac{E}{k_0} \left( > \frac{E_c}{k_0} \right)$  and  $\frac{E}{k_0} + d \frac{E}{k_0}$  is given by

$$k_0 p(l, E) d \frac{E}{k_0} = - \frac{\partial f(l, y)}{\partial E} dE = e^y \frac{\partial f(l, y)}{\partial y} \cdot d \frac{E}{k_0}$$

$$y = \log \frac{k_0}{E}.$$

We have calculated  $k_0 p(l, E)$  from the values of  $f(l, y)$  obtained in Appendix I and given in Table 1 in the same way as for electron-initiated showers (cf. Appendix II in A). The results are given in Table 4.

### Appendix III.

In A we have given the theoretical Rossi curves  $\bar{P}(\geq N, l)$  (cf. eqs. (22), (24), and (27) in A) for electron-initiated

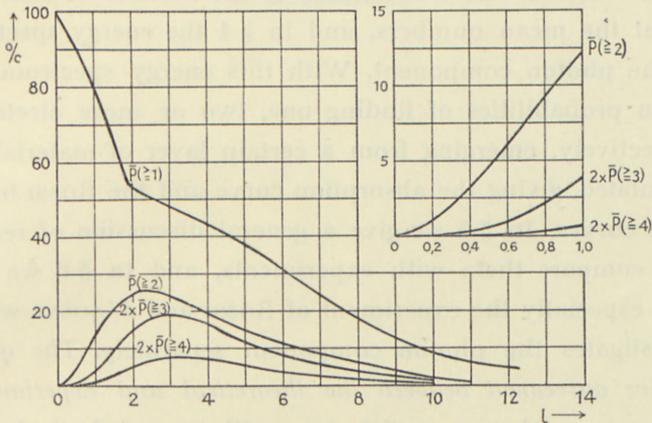


FIG. 19. *Electron-initiated Rossi curves for Fe. ( $l = 1$  corresponds to  $10 \text{ g/cm}^2 \text{ Fe}$  or  $1.26 \text{ cm. Fe}$ ). The figure in the corner gives the beginning of the Rossi curves on a larger scale.*

showers in lead and aluminium. We have now also calculated the same curves in iron (for  $\alpha = 10$  and  $\gamma = 1.5$ , cf. eq. (24) in A); the results are given in fig. 19.

### Summary.

We have calculated the theoretical Rossi curves for showers initiated by the photon component of the cosmic rays. The calculations follow those of ARLEY<sup>1)</sup> dealing with

<sup>1)</sup> ARLEY (1938), quoted as A.

the theoretical ROSSI curves of electron-initiated showers. In § 1 we work out from the cascade theory of showers, in the form put forward by BHABHA and HEITLER, the average numbers of "fast" electrons and photons, i. e. particles having energies above the critical energy of the shower producing material. In § 2 we calculate in the same way as in A the corresponding numbers of "slow" particles, i. e. particles having energies less than the critical energy. In § 3 we discuss the fluctuations of the number of electrons about the mean numbers, and in § 4 the energy spectrum of the photon component. With this energy spectrum the mean probabilities of finding one, two or more electrons, respectively, emerging from a certain layer of material are calculated, giving the absorption curve and the ROSSI transition curves. In § 5 we give a general discussion of results and compare them with experiments, and in § 6 we discuss especially the experiment of ROSSI and JÁNOSY which investigates the photon component separately. *The quantitative agreement between the theoretical and experimental Rossi curves is very satisfactory* with regard both to the shape of the curves and to their dependence on the material. In § 6 we also discuss the possible existence of neutral mesons. We conclude that they either cannot exist in the cosmic radiation or must have an extremely small probability for transforming to charged particles (mesons or secondary electrons). Finally we discuss, in § 7, the beginning of the ROSSI curves and find that the  $Z^2$  law found by HU and others for small thicknesses cannot be understood from the cascade theory. In this connection we point out, however, that before the contribution from the hard component to the beginning of the ROSSI curves in different materials has been investigated experimentally, it is im-

possible to draw any further conclusions. New experiments regarding this point are, therefore, extremely desirable. Furthermore, we point out that difficulty is presented by the subtraction of the zero point effect.

In conclusion, we wish to thank Professor NIELS BOHR for his kind interest in this work.

---

## References.

- ALFVÉN 1939, *Nature* **143**, 435.  
ARLEY 1938, *Proc. Roy. Soc. A* **168**, 519 (quoted as A).  
ARLEY and HEITLER 1938, *Nature* **142**, 158.  
AUGER and LEPRINCE-RINGUET 1934, *Int. Conf. Nucl. Physics, London*.  
AUGER, LEPRINCE-RINGUET and EHRENFEST 1936, *J. Phys. Radium*  
**7**, 58.  
BHABHA and HEITLER 1937, *Proc. Roy. Soc. A* **159**, 432 (quoted as  
B & H).  
BLACKETT and ROSSI 1939, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 277.  
CARLSON and OPPENHEIMER 1937, *Phys. Rev.* **51**, 220.  
EULER and HEISENBERG 1938, *Erg. exakt. Naturwiss.* **17**, 1.  
FISHER 1938, *Statistical Methods for Research Workers, London*.  
FISHER and YATES 1938, *Statistical Tables, London*.  
GEIGER and ZEILLER 1937, *Z. Phys.* **105**, 517.  
HEITLER 1936, *Quantum Theory of Radiation, Oxford*.  
HEITLER 1937, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 261.  
HU CHIEN SHAN 1937, *Proc. Roy. Soc. A* **158**, 581.  
HU CHIEN SHAN, KISILBASCH and KETILADGE 1937, *Proc. Roy. Soc.*  
*A* **161**, 95.  
JOHNSON 1938, *Rev. Mod. Phys.* **10**, 193.  
JOHNSON 1939, *J. Franklin Inst.* **227**, 37.  
KEMMER 1938, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **34**, 354.  
LOVELL 1939, *Proc. Roy. Soc. A* **172**, 568.  
MORGAN and NIELSEN 1936, *Phys. Rev.* **50**, 882.  
MORGAN and NIELSEN 1937, *Phys. Rev.* **52**, 568.  
MØLLER 1938, *Nature* **142**, 290.  
NORDHEIM 1938, *Phys. Rev.* **53**, 694.  
PRIESCH 1935, *Z. Phys.* **95**, 102.  
ROSSI 1939, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 296.  
SCHWEGLER 1935, *Z. Phys.* **96**, 62.  
WATASE 1937, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **19**, 749.  
WILLIAMS and ROBERTS 1940, *Nature* **145**, 102.  
WILSON 1938, *Nature* **142**, 73.
-

TABLE 1. *Photon-initiated showers. The average number  $\bar{N}$  of "fast" (f) and "slow" (s) electrons (positive and negative) as functions of  $l$  and  $y_c = \log \frac{k_0}{E_c}$ .  $\bar{N}_f = 2f(l, y_c)$ ,  $\bar{N}_s$  (sec. el.) the number of "slow" electrons arising from the secondary electrons,  $\bar{N}_s$  (prim. phot.) from the primary photon and  $\bar{N}_s$  (sec. phot. ind.) that part, arising from the secondary photons, which is independent of the material.*

$l \backslash y_c$		2	4	6	8	10
0.2	$\bar{N}_f$ .....	0.200	0.234	0.242	0.246	0.248
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.003	0.00030	0.00013	0.00007	0.000046
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0142	0.00193	0.00026	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.00043	0.00066	0.00069	0.00069	0.00069
0.4	$\bar{N}_f$ .....	0.350	0.432	0.462	0.482	0.502
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.011	0.0019	0.0010	0.00074	0.00056
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0247	0.00335	0.00045	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.0025	0.0041	0.0045	0.0046	0.0046
0.6	$\bar{N}_f$ .....	0.484	0.636	0.716	0.782	0.848
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.025	0.0063	0.0041	0.0034	0.0028
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0319	0.00432	0.00058	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.0070*	0.013 *	0.015 *	0.016 *	0.016 *
0.8	$\bar{N}_f$ .....	0.598	0.858	1.01	1.16	1.32
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.045	0.0163	0.012	0.010	0.010
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0361	0.00489	0.0007	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.015 *	0.027 *	0.032 *	0.034 *	0.036 *
1.0	$\bar{N}_f$ .....	0.694	1.07	1.36	1.65	1.96
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.072	0.034	0.026	0.024	0.027
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0378	0.0051	0.0007	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.028	0.0482	0.059	0.063	0.069
2.0	$\bar{N}_f$ .....	0.926	2.26	4.08	6.44	9.38
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.349	0.340	0.399	0.463	0.576
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0241	0.0033	0	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.115 *	0.237 *	0.371 *	0.489 *	0.67 *
3.0	$\bar{N}_f$ .....	0.940 *	3.40 *	8.44 *	16.6 *	30.0 *
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.730	1.07	1.50	2.28	3.43
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0132	0	0	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.180	0.478	0.94	1.80	2.92

\* Interpolated.

TABLE 1 (continued).

$l \backslash y_c$		2	4	6	8	10
5.0	$\bar{N}_f$ .....	0.494	4.70 *	19.6	56.4 *	144
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.889	3.17	8.28	18.6	38.2
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0040	0	0	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.155	0.97	3.35	7.8	16.7
10.0	$\bar{N}_f$ .....	0.0556	2.10 *	22.8	147 *	838
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.169	3.16	23.9	112	514
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0.0002	0	0	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.0271	0.835	5.75	30.5	147
14.0	$\bar{N}_f$ .....	0.00830	0.618 *	10.2	115 *	1070
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.0426	1.34	14.9	126	1070
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0	0	0	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.0033 *	0.281 *	3.8 *	27.5 *	280 *
18.0	$\bar{N}_f$ .....	0.00105	0.121 *	3.10	49.2 *	748
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	0.00448	0.31	5.4	72.4	1080
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0	0	0	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	0.00052	0.071	1.40	13.7	229
24.0	$\bar{N}_f$ .....	$4.66 \cdot 10^{-5}$	0.00760*	0.358	9.24 *	234
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.026	0.86	19.1	490
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0	0	0	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	$2.3 \cdot 10^{-5}$ *	0.0055 *	0.21 *	3.0 *	83 *
29.0	$\bar{N}_f$ .....	$3.5 \cdot 10^{-6}$ *	0.00056*	0.047 *	2.0 *	69 *
	$\bar{N}_s$ (sec. el.) .....	$5 \cdot 10^{-6}$	0.0022	0.15	6.0	190
	$\bar{N}_s$ (prim. phot.) ..	0	0	0	0	0
	$\bar{N}_s$ (sec. phot. ind.)	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.0008	0.034	0.73	26

\* Interpolated.

TABLE 2. Photon-initiated showers.  $\bar{N}_s$  (sec. phot. dep.), that part of the number of "slow" electrons (positive **and** negative), arising from the secondary photons, which is dependent of the material, as Functions of  $l$  and  $y_c = \log \frac{k_0}{E_c}$  for **Pb**, **Fe** and **Al**.

$l \backslash y_c$		2	4	6	8	10	
0.2	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<b>Al</b>	0.0020	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
		<b>Fe</b>	0.0013	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016
		<b>Pb</b>	0.00045	0.00054	0.00054	0.00054	0.00054

TABLE 2 (continued).

$l \backslash y_c$		2	4	6	8	10	
0.4	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.012	0.015	0.015	0.015	0.015
		<i>Fe</i>	0.0077	0.0099	0.010	0.010	0.010
		<i>Pb</i>	0.0028	0.0032	0.0034	0.0036	0.0036
0.6	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.032	0.041	0.045	0.046	0.047
		<i>Fe</i>	0.021	0.028	0.030	0.031	0.031
		<i>Pb</i>	0.0079	0.0093	0.010	0.011	0.011
0.8	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.063	0.079	0.089	0.093	0.094
		<i>Fe</i>	0.042	0.053	0.059	0.062	0.063
		<i>Pb</i>	0.016	0.019	0.021	0.023	0.024
1.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.11	0.14	0.16	0.17	0.18
		<i>Fe</i>	0.073	0.093	0.11	0.11	0.12
		<i>Pb</i>	0.026	0.034	0.038	0.042	0.045
2.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.40	0.65	0.94	1.2	1.6
		<i>Fe</i>	0.27	0.43	0.63	0.82	1.1
		<i>Pb</i>	0.096	0.16	0.22	0.30	0.39
3.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.66	1.4	2.7	4.3	6.7
		<i>Fe</i>	0.44	0.93	1.8	2.9	4.5
		<i>Pb</i>	0.15	0.35	0.63	1.1	1.7
5.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.66	3.0	8.9	21	43
		<i>Fe</i>	0.44	2.0	5.9	14	29
		<i>Pb</i>	0.17	0.81	2.4	5.5	11
10.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.16	3.1	23	98	380
		<i>Fe</i>	0.11	2.1	15	65	250
		<i>Pb</i>	0.040	0.83	5.6	25	110
14.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	0.031	1.3	16	110	560
		<i>Fe</i>	0.021	0.84	11	70	380
		<i>Pb</i>	0.0076	0.32	3.9	26	150
18.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.33	5.8	51	360
		<i>Fe</i>	$3.3 \cdot 10^{-3}$	0.22	3.9	34	240
		<i>Pb</i>	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.088	1.6	14	96
24.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.032	0.91	13	140
		<i>Fe</i>	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.021	0.61	8.4	94
		<i>Pb</i>	$6.6 \cdot 10^{-5}$	0.0085	0.24	3.2	36
29.0	$\bar{N}_s$ (sec. phot. dep.)	<i>Al</i>	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	0.16	2.9	40
		<i>Fe</i>	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.10	1.9	27
		<i>Pb</i>	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$9.9 \cdot 10^{-4}$	0.042	0.76	12

TABLE 3. *Photon-initiated showers. The total average numbers*  
 $= \log \frac{k_0}{E_c}$  *for Pb, Fe and Al. For*  $y_c \leq 0$

$l$	$y_c$		- 3	- 2	- 1
0.2	$\bar{N}$ .....	Al	$2.49 \cdot 10^{-3}$	$2.47 \cdot 10^{-2}$	0.0869
		Fe	$4 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$	0.0549
		Pb	0	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.0183
0.4	$\bar{N}$ .....	Al	$2.21 \cdot 10^{-3}$	$2.19 \cdot 10^{-2}$	0.124
		Fe	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$9.51 \cdot 10^{-3}$	0.0780
		Pb	0	$9 \cdot 10^{-4}$	0.0260
0.6	$\bar{N}$ .....	Al	$1.97 \cdot 10^{-3}$	$1.95 \cdot 10^{-2}$	0.117
		Fe	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$8.44 \cdot 10^{-3}$	0.0744
		Pb	0	$8 \cdot 10^{-4}$	0.0247
0.8	$\bar{N}$ .....	Al	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-2}$	0.104
		Fe	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$7.49 \cdot 10^{-3}$	0.0657
		Pb	0	$7 \cdot 10^{-4}$	0.0219
1.0	$\bar{N}$ .....	Al	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-2}$	0.0926
		Fe	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$6.44 \cdot 10^{-3}$	0.0585
		Pb	0	$6 \cdot 10^{-4}$	0.0195
2.0	$\bar{N}$ .....	Al	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$8.40 \cdot 10^{-3}$	0.0508
		Fe	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$3.65 \cdot 10^{-3}$	0.0321
		Pb	0	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.0107
3.0	$\bar{N}$ .....	Al	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$4.69 \cdot 10^{-3}$	0.0278
		Fe	0	$2.04 \cdot 10^{-3}$	0.0176
		Pb	0	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.00586
5.0	$\bar{N}$ .....	Al	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$8.41 \cdot 10^{-3}$
		Fe	0	$6 \cdot 10^{-4}$	$5.31 \cdot 10^{-3}$
		Pb	0	0	$1.77 \cdot 10^{-3}$
10.0	$\bar{N}$ .....	Al	0	0	$4.1 \cdot 10^{-4}$
		Fe	0	0	$2.6 \cdot 10^{-4}$
		Pb	0	0	0
14.0	$\bar{N}$ .....	Al	0	0	0
		Fe	0	0	0
		Pb	0	0	0
18.0	$\bar{N}$ .....	Al	0	0	0
		Fe	0	0	0
		Pb	0	0	0

of electrons (positive **and** negative) as functions of  $l$  and  $y_c =$   
 equal to  $\bar{N}_s$  (prim. phot. dep.).

0	2	4	6	8	10
0.140	0.220	0.239	0.245	0.249	0.250
0.112	0.219	0.239	0.245	0.248	0.250
0.0594	0.218	0.238	0.244	0.247	0.249
0.243	0.400	0.456	0.483	0.502	0.522
0.195	0.396	0.451	0.478	0.497	0.517
0.103	0.391	0.445	0.471	0.491	0.510
0.314	0.580	0.701	0.781	0.847	0.912
0.251	0.569	0.688	0.766	0.832	0.897
0.133	0.556	0.669	0.746	0.812	0.877
0.356	0.757	0.985	1.14	1.30	1.46
0.285	0.736	0.959	1.11	1.27	1.43
0.151	0.710	0.925	1.07	1.23	1.39
0.373	0.942	1.30	1.61	1.91	2.24
0.298	0.905	1.25	1.55	1.85	2.18
0.186	0.858	1.19	1.48	1.78	2.10
0.237	1.81	3.49	5.79	8.6	12.2
0.190	1.68	3.27	5.48	8.21	11.7
0.158	1.51	3.00	5.07	7.69	11.0
0.130	2.52	6.35	13.6	25.0	43.1
0.104	2.30	5.88	12.7	23.6	40.9
0.0552	2.01	5.30	11.5	21.8	38.1
0.0392	2.20	11.8	40.1	104	242
0.0313	1.98	10.8	37.1	97	228
0.0166	1.71	9.65	33.6	88.3	210
$1.95 \cdot 10^{-3}$	0.412	9.2	76	387	1880
$1.56 \cdot 10^{-3}$	0.362	8.2	68	345	1750
$8.3 \cdot 10^{-4}$	0.292	6.93	58.1	305	1610
$1.8 \cdot 10^{-4}$	0.085	3.54	45	379	2980
$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.075	3.08	40	339	2800
0	0.0618	2.56	32.8	285	2570
0	0.0111	0.83	15.7	186	2420
0	0.0094	0.72	13.8	169	2300
0	0.0073	0.59	11.5	149	2150

TABLE 3

$l \backslash y_c$		- 3	- 2	- 1	
24.0	$\bar{N}$ .....	$\left. \begin{array}{l} Al \\ Fe \\ Pb \end{array} \right\}$	0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
29.0	$\bar{N}$ .....	$\left. \begin{array}{l} Al \\ Fe \\ Pb \end{array} \right\}$	0	0	0
			0	0	0
			0	0	0

TABLE 4. Photon-initiated showers. The energy spectrum  $k_0 p(l, E)$  for the secondary electrons (positive or negative) as a function of  $l$  and

$$y = \log \frac{k_0}{E}.$$

$l \backslash y$	2	4	6	8	10
0.2	0.158	0.153	0.552	2.34	11.8
0.4	0.298	0.537	2.44	14.1	86.8
0.6	0.449	1.36	7.34	46.6	315
0.8	0.628	2.71	15.2	102	920
1.0	0.850	4.48	28.4	201	2030
2.0	2.30	21.6	207	1990	$1.92 \cdot 10^4$
3.0	3.56	48.7	624	7410	$8.82 \cdot 10^4$
5.0	2.89	108	2410	$4.14 \cdot 10^4$	$6.84 \cdot 10^5$
10.0	0.500	81.3	4700	$1.84 \cdot 10^5$	$7.11 \cdot 10^6$
14.0	0.0891	29.0	2580	$1.82 \cdot 10^5$	$1.26 \cdot 10^7$
18.0	0.0124	6.18	893	$9.44 \cdot 10^4$	$1.13 \cdot 10^7$
24.0	$5.83 \cdot 10^{-4}$	0.459	132	$2.29 \cdot 10^4$	$4.67 \cdot 10^6$
29.0	$4.41 \cdot 10^{-5}$	0.0404	22.8	$6.82 \cdot 10^3$	$1.78 \cdot 10^6$

TABLE 5. Photon-initiated showers. The energy spectrum  $h(l, k)$  for the secondary photons as a function of  $l$  and  $y_k = \log \frac{k_0}{k}$ .

$l \backslash y_k$	2	4	6	8	10
0.2	0.0136	0.016	0.016	0.016	0.016
0.4	0.0483	0.0556	0.0588	0.0596	0.0607
0.6	0.0979	0.120	0.130	0.137	0.140

(continued).

	0	2	4	6	8	10
0		$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.071	2.34	44	947
0		$5.1 \cdot 10^{-4}$	0.060	2.04	39.7	901
0		$3.9 \cdot 10^{-4}$	0.048	1.67	34.5	843
0		$3.2 \cdot 10^{-5}$	0.0074	0.39	11.6	325
0		$2.5 \cdot 10^{-5}$	0.0062	0.33	10.6	312
0		$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.0046	0.27	9.5	297

TABLE 5 (continued).

$l \backslash y_k$	2	4	6	8	10
0.8	0.158	0.193	0.225	0.240	0.262
1.0	0.224	0.299	0.350	0.389	0.450
2.0	0.535	0.923	1.40	2.00	3.06
3.0	0.768	2.09	4.23	6.92	11.6
5.0	0.776	4.32	13.4	31.6	83.1
10.0	0.170	3.85	28.2	132	728
14.0	0.0337	1.59	17.5	132	1210
18.0	$5.46 \cdot 10^{-3}$	0.385	6.44	66.8	1090
24.0	$2.99 \cdot 10^{-4}$	0.0363	0.966	14.1	438
29.0	$2.49 \cdot 10^{-5}$	$4.68 \cdot 10^{-3}$	0.156	3.39	150

TABLE 6. Photon-initiated showers. The average number  $H_{sec}(l, y_c)$  of secondary photons with energy above  $E_c$  as a function of  $l$  and  $y_c = \log \frac{k_0}{E_c}$ . The probability of finding the primary photon in the depth  $l$  is simply given by  $e^{-\alpha l}$ , which is given in the last column.

$l \backslash y_c$	2	4	6	8	10	$e^{-\alpha l}$
1	0.25	0.78	1.4	2.2	3.0	0.55
5	0.64	4.7	21	61	170	0.050
10	0.12	2.7	28	150	840	$2.5 \cdot 10^{-3}$
14	0.025	0.92	14	120	1040	0
18	$3 \cdot 10^{-3}$	0.22	4.1	56	690	0
24	$3 \cdot 10^{-4}$	0.019	0.50	9.3	310	0
29	$3 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	0.10	2.3	70	0

TABLE 7. *Electron-initiated showers. The energy spectrum  $h(l, k)$  for the secondary photons as a function of  $l$  and  $y_k = \log \frac{E_0}{k}$ .*

$l \backslash y_k$	2	4	6	8	10	15
0.2	0.129	0.130	0.133	0.136	0.138	0.141
0.4	0.244	0.251	0.265	0.275	0.293	0.320
0.6	0.352	0.389	0.428	0.468	0.504	0.607
0.8	0.453	0.543	0.622	0.684	0.795	1.05
1.0	0.550	0.724	0.867	1.02	1.22	1.75
2.0	0.933	1.91	3.47	5.19	7.41	16.2
3.0	1.02	3.16	7.94	14.8	25.1	79.4
5.0	0.850	5.89	18.6	50.1	113	646
10.0	0.128	2.95	29.4	191	895	$1.79 \cdot 10^4$
14.0	0.0183	0.589	14.2	146	1250	$7.09 \cdot 10^4$
18.0	$2.44 \cdot 10^{-3}$	0.112	4.67	72.4	971	$1.39 \cdot 10^5$
24.0	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$8.51 \cdot 10^{-3}$	0.603	17.0	333	$1.55 \cdot 10^5$
29.0	$8.5 \cdot 10^{-6}$	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-2}$	3.3	96	$9.1 \cdot 10^4$

TABLE 8. *Electron-initiated showers. The average number  $H(l, y_c)$  of secondary photons with energy above  $E_c$  as a function of  $l$  and  $y_c = \log \frac{E_0}{E_c}$ .*

$l \backslash y_c$	2	4	6	8	10	15
1	0.83	2.0	3.7	5.5	7.8	15
5	0.50	5.2	26	91	250	1900
10	0.06	2.0	25	200	1200	$2.8 \cdot 10^4$
14	0.01	0.43	8.7	110	1200	$9.9 \cdot 10^4$
18	$1 \cdot 10^{-3}$	0.079	2.6	47	750	$1.7 \cdot 10^5$
24	$5 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	0.31	9.1	220	$1.5 \cdot 10^5$
29	$4 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	2.0	66	$6.8 \cdot 10^4$

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 12.

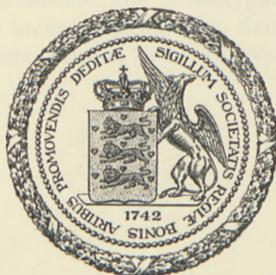
---

ANALYTISCHE ARITHMETIK  
DER POSITIVEN QUADRATISCHEN  
FORMEN

VON

E. HECKE

HAMBURG



KØBENHAVN

EJNAR MUNKSGAARD

1940

Det Kgl. Danske Videnskabs Selskab  
Mathematisk-fysiske Meddelelser, XVII, 12

ANALYTISCHE ARITHMETIK  
DER POSITIVEN QUADRATISCHEN

FORMEN  
E. HECKE  
HAMBURG



KØBENHAVN  
Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
§ 1. Methoden und Resultate der Theorie. Arithmetische Bedeutung der Operatoren $T_n$ . Bezeichnungen .....	5
§ 2. Das Verhalten der Modulfunktionen höherer Stufe bei den Substitutionen der Modulgruppe. Typus, invariante und irreduzible Scharen. Anzahlbestimmungen. Koeffizienten der Eisenstein-Reihen. Satz 1—16 .....	22
§ 3. Die Modulfunktionen bei Transformationen höherer Ordnung. Die Operatoren $T_n$ . Abgeschlossene Scharen. Reduzierte Reihen. Kanonische Euler-Produkte. Eingliedrige kanonische Produkte. Satz 17—27 .....	44
§ 4. Ganzzahlige quadratische Formen. Stufe, Charakter und Typus. Aufstellung von Formen mit gegebener Diskriminante. Satz 28—31 .....	59
§ 5. Kugelfunktionen von $f$ Variablen. Satz 32—33 .....	65
§ 6. Die allgemeinen Thetareihen mit Grössencharakteren als Modulfunktionen von reellem Typus. Satz 34—43 .....	70
§ 7. Quadratische Formen mit Diskriminante 1. Satz 44—47 .....	83
§ 8. Formen von Primzahlstufe mit quadratischer Diskriminante. Satz 48—52 .....	89
§ 9. Formen mit 4 Variablen vom Haupttypus (Quaternionen). Satz 53 .....	98
§ 10. Formen von Primzahlstufe und Nebentypus, Charakteristische Eigenschaften der binären Thetareihen. Satz 54—61 .....	105
§ 11. Numerische Beispiele. Beispiel 1—14. Ein Vollständigkeitsatz ..	114



## § 1. Methoden und Resultate der Theorie.

In der Theorie der elliptischen Modulfunktionen ist die von mir aufgestellte Theorie der Euler-Produkte nun soweit durchgebildet, dass sie bei der Untersuchung der quadratischen Formen verwendet werden kann; das ist mir von vornherein als ein besonders wichtiges Ziel erschienen.

Der Zusammenhang zwischen Modulfunktionen und positiven ganzzahligen quadratischen Formen von  $f$  Variablen

$$Q = Q(x_1, x_2, \dots, x_f) = Ax_1^2 + Bx_1x_2 + \dots \quad (A, B, \dots \text{ ganz})$$

wird bekanntlich durch die Tatsache gegeben, dass die  $f$ -fache über alle ganzen  $n_1, \dots, n_f$  zu erstreckende Summe

$$(1) \quad \mathfrak{S}(\tau, Q) = \sum_{(n)} e^{2\pi i \tau Q(n_1, \dots, n_f)} = \sum_{n=0}^{\infty} a(n, Q) e^{2\pi i n \tau}$$

in der Variablen  $\tau$  eine ganze Modulform von der Dimension  $-\frac{f}{2}$  ist, die bei einer Kongruenz-Untergruppe einer gewissen »Stufe«  $N$  invariant ist.  $a(n, Q)$  bedeutet dabei die Anzahl der ganzzahligen Lösungen  $(x_1, \dots, x_f)$  von

$$n = Q(x_1, x_2, \dots, x_f),$$

d. h. die Darstellungszahl von  $n$  durch  $Q$ . Hier ist nun gleich zu bemerken, dass, wenn die Dimension  $-\frac{f}{2}$  keine

ganze Zahl ist, die Begriffe Invarianz und Stufe einer besonderen Untersuchung und Erklärung bedürfen, die erst in den letzten Jahren durch die Arbeiten von H. PETERSSON gegeben worden ist. Die später einzuführenden Operatoren  $T_n$  haben bei Modulformen gebrochener Dimension aber nicht die einfachen Eigenschaften wie bei ganzzahliger Dimension. Deshalb müssen wir uns im Folgenden durchweg auf den Fall beschränken, dass die quadratische Form **Q von grader Variabelnzahl**  $f = 2k$  ist. Es gibt alsdann zu  $Q$  eine gewisse natürliche Zahl  $N$ , sodass für jede Modulsubstitution  $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$  mit  $c \equiv 0 \pmod{N}$  gilt

$$(2) \quad \frac{\mathfrak{S}\left(\frac{a\tau+b}{c\tau+d}, Q\right)}{(c\tau+d)^k} = \varepsilon(d) \cdot \mathfrak{S}(\tau, Q).$$

Hier bedeutet  $\varepsilon(d)$  eine durch  $Q$  bestimmte arithmetische Funktion von  $d$ , (erklärt für jede zu  $N$  teilerfremde ganze Zahl  $d$ ), welche ein quadratischer Restcharakter von  $d \pmod{N}$  ist.  $\varepsilon(d)$  heisse der Charakter von  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  und auch der **Charakter der quadratischen Form  $Q$** . Die Zahl  $N$ , die **Stufe** von  $\mathfrak{S}$  und von  $Q$ , ist, abgesehen vom Faktor 2, der Quotient aus der Determinante der Form  $2Q$  und dem grössten gemeinsamen Teiler der Unterdeterminanten  $(2k-1)$ -ten Grades der zu  $2Q$  gehörigen Matrix. Die genaue Bestimmung der Stufe und des Verhaltens von  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  bei beliebigen Modulsubstitutionen ist vor kurzem von B. SCHOENEBERG geleistet worden. Die drei Angaben: »Dimension, Stufe, Charakter«, nach denen in der vorliegenden Theorie die quadratischen Formen klassifiziert werden müssen, mögen als der **Typus** der Form  $Q$  oder der Modulform  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  bezeichnet werden.

In der Funktionentheorie wird nun gezeigt, dass nur endlich viele linear unabhängige Modulformen zu gegebenem Typus existieren, (die genaue Anzahl wird später bestimmt), und ihre Gesamtheit hängt überdies vermöge gewisser Operatoren  $T_n$  in sich zusammen. Hieraus ergeben sich Beziehungen zwischen den Thetareihen verschiedener quadratischer Formen desselben Typus, welche darauf hinauskommen, dass die Darstellungszahlen  $a(n, Q)$  der verschiedenen  $Q$  mit einander zusammenhängen und sich elementar aus den *Darstellungszahlen der Primfaktoren von  $n$*  berechnen lassen. Somit resultieren schliesslich rein arithmetische Sätze über quadratische Formen, welche auf noch unbekannte algebraisch arithmetische Zusammenhänge innerhalb der Formentheorie hinweisen. Ihr endgültige Formulierung und Klärung muss zweifellos von der Arithmetik durch neue arithmetische Begriffsbildungen geleistet werden, wie sie bisher erst bei binären und manchen quaternären Formen aufgestellt worden sind.

Die Zurückführung der  $a(n, Q)$  auf die mit  $n = \text{Primzahl}$  findet einen einfachen und vollständigen Ausdruck in einer bisher unbekanntem Eigenschaft der zu einer quadratischen Form  $Q$  gehörigen Dirichlet-Reihe. Gewisse in ihrer Gesamtheit eindeutig bestimmte lineare Kombinationen dieser Reihen

$$\varphi(s, Q) = \sum_{n=1}^{\infty} a(n, Q) \cdot n^{-s}$$

und gewisser Teilreihen derselben besitzen nämlich eine Eulersche Produktentwicklung von derselben Art wie die Zetafunktionen imaginärquadratischer Körper — nicht dagegen wie die Riemannsche Zetafunktion. Die Aufstellung dieser Euler-Produkte geschieht durch die funktionen-

theoretisch definierten Operatoren  $T_n$ . Deren arithmetische Bedeutung ist bei den binären quadratischen Formen erkennbar, weil hier die arithmetische Theorie bereits genügend ausgebildet ist, und mag hier auseinandergesetzt werden.

Sei  $Q(x_1, x_2) = Ax_1^2 + Bx_1x_2 + Cx_2^2$  eine positive binäre Form mit ganzem  $A, B, C$ , wobei der Einfachheit halber noch die Diskriminante  $\Delta = B^2 - 4AC$  kleiner als  $-4$  und gleich der Diskriminante des quadratischen Körpers  $K(\sqrt{\Delta})$  vorausgesetzt sei. Die Reihe  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  hat dann die Stufe  $|\Delta|$ , die Dimension  $-1$  und den Character  $\varepsilon(n) =$  quadratisches Restsymbol  $\left(\frac{\Delta}{n}\right)$ , wenn  $n > 0$ . Der Einteilung der Formen  $Q$  mit Diskriminante  $\Delta$  in Klassen äquivalenter entspricht bekanntlich die Einteilung der Ideale des Körpers  $K(\sqrt{\Delta})$  in Klassen derart, dass die Dirichlet-Reihe

$$(3) \quad \varphi(s, Q) = \sum_{(n_1, n_2)} Q(n_1, n_2)^{-s} = \sum_{n=1}^{\infty} a(n, Q) n^{-s}$$

auch in der Gestalt geschrieben werden kann

$$\frac{1}{2} \varphi(s, Q) = \sum_{\mathfrak{a} \subset \mathfrak{K}} N(\mathfrak{a})^{-s} = \zeta(s, \mathfrak{K}).$$

Hier durchläuft  $\mathfrak{a}$  alle ganzen Ideale  $\neq 0$  aus einer durch  $Q$  umkehrbar-eindeutig bestimmten Idealklasse  $\mathfrak{K}$  des Körpers,  $N(\mathfrak{a})$  bedeutet die Norm von  $\mathfrak{a}$ . In der Arithmetik wird bewiesen, dass die Klassen  $\mathfrak{K}$  eine endliche Abelsche Gruppe bilden, und wegen des Fundamentalsatzes der Idealtheorie sind die mit den Gruppencharakteren  $\chi(\mathfrak{K})$  gebildeten Summen über die  $h$  Klassen  $\mathfrak{K}_i$  sämtlich Eulerprodukte, nämlich

$$\begin{aligned} \zeta(s, \chi) &= \sum_{i=1}^h \chi(\mathfrak{K}_i) \cdot \zeta(s, \mathfrak{K}_i) = \prod_{\mathfrak{p}} (1 - \chi(\mathfrak{p}) \cdot N(\mathfrak{p})^{-s})^{-1} \\ &= \prod_{\mathfrak{p}} (1 - c(\mathfrak{p}, \chi) p^{-s} + \varepsilon(\mathfrak{p}) p^{-2s})^{-1}. \end{aligned}$$

$\mathfrak{p}$  durchläuft die Primideale des Körpers,  $p$  die rationalen Primzahlen.

Um die Euler-Produkte zu erhalten, ist es also nötig, neben der einen Reihe  $\varphi(s, Q)$  noch die Reihen aller verschiedenen Formenklassen derselben Diskriminante  $\Delta$  heranzuziehen. Diese Reihen kann man nun aber auch aus einer einzigen beliebigen unter ihnen durch folgenden Prozess herleiten, der nachher zur Definition der Operatoren  $T_p$  führt: Es sei zunächst  $p$  eine positive rationale Primzahl mit  $\varepsilon(p) = +1$ , sie zerfällt also im Körper in zwei verschiedene Primideale  $\mathfrak{p}, \mathfrak{p}'$ .

$$p = \mathfrak{p} \cdot \mathfrak{p}'.$$

Nun bilde man diejenige Teilreihe aus der Reihe  $\zeta(s, \mathfrak{K})$ , welche durch die Zusatzbedingung

$$(4) \quad N(\mathfrak{a}) \equiv 0 \pmod{p}, \quad \mathfrak{a} \subset \mathfrak{K}$$

entsteht. Auf Grund der elementaren Idealtheorie gilt nun offenbar: Wenn  $\mathfrak{a}$  alle ganzen Ideale  $\neq 0$  aus der Klasse  $\mathfrak{K}$  mit den jeweils angegebenen Nebenbedingungen durchläuft, so ist

$$\sum_{N(\mathfrak{a}) \equiv 0 \pmod{p}} = \sum_{\mathfrak{a} \equiv 0 \pmod{\mathfrak{p}}} + \sum_{\mathfrak{a} \equiv 0 \pmod{\mathfrak{p}'}} - \sum_{\mathfrak{a} \equiv 0 \pmod{\mathfrak{p} \cdot \mathfrak{p}'}}$$

also speziell in verständlicher Abkürzung

$$\sum_{N(\mathfrak{a}) \equiv 0 \pmod{p}} N(\mathfrak{a})^{-s} = p^{-s} \cdot \zeta(s, \mathfrak{K}\mathfrak{p}') + p^{-s} \cdot \zeta(s, \mathfrak{K}\mathfrak{p}) - p^{-2s} \cdot \zeta(s, \mathfrak{K})$$

$$(5) \quad p^{-s} \cdot \zeta(s, \mathfrak{R}) + p^s \sum_{\substack{N(\mathfrak{a})^{-s} \\ N(\mathfrak{a})=0(p), \mathfrak{a} \subset \mathfrak{R}}} = \zeta(s, \mathfrak{R}p') + \zeta(s, \mathfrak{R}p).$$

Ist andererseits  $\varepsilon(p) = -1$ , so folgt ebenso elementar:

$$(5a) \quad -p^{-s} \zeta(s, \mathfrak{R}) + p^s \sum_{\substack{N(\mathfrak{a})^{-s} \\ N(\mathfrak{a})=0(p), \mathfrak{a} \subset \mathfrak{R}}} = 0, \text{ wenn } \varepsilon(p) = -1.$$

Bei festem  $\mathfrak{R}$  kann man also offenbar so durch passende Wahl von  $p$  und lineare Kombination alle  $h$  Reihen  $\zeta(s, \mathfrak{R}_i)$  erhalten. Überträgt man jetzt diesen Übergang von  $\zeta(s, \mathfrak{R})$  zu den linken Seiten von (5) von den Dirichlet-Reihen auf die Potenzreihen  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$ , so gelangt man zur Einführung der Operatoren  $T_p$  für jede Primzahl  $p$ , erklärt durch

$$(6) \quad \mathfrak{S} | T_p = \varepsilon(p) \cdot \mathfrak{S}(p\tau) + \frac{1}{p} \sum_{l=0}^{p-1} \mathfrak{S}\left(\frac{\tau+l}{p}\right).$$

Das soll auch für die Primfaktoren  $p$  der Stufe  $-\Delta$  gelten, wo dann  $\varepsilon(p) = 0$  ist. Alsdann ist wegen (5) für  $\varepsilon(p) = +1$

$$(7) \quad \mathfrak{S}(\tau, Q) | T_p = \mathfrak{S}(\tau, Q_1) + \mathfrak{S}(\tau, Q_2)$$

wo  $Q_1, Q_2$  gewisse Formen aus je einer durch  $Q$  und  $p$  völlig bestimmten Klasse bedeuten. Und Ähnliches gilt für die  $p$  mit  $\varepsilon(p) = -1$  oder  $0$ . Es ist also offenbar möglich, aus der einen Modulform  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  von der Dimension  $-1$ , der Stufe  $|\Delta|$  und dem Charakter  $\varepsilon(n)$  mittels der Operatoren  $T_p$  und linearer Kombination alle anderen Reihen zur selben Diskriminante zu erhalten, und von deren Dirichlet-Reihen ist dann auf Grund arithmetischer Sätze bekannt, dass sie sich zu der erforderlichen Zahl von Euler-Produkten zusammenfassen lassen. Die Anzahl der

linear unabhängigen Euler-Produkte ist ebenso gross wie die Anzahl der unabhängigen Reihen  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$ .

Nun zeigt sich, dass die Operatoren  $T_p$ , definiert durch (6), unabhängig von ihrer arithmetischen Entstehung, einen Sinn haben für jede Modulform des betreffenden Typus, (für die Dimension  $-k$  ist dabei in (6) neben  $\varepsilon(p)$  noch der Faktor  $p^{k-1}$  anzubringen), überdies aber lassen die Operatoren  $T_p$  auch den Typus der Modulform unändert, sodass sie hintereinander ausführbar, also komponierbar sind. Die Schar aller Modulformen mit festem Typus geht also bei Anwendung aller  $T_p$  in sich über. Und weiter ergibt sich die entscheidende Tatsache, dass alle  $T_p$  auf Grund ihrer Definition mit einander vertauschbar sind und dass aus diesem Umstand bereits die Existenz von Euler-Produkten in jeder »abgeschlossenen« Schar folgt. Dabei soll eine lineare Schar von Modulformen — und auch deren Dirichlet-Reihen — **abgeschlossen** genannt werden, wenn sie bei allen Operatoren  $T_p$  als Ganzes in sich übergeht. Die Euler-Produkte selbst sind die — bis auf die Reihenfolge eindeutig bestimmten — Individuen der Schar, deren Potenzreihen bei allen  $T_p$  sich nur um einen konstanten Faktor ändern, und daher als »**Eigenfunktionen**« der  $T_p$  zu bezeichnen sind. Die kleinste abgeschlossene Schar, die eine gegebene Modulform  $F$  eines gewissen Typus enthält, wird offenbar erzeugt durch die Menge aller Funktionen, die aus  $F$  durch Anwendung aller Operatoren  $T_p$ , beliebig oft hintereinander ausgeführt, entsteht. In dieser unendlichen Menge gibt es nur endlich viele linear unabhängige, da alle diese Funktionen vom selben Typus sind. Die nähere Untersuchung führt zu einem finiten Verfahren, um aus  $F$  die Erzeugenden dieser abgeschlossenen Schar zu konstruieren. (Satz 42). Auf diese Art sind mehrere

der nachher angeführten numerischen Beispiele berechnet worden. Diese kleinste abgeschlossene Schar zu einem  $F$  ist offenbar eindeutig bestimmt, und ist Bestandteil jeder abgeschlossenen Schar, die  $F$  enthält.

Wendet man nun diese allgemeinen Aussagen auf die speziellen Modulformen  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  an, die durch quadratische Formen  $Q$  von  $2k$  Variablen erzeugt werden, so gilt also der Satz, dass aus jeder solchen Reihe durch mehrfache Anwendung der Operatoren  $T_p$ , d. h. durch zusätzliche Kongruenzbedingungen für die Summation in der Ausgangsreihe, wie (4), endlich viele weitere Reihen abgeleitet werden können, die zusammen mit der ersten ein abgeschlossenes System bilden und damit auf Euler-Produkte zurückführbar sind.

Bei der genauen Formulierung des hier vorliegenden Sachverhaltes muss noch eine Modifikation der Aussage eintreten, welche die Primteiler der Diskriminante betrifft. Schon bei den binären quadratischen Formen nämlich, deren Diskriminante nicht Körper-Diskriminante ist, und die bekanntlich gewissen Ring-Idealen zugeordnet sind, betrachtet man üblicherweise nur die Darstellung von solchen Zahlen  $n$  durch diese Formen, welche zum Führer des Ringes prim sind. Die Anzahlen  $a(n, Q)$  und die Anzahl der Darstellungen von  $n$  als Norm von regulären Ringidealen einer bestimmten Ringklasse stimmen dann wieder überein; auch wird Äquivalenz von Ringidealen nur definiert für reguläre Ringideale. Ist  $n$  aber nicht teilerfremd zum Führer des Ringes, so lässt sich die Bestimmung von  $a(n, Q)$  arithmetisch zurückführen auf die Bestimmung gewisser  $a(n^*, Q^*)$ , wo  $n^*$  prim zum Führer des zu  $Q^*$  gehörigen Ringes ist. Die Endformel für das Euler-Produkt der vollständigen Reihe  $\sum_i f(\tau, Q_i)$ , wo über alle Formen-

klassen  $Q_i$  gegebener Diskriminante zu summieren ist, ist meines Wissens bei binären Formen für allgemeine Zahlringe noch nirgends gegeben und lässt sich wahrscheinlich übersichtlich erst mit den Matrizen  $\lambda(n)$  meiner Theorie formulieren. Es hat sich aber für alle Anwendungen als ausreichend gezeigt, nur das spezielle Darstellungsproblem,  $n$  prim zum Führer, zu untersuchen und sich mit der grundsätzlichen Zurückführung des allgemeinen auf dieses spezielle zu begnügen. Eine ähnliche Schwierigkeit tritt nun naturgemäss auch bei den allgemeinen quadratischen Formen unserer Theorie auf, und es ist wichtig, dass es in einfacher Weise möglich ist, den Begriff »reguläres Ringideal« unter Beibehaltung der übrigen charakteristischen Eigenschaften der zugehörigen Reihen zu übertragen. Man bilde nämlich die folgende Reihe, die als die »**reduzierte Reihe zu der Form  $Q$** « bezeichnet sei:

$$\hat{\mathfrak{S}}(\tau, Q) = \sum_{(n, N) = 1} a(n, Q) e^{2\pi i \frac{n\tau}{N}}; \quad \hat{\mathfrak{f}}(s, Q) = \sum_{(n, N) = 1} a(n, Q) n^{-s}.$$

Es ist also dabei nur über diejenigen  $n$  zu summieren, die zur Stufe  $N$  der ursprünglichen Reihe, oder, was dasselbe ist, zur Determinante der Form  $2Q$  teilerfremd sind. Der Nenner  $N$  im Exponenten ist dabei zweckmässig einzuführen, weil bei dieser Schreibweise  $\hat{\mathfrak{S}}(\tau, Q)$  wieder eine Modulform derselben Stufe  $N$  ist. Für diese reduzierten Reihen gilt dann eine analoge Theorie wie oben; in der Definition (7) des Operators  $T_p$  ist innerhalb der Summe  $l$  durch  $lN$  zu ersetzen, man braucht jetzt aber nur die  $T_p$  heranzuziehen, deren  $p$  zur Stufe prim ist, und in den Euler-Produkten fallen natürlich auch alle Primfaktoren der Stufe weg. Die Darstellung der Determinantenteiler durch

die Formen  $Q$  kann und muss als ein besonderes Problem abgespalten werden, da im allgemeinen bei Berücksichtigung auch dieser Primfaktoren die Euler-Produkte erst nach Adjunktion eines gewissen Matrizenringes aufgestellt werden können.

Für die reduzierten Dirichlet-Reihen  $\tilde{\varphi}(s, Q)$  gilt der Hauptsatz meiner Theorie (§ 6, Satz 39), dass jede reduzierte Reihe eindeutig durch gewisse endlich viele, allein von dem Typus der Form  $Q$  abhängige »kanonische« Euler-Produkte  $\varphi_p(s)$  als lineare Kombination darstellbar ist:

$$\tilde{\varphi}(s, Q) = \sum_p c_p \tilde{\varphi}_p(s).$$

Als **kanonisch** bezeichne ich Euler-Produkte von der sehr speziellen Bauart

$$\varphi(s) = \prod_p (1 - \lambda_p p^{-s} + \varepsilon(p) p^{k-1-2s})^{-1}.$$

Hier ist  $\varepsilon(p)$  der in dem Typus der Form  $Q$  vorkommende Restcharakter mod  $N$ .

Eine entsprechende Aussage gilt nun auch manchmal für die vollständige Reihe  $\varphi(s, Q)$ , nämlich, in Analogie mit dem Fall binärer Formen, wenn der quadratische Restcharakter  $\varepsilon(n)$  in (2), der für positive  $n$  mit Hilfe der Diskriminante  $\Delta$  von  $Q$  als

$$\varepsilon(n) = \left(\frac{\Delta}{n}\right)$$

darstellbar ist, ein eigentlicher Charakter mod  $N$  ist. Diese Voraussetzung ist jedenfalls dann erfüllt, wenn  $\Delta$  und damit auch  $N$  quadratfreie Zahlen sind. (§ 6, Satz 40).

Im allgemeinen Fall kann die Zurückführung auf kanonische Euler-Produkte erst nach Adjunktion eines gewissen

kommutativen Matrizen-Ringes bewerkstelligt werden. Im Zusammenhang damit lassen sich, wenn die Diskriminante ein Quadrat ist, die Anzahlen  $a(m, Q)$  mit  $(m, N) > 1$  auf die Anzahlen  $a(n, Q)$  mit  $(n, N) = 1$  zurückführen. Dabei ergeben sich für eine Primzahlstufe  $N = q$  speziell bei Variablenzahlen  $\leq 22$  überraschend einfache Beziehungen von elementar arithmetischem Charakter, die anscheinend in der bisherigen arithmetischen Theorie noch nicht entdeckt sind. (§ 8, Satz 50 und 51).

Die Koeffizienten der kanonischen Euler-Produkte sind algebraische Zahlen. Auf diese Weise ist jeder quadratischen Form  $Q$  ein ganz bestimmter algebraischer Zahlkörper zugeordnet. Über die sonstige Bedeutung dieser Irrationalitäten für die Form  $Q$  weiss man bisher nichts ausser bei binären Formen. Hier ist dieser Zahlkörper ein reeller Unterkörper des Körpers der  $h$ -ten Einheitswurzeln, wo  $h$  die Klassenzahl der betr. Diskriminante ist.

Die nächste Frage ist die nach der genaueren Beschaffenheit abgeschlossener Systeme. Ist es vielleicht möglich, als Basis des abgeschlossenen Systems allein mehrere Reihen  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  zu wählen, ohne dass es nötig wäre, diese Reihen durch die Kongruenzbedingungen zu modifizieren, welche mit den Operatoren  $T_p$  zusammenhängen? Das würde bedeuten, dass die Euler-Produkte sich bereits als lineare Kombinationen allein der  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  darstellen lassen. In diesen Zusammenhang gehört ein wichtiges Resultat von Herrn SIEGEL. In seiner allgemeinen Theorie<sup>1</sup> beweist Herr SIEGEL als Hauptsatz ein Theorem, das, auf den hier betrachteten Fall spezialisiert, lautet: Man bilde ein volles System nicht-äquivalenter quadratischer Formen  $Q_1, Q_2, \dots, Q_\mu$

<sup>1</sup> C. L. SIEGEL, Über die analytische Theorie der quadratischen Formen. Ann. of Math. (2), 36 (1935).

von  $2k$  Variablen aus einem und demselben »Geschlecht«. Es gibt dann  $\mu$  positive rationale Zahlen  $r_1, r_2, \dots, r_\mu$ , sodass

$$(8) \quad \sum_{l=1}^{\mu} r_l \cdot \mathfrak{S}(\tau, Q_l) = E(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{2\pi i n \tau}$$

eine sogenannte Eisenstein-Reihe von der Dimension  $-k$  ist. Die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  dieser Reihe sind Summen von  $(k-1)$ -ten Potenzen der Teiler von  $n$ , jede noch multipliziert mit gewissen quadratischen Restcharakteren nach der Determinante, und daher lässt sich die Dirichlet-Reihe dazu als Summe von Euler-Produkten darstellen. Dass diese Eisenstein-Reihe und also auch diese Euler-Produkte notwendig in jedem abgeschlossenen System enthalten sind, welches aus jeder einzelnen Reihe  $\mathfrak{S}(\tau, Q_l)$  entsteht, folgt sehr einfach aus meiner Theorie (§ 3).

Hiernach könnte man vermuten, dass vielleicht schon die  $\mu$  Reihen aller Formen ein und desselben Formengeschlechtes ein abgeschlossenes System bilden. Indessen zeigt ja schon die Theorie der binären Formen, dass diese Vermutung falsch ist, da hier bekanntlich einfache Multiplikationsgesetze für die Darstellungszahlen  $a(n, Q)$  erst formulierbar sind, wenn man nicht nur die Formen eines Geschlechtes, sondern gleichzeitig alle primitiven Formen mit derselben Diskriminante in Betracht zieht. Aber auch die  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  aller primitiven Formenklassen  $Q$  der gleichen Diskriminante erzeugen noch keine abgeschlossene lineare Schar, sobald die Variabelnzahl  $\geq 4$  ist. Schon bei quaternären Formen, deren Diskriminante kein Quadrat ist, entsteht ein abgeschlossenes System  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  erst durch Heranziehung von Formen  $Q$  mit mehreren verschiedenen Diskriminanten. Es erweist sich eben als notwendig, zugleich

alle Formen von demselben »Typus« zu betrachten, und unter ihnen kommen im allgemeinen solche mit verschiedenen Diskriminanten vor. Für eine Inangriffnahme der arithmetischen Theorie der quadratischen Formen ist diese Erkenntnis sehr wichtig, dass man zu den vollständigen und einfachen Multiplikationsgesetzen der Darstellungszahlen  $a(n, Q)$  erst gelangen kann, indem man Systeme von Formen mit verschiedenen Diskriminanten betrachtet. In ähnlicher Richtung liegen die Gedankengänge, welche in den letzten Jahren von Herrn H. BRANDT<sup>1</sup> über »Stammformen«, »Stammdiskriminanten« usw. entwickelt worden sind. Indessen auch für volle Systeme von Stammformen mit gleicher Diskriminante lassen sich die vollständige Aussagen noch nicht formulieren; dies zeigen schon meine Beispiele von quaternären Formen mit Diskriminante 29 und 37, wo man die (adjungierten) Formen mit Diskriminante  $29^3$  und  $37^3$  hinzunehmen muss.

Ob endlich das System aller  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  von festem Typus nun in jedem Falle auch wirklich abgeschlossen ist, lässt sich vorläufig mit den Mitteln der Funktionentheorie allgemein nicht entscheiden. In der linearen Schar aller Modulformen des gegebenen Typus kann man bisher diejenigen Individuen, welche *gleich* einer Thetareihe  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  sind, durch funktionentheoretische Eigenschaften noch nicht charakterisieren, ja nicht einmal die Schar aller linear durch solche Thetas darstellbarer Modulformen irgendwie kennzeichnen. Nur für jeden numerisch gegebenen Typus lassen sich diese Fragen rechnerisch vollständig erledigen. Dass hier noch spezifisch arithmetische neue Begriffsbildungen nötig sind, folgt auch aus der Tatsache, dass es

<sup>1</sup> H. BRANDT, Zur Zahlentheorie der quadratischen Formen, Jahresber. d. Dtsch. Math. Ver. XLVIII (1936).

quadratische Formen  $Q_1, Q_2$  gibt, welche nicht unimodular äquivalent sind, aber doch dieselbe Thetareihe  $\mathfrak{S}(\tau, Q_1) = \mathfrak{S}(\tau, Q_2)$  haben. Beispiele hierfür (bei 16 und mehr Variablen und der Diskriminante 1) verdanke ich einer Mitteilung von Herrn E. WITT (Hamburg). Eine Reihe numerischer Beispiele in 4, 6, 8, . . . Variablen, die ich im Folgendem vorführe, zeigt, dass das System aller  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  des betr. Typus abgeschlossen ist, da hier sogar alle Modulformen dieses Typus durch jene Thetareihen darstellbar sind. Bei binären Formen ist alles arithmetisch so genau bekannt, dass durch unsere Methode keine neue Aussage geliefert wird. Bei quaternären komponierbaren Formen (ihre Diskriminante ist ein Quadrat) ist die arithmetische Theorie durch Herrn BRANDT soweit durchgebildet, dass sich die Abgeschlossenheit der fraglichen Systeme beweisen lässt und man hier auch die angemessene arithmetische Formulierung der Eulerprodukt-Eigenschaft angeben kann. (§ 9).

Die einfachsten quadratischen Formen sind die mit der Diskriminante 1. Ihre Variabelzahl muss durch 8 teilbar sein, die Stufe ist 1. Ihre Theorie lässt sich vollständig durchführen, die entsprechenden Thetareihen fester Dimension bilden immer ein abgeschlossenes System, und dieses enthält genau die erforderliche Zahl von Euler-Produkten; überdies lässt sich sogar jede Modulform des betreffenden Typus linear durch diese Thetareihen darstellen.

Die quadratischen Formen von ungerader Primzahlstufe  $q$  sind dann schon hinreichend allgemein, um die Verhältnisse des allgemeinen Falles erkennen zu lassen, und sind andererseits funktionentheoretisch einfach genug, um ohne gar zu viele Fallunterscheidungen ein klares Bild von den Grundtatsachen der Theorie zu geben. Die nachher angeführten Beispiele beziehen sich alle auf solche Formen.

Dabei zeigt sich für Formen mit quadratischer Diskriminante ein bemerkenswerter Unterschied bei den Variablenzahlen  $\geq 24$  gegenüber den anderen: Für 24 und mehr Variable (ausser 28) treten bei den Primfaktoren der Determinante neue arithmetische Konstanten auf. Der analytische Grund ist das Vorhandensein von Spitzenformen der 1. Stufe bei den Dimensionen  $-k$  mit  $k \geq 12$ . (§ 8, Satz 51).

Endlich besteht aber zwischen quadratischen Formen mit *verschiedenen Variablenzahlen* noch ein Zusammenhang anderer Art, der ebenfalls durch die Methoden der Funktionentheorie in seiner Allgemeinheit aufgedeckt wird. Die arithmetische Bedeutung der so entstehenden Relationen ist aber zur Zeit noch ganz unverständlich. Dieser Zusammenhang beruht darauf, dass durch eine quadratische Form  $Q$  in  $f$  Variablen ausser der oben mit  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  bezeichneten Reihe noch unendlich viele andere Modulfunktionen der Dimensionen  $-\left(\frac{f}{2} + v\right)$  ( $v = 0, 1, 2 \dots$  in inf.) erzeugt werden; als Entwicklungskoeffizienten der Potenzreihen werden dabei nicht die Darstellungszahlen  $a(n, Q)$  selbst genommen, sondern jede Darstellung von  $n$  durch die Form  $Q$  wird noch mit einem Gewicht behaftet, was noch auf unendlich viel verschiedene Arten möglich ist. Es bedeute nämlich  $P_v(x_1, \dots, x_f)$  ein homogenes Polynom von der Dimension  $v$  in den Variablen  $x_i$ , und es sei  $P_v$  überdies eine »Kugelfunktion in Bezug auf die quadratische Form  $Q$ «, d. h. nach einer linearen Transformation der  $x$ , durch welche  $Q$  eine Summe von Quadraten wird, soll  $P_v$  eine Kugelfunktion der neuen  $f$  Variablen sein. Man bilde jetzt die  $f$ -fach unendliche Reihe

$$\mathfrak{S}(\tau, Q, P_v) = \sum_{(n)} P_v(n_1, n_2, \dots, n_f) e^{2\pi i \tau Q(n_1, \dots, n_f)}.$$

Diese Funktionen von  $\tau$  erweisen sich wieder als Modulformen eines gewissen Typus  $\{-k, N, \varepsilon(a)\}$ , ihre Dimension ist  $-\left(\frac{f}{2} + v\right)$ , während ihre Stufe  $N$  und ihr Charakter  $\varepsilon(a)$ , von  $v$  unabhängig, nur von  $Q$  abhängen. Man kann also mit diesem Ansatz auf sehr verschiedenartige Weise Modulformen des gleichen Typus erhalten. Und es werden daher im allgemeinen lineare Relationen zwischen diesen Reihen bestehen müssen. Während für ungerade  $v$  obige Reihe offenbar identisch verschwindet, entstehen für gerade  $v$  vielfach brauchbare Reihen. In einzelnen numerischen Fällen, wie  $Q = \text{Summe von Quadraten}$ , hat man schon früher<sup>1</sup> solche Identitäten gelegentlich bewiesen. Bei binären Formen,  $f = 2$ , sind die  $P_v$  arithmetische Funktionen, welche als »Größencharaktere« in der Theorie der imaginär quadratischen Körper schon bekannt sind. Mit ihrer Hilfe kann man die zu einander reziproken Idealklassen, die ja nach (3) zu derselben Thetareihe führen, auch funktionentheoretisch von einander trennen, und Ähnliches scheint auch bei Formen von mehr Variablen möglich zu sein, wo man z. B. durch die  $P_v$  die früher erwähnten verschiedenen Klassen quadratischer Formen mit derselben Thetareihe auseinander halten kann. Im binären Fall bilden die Reihen von festem Typus und festem  $v$  ein abgeschlossenes System, wie die Arithmetik durch Aufstellung der Euler-Produkte zeigt. Ich gebe später für quaternäre Formen ein Beispiel mit der entsprechenden Eigenschaft (Beispiel 12 in § 11).

<sup>1</sup> Systematische elementare Beweise für solche Identitäten finden sich in einer neueren Arbeit von A. WALFISZ, Zur additiven Zahlentheorie V., Travaux de l'Inst. Mathém. de Tbilissi V, 1938. Dort auch ausführliche Angaben der neueren Litteratur von Uspensky, Boulyguine, Bessel.

Die quaternären Formen sind vor Formen mit andern Variabelnzahlen funktionentheoretisch ausgezeichnet. Denn ihre Thetareihen sind Modulformen der Dimension  $-2$ ; sie werden also nach Addition passender Eisenstein-Reihen zu Integranden 1. Gattung für die betr. Stufe. Im Zusammenhang damit erhebt sich die Frage, ob umgekehrt alle Integranden 1. Gattung durch solche Thetareihen linear darstellbar sind. Das ist für die Funktionentheorie wichtig, da man bisher noch keine andern Methoden zur Konstruktion der Reihen für diese Integranden besitzt. Gruppentheoretische Überlegungen lassen vermuten, dass man tatsächlich durch die Thetareihen nur einen Teil aller Integrale erhält, denn es scheint nicht möglich zu sein, eine Funktion von nicht-reellem Typus linear aus vierfachen Thetareihen darzustellen. Die entsprechende Frage für die Modulformen der andern Dimensionen ist ebenfalls noch ungelöst. Doch wird man vermutlich für die grösseren Variabelnzahlen  $6, 8, \dots$  alle ganzen Modulformen der Dimensionen  $-3, -4, \dots$  durch solche Thetareihen konstruieren können.

In § 2 und 3 wird nach einer kurzen Übersicht über die vorhandenen Sätze der Funktionentheorie die allgemeine Theorie der Modulfunktionen in der Richtung weitergeführt, die für die nächsten Anwendungen nötig ist. Nach Einführung der Grundbegriffe Stufe, Charakter und Typus für quadratische Formen in § 4 wird in § 5 eine Zusammenstellung der Hauptsätze über Kugelfunktionen von  $f$  Variablen gegeben. § 6 bringt dann den Übergang zu quadratischen Formen, vermittelt durch die Thetareihen, und übersetzt die Tatsachen der Funktionentheorie in die Sprache der quadratischen Formen, wobei als Hauptsätze die Sätze 39, 40 ausgesprochen werden. In den folgenden Paragraphen werden dann die allgemeinen Theoreme spe-

zialisiert und weiter ausgeführt für die einfachsten nicht-trivialen quadratischen Formen, in § 7 wird der Zusammenhang der quadratischen Formen mit Diskriminante 1 bei 8 und 24 Variablen mit der Funktion  $\Delta(\tau)$  aus der Weierstrass'schen Theorie klargelegt, in § 9 die einfache arithmetische Formulierung des Euler-Produktes bei gewissen Formen von 4 Variablen und der Zusammenhang mit der Quaternionen-Theorie von Herrn BRANDT auseinandergesetzt. Zum Schluss wird in § 11 eine Reihe numerischer Beispiele für Formen von 4, 6, 8, 10 und 12 Variablen vorgeführt.

**Bezeichnungen.** »Quadratische Form« ohne weiteren Zusatz bedeutet hier stets positive ganzzahlige quadratische Form einer graden Zahl von Variablen im Sinne von § 4; die Zahl der Variablen wird meist mit  $f$  bezeichnet, die Form mit  $Q(x_1, x_2, \dots, x_f)$  oder  $Q(x)$  oder  $Q((x))$ . Die Bedeutung von »abgeschlossener Schar« und »invarianter Schar«, welche ich hier in einer zweckmässigeren Art, anders als gelegentlich bisher gebraucht, einführe, findet sich in § 2 und 3. Die Stufe einer Modulfunktion heisst  $N$ , oder, wenn hervorgehoben werden soll, dass sie eine ungrade Primzahl ist, auch  $q$ . Die Diskriminante der quadratischen Form  $Q$  wird mit  $\Delta$  bezeichnet. Sie ist die Determinante der Form  $2Q$ , multipliziert mit  $(-1)^{\frac{f}{2}}$ .

Ferner wird stets gesetzt

$$z = e^{2\pi i \tau}, \quad z_m = e^{\frac{2\pi i \tau}{m}}.$$

## § 2. Das Verhalten der Modulfunktionen höherer Stufe bei den Substitutionen der Modulgruppe.

Bezüglich der allgemeinen Grundbegriffe der Theorie der elliptischen Modulfunktionen verweise ich zunächst

auf die Zusammenstellung in § 1 meiner Arbeit ( $T_n I^1$ ). Sei  $L$  die Matrix  $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$  einer beliebigen reellen Substitution mit positiver Determinante. Wir definieren den Operator  $L$  für eine Funktion  $F(\tau)$  durch

$$(9) \quad F(\tau)|L = \frac{F\left(\frac{a\tau + b}{c\tau + d}\right)}{(c\tau + d)^k}.$$

Ich übernehme damit eine von Herrn PETERSSON bemerkte Vereinfachung, welche für die inhomogen geschriebene Modulform noch etwas durchsichtiger ist als die ursprünglich von mir benutzte Bezeichnung. Sind  $L_1, L_2$  die Matrizen zweier solcher Substitutionen und  $L = L_1 L_2$  die Produktmatrix im Sinne der Matrizen-Multiplikation, so gilt

$$F|L = F|L_1 L_2 = (F|L_1)|L_2.$$

Gehört speziell  $L$  zur homogenen  $\bar{\Gamma}(N)$  und ist  $F$  eine Modulform der Art  $(-k, N)$ , so ist

$$F|L = F, \text{ wenn } L \in \bar{\Gamma}(N);$$

und das Bestehen dieser Gleichung für alle diese  $L$  ist auch gleichwertig mit der Aussage, dass  $F(\tau)$  eine Funktion der Stufe  $N$  ist. Man beachte, dass nach (9)

$$(10) \quad F\left|\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right. = (-1)^k F.$$

Die nächsten Definitionen beziehen sich auf beliebige, aber fest gedachte Werte  $k, N$ . Seien  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  rationale

<sup>1</sup> E. HECKE, Über Modulfunktionen und die Dirichletschen Reihen mit Eulerschen Produktentwicklung I, II. Math. Ann. 114 (1937), S. 1 und S. 316, im folgenden zitiert als  $T_n I$  und  $T_n II$ .

Zahlen, deren Nenner zu  $N$  prim sind, und  $\alpha\delta - \beta\gamma \equiv 1 \pmod{N}$ . Mit

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix}$$

bezeichnen wir die Matrix einer Substitution aus  $\bar{\Gamma}(1)$ , welche mod  $N$  kongruent  $\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}$  ist. Das Zeichen  $F \left| \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix} \right.$  ist dann also eindeutig bestimmt, falls  $F$  eine Funktion der Stufe  $N$  ist. Speziell setzen wir

$$(11) \quad R_n = \begin{bmatrix} n^{-1} & 0 \\ 0 & n \end{bmatrix}$$

für jede ganze zu  $N$  teilerfremde Zahl  $n$ .

Endlich bezeichnen wir die beiden erzeugenden Modulsubstitutionen aus  $\bar{\Gamma}(1)$

$$(12) \quad U = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad T = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Jede Modulform  $F(\tau)$  von der Art  $(-k, N)$  besitzt eine Entwicklung

$$(13) \quad F(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z_N^n \quad \left( z_N = e^{\frac{2\pi i \tau}{N}} \right),$$

und eine Entwicklung der gleichen Art besteht auch für alle  $F|L$  bei beliebigen Substitutionen  $L$  der Modulgruppe. Sind die konstanten Glieder  $c_0$  in allen diesen Reihen 0, so heisst  $F(\tau)$  eine **Spitzenform**. Ferner heisst  $F(\tau)$  vom **Teiler  $t$**  ( $t \geq 1$ ), wenn alle in der Reihe (13) vorkommenden Exponenten  $n$  mit der Stufe  $N$  den gr. gem. Teiler  $t$  haben. Damit  $F(\tau)$  vom Teiler  $N$  ist, ist notwendig und hinreichend, dass

$$F|U = F.$$

$F(\tau)$  heisst **normiert**, wenn sie bei allen  $R_n$  sich nur um einen konstanten Faktor  $\varepsilon(n)$  ändert:

$$F|R_n = \varepsilon(n)F.$$

Dieses  $\varepsilon(n)$  ist offenbar ein Restcharakter von  $n$  mod  $N$  und heisst der **Charakter** von  $F(\tau)$ . Wegen (10) kommen zu gegebenen  $k$  nur Charaktere vor mit

$$\varepsilon(-1) = (-1)^k.$$

Für unsere arithmetischen Anwendungen sind nun besonders wichtig die *normierten Funktionen vom Teiler  $N$* . Sie stehen in ausgezeichnete Beziehung zu der Untergruppe  $\Gamma_0(N)$  von  $\Gamma(1)$ , welche durch

$$(14) \quad \Gamma_0(N): L = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \subset \Gamma(\bar{1}), \quad c \equiv 0 \pmod{N}$$

definiert ist. Diese Untergruppe wird durch  $U$  und die  $R_n$  erzeugt. Zu jeder Modulform der Art  $(-k, N)$ , welche normiert und vom Teiler  $N$  ist, gehört ein Charakter  $\varepsilon(n) \pmod{N}$ , definiert durch

$$F|L = \varepsilon(d) \cdot F, \text{ wenn } L \subset \Gamma_0(N).$$

Eine solche  $F(\tau)$  heisse »**vom Typus  $(-k, N, \varepsilon(d))$** «. Der **Haupttypus** ist der, wo  $\varepsilon(n)$  der Hauptcharakter, d. h. identisch 1 ist. Jeder andere Typus heisse **Nebentypus**. Die Funktionen vom Haupttypus sind die (relativen) Invarianten von  $\Gamma_0(N)$ . Solche gibt es nur für grade Dimension  $-k$ , weil mit  $L$  auch  $-L$  zu  $\Gamma_0(N)$  gehört und  $\varepsilon(-1) = (-1)^k$  ist. Für unsere Anwendungen sind vor allem die Funktionen von **reellem** Typus wichtig, d. h. die mit reellem  $\varepsilon(n)$ . Bei ungerader Primzahlstufe  $N = q$  existieren als reelle Charaktere nur diese zwei:

1)  $\varepsilon(n) = 1$ . (dabei  $k$  grade)

2)  $\varepsilon(n) = \text{quadratisches Restsymbol } \left(\frac{n}{q}\right)$ .

Der zweite kommt wieder nur für solche  $k$  vor, wo  
 $(-1)^k = (-1)^{\frac{q-1}{2}}$ ,

$$(15) \quad k \equiv \frac{q-1}{2} \pmod{2}.$$

Wir leiten jetzt einige Sätze über die Anzahl linear unabhängiger Funktionen mit gegebenem Typus her.

Der Index der Gruppe  $\Gamma_0(N)$  innerhalb der inhomogenen vollen Modulgruppe  $\Gamma(1)$  ist

$$(16) \quad \mu_0(N) = N \cdot \prod_q \left(1 + \frac{1}{q}\right).$$

$q$  durchläuft dabei die verschiedenen Primfaktoren von  $N$ .

Die Anzahl der rationalen Spitzen des Fundamentalbereiches von  $\Gamma_0(N)$  ist

$$(17) \quad \sigma_0(N) = \sum_{t|N} \varphi\left(t, \frac{N}{t}\right).$$

Dabei bedeutet  $\varphi(n)$  die Eulersche Funktion (Anzahl der reduzierten Restklassen mod  $n$ ) und  $t$  durchläuft die positiven Teiler von  $N$ .

Endlich ist das Geschlecht des Fundamentalbereiches von  $\Gamma_0(N)$  gleich

$$(18) \quad p_0(N) = 1 + \frac{\mu_0(N)}{12} - \frac{v_1}{3} - \frac{v_2}{4} - \frac{1}{2} \sigma_0(N).$$

Hier ist

$$v_1 = \begin{cases} 0, & \text{wenn } N \text{ durch } 2 \text{ oder } 9 \text{ teilbar,} \\ \prod_q \left(1 + \left(\frac{-3}{q}\right)\right) & \text{in jedem andern Fall.} \end{cases}$$

$$v_2 = \begin{cases} 0, & \text{wenn } N \text{ durch } 4 \text{ teilbar,} \\ \prod_q \left(1 + \left(\frac{-4}{q}\right)\right) & \text{in jedem andern Fall.} \end{cases}$$

$q$  durchläuft in diesen beiden Produkten die ungeraden Primteiler von  $N$ .

Eine Modulform vom Haupttypus, d. h. eine (relative) Invariante von  $\Gamma_0(N)$  hat dann bekanntlich genau

$$(19) \quad \alpha(N) = \mu_0(N) \cdot \frac{k}{12}$$

Nullstellen im Fundamentalbereich von  $\Gamma_0(N)$ , gemessen in den richtigen Ortsvariablen von  $\Gamma_0(N)$ , wenn  $-k$  ihre Dimension ist. ( $\alpha(N)$  braucht keine ganze Zahl zu sein, im Hinblick auf die elliptischen Ecken von  $\Gamma(1)$ , die nicht solche von  $\Gamma_0(N)$  sind).

Eine Funktion vom Teiler  $N$  besitzt eine Entwicklung

$$(20) \quad F(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \quad (z = e^{2\pi i\tau}).$$

Ortsvariable für die Spitze  $\tau = \infty$  ist  $z$ , daher folgt sogleich

**Satz 1:** Wenn bei einer Funktion  $F(\tau)$  vom Haupttypus die ersten Koeffizienten  $a_n$  in (20) verschwinden für alle  $n \leq \frac{\mu_0(N) \cdot k}{12} + 1$ , so ist die Funktion  $F(\tau)$  identisch Null.

Da ferner das Quadrat einer jeden Funktion von reellem Typus eine Funktion vom Haupttypus ist, so folgt weiter:

**Satz 2:** Wenn bei einer Funktion von reellem Typus in ihrer Potenzreihe (20) die ersten Koeffizienten  $a_n$  verschwinden für alle  $n \leq \frac{\mu_0(N) \cdot k}{12} + 2$ , so ist die Funktion identisch Null.

Für die Anzahl linear unabhängiger Funktionen von gegebenem reellem Typus ergibt sich hieraus als obere Schranke die Zahl  $\alpha(N) + 2$ . Die genaue Anzahl, die im allgemeinen kleiner ist, lässt sich mit Hilfe des Riemann-Rochschen Satzes ermitteln, sobald  $k \geq 2$ . Denn der Quotient von zwei Funktionen desselben Typus ist offenbar eine absolute Invariante der Gruppe  $\Gamma_0(N)$  mit höchstens  $\alpha(N)$  Polen. Speziell ist bei  $k = 2$ :

**Satz 3:** Die Anzahl der linear unabhängigen Funktionen eines Haupttypus  $(-2, N, 1)$  mit  $k = 2$  ist

$$p_0(N) + \sigma_0(N) - 1.$$

Hierbei sind  $p_0(N)$  und  $\sigma_0(N)$  durch (17), (18) bestimmt.  $p_0(N)$  gibt die Anzahl der Spitzenformen in der Schar an, sie sind gleichzeitig die Integranden 1. Gattung zu  $\Gamma_0(N)$ ; und  $\sigma_0(N) - 1$  ist die Anzahl der Eisensteinreihen in der Schar, diese sind die Integranden 3. Gattung, deren logarithmische Singularitäten nur in den  $\sigma_0(N)$  rationalen Spitzen von  $\Gamma_0(N)$  liegen.

Die fraglichen Anzahlen für die anderen Typen geben wir nur für ungerade Primzahlstufe  $N = q$  an. Sie sind in einer Arbeit von H. FELDMANN berechnet worden, treten dort aber zunächst in einer anderen Bedeutung auf.

Die Modulformen von der Art  $(-k, N)$  müssen nämlich noch in schärferer Art eingeteilt werden, nach ihrem Verhalten bei der vollen Modulgruppe  $\bar{\Gamma}(1)$ , statt nur bei  $\bar{\Gamma}_0(N)$ . Da  $\bar{\Gamma}(N)$  ein Normalteiler von  $\bar{\Gamma}(1)$  (von endlichem Index) ist, so gehört mit einer Funktion  $F(\tau)$  auch jede mit ihr »konjugierte« Funktion  $F|L$  wieder zur Stufe  $N$ , wobei  $L$  eine beliebige Substitution aus  $\bar{\Gamma}(1)$  ist. Die linear unabhängigen unter den Konjugierten zu  $F$  erfahren also bei den Operatoren aus  $\bar{\Gamma}(1)$  lineare homogene Substitu-

tionen, welche in ihrer Gesamtheit offenbar eine Darstellung der endlichen binären homogenen Modulargruppe  $\overline{\mathfrak{M}}(N)$  mod  $N$  bilden. Diese Darstellung ist durch  $F$  eindeutig (im Sinne der Theorie äquivalenter Darstellungen) bestimmt und werde mit  $\mathfrak{D}(F)$  bezeichnet. Eine lineare Schar von Modulformen heisse ferner eine **invariante Schar**, wenn sie bei den Operatoren aus  $\overline{\Gamma}(1)$  als Ganzes in sich übergeht. Jede invariante Schar der Stufe  $N$  definiert wieder eine völlig bestimmte Darstellung der Modulargruppe  $\overline{\mathfrak{M}}(N)$  durch das Verhalten ihrer Basiselemente bei  $\overline{\Gamma}(1)$ . Speziell ist die Schar *aller* Spitzenformen von der Art  $(-k, N)$  invariant; die zugehörige Darstellung von  $\overline{\mathfrak{M}}(N)$  werde mit

$$(21) \quad \mathfrak{S}_k(N)$$

bezeichnet. Ebenso bilden die Eisenstein-Reihen der Art  $(-k, N)$  eine invariante Schar, die entsprechende Darstellung von  $\overline{\mathfrak{M}}(N)$  heisse

$$(22) \quad \mathfrak{P}_k(N).$$

Sie ist mit der Permutationsgruppe der rationalen Zahlenpaare mod  $N$  bei den Substitutionen der homogenen Modulgruppe verknüpft.

Die elementaren Bausteine der invarianten Scharen sind die **irreduziblen invarianten Scharen**, d. h. solche, die keine echten invarianten Teilscharen enthalten; die zugehörigen Darstellungen von  $\overline{\mathfrak{M}}(N)$  sind irreduzibel. Jede irreduzible invariante Schar wird durch ein beliebiges ihrer Elemente und dessen Konjugierte erzeugt (aber nicht umgekehrt).

Die Anzahl der linear unabhängigen Modulformen von festem Typus lässt sich dann auf folgende Weise bestimmen: Man stelle zunächst fest, wieviel Funktionen des

betreffenden Typus in einer invarianten Schar mit gegebener irreduzibler Darstellung  $\mathfrak{D}$  von  $\overline{\mathfrak{M}}(N)$  enthalten sind. Das ist eine elementare Aufgabe der Darstellungstheorie. Sodann bestimme man die Vielfachheit, mit welcher  $\mathfrak{D}$  in der funktionentheoretisch definierten Darstellung

$$\mathfrak{P}_k(N) + \mathfrak{E}_k(N)$$

enthalten ist, die zur Schar aller Modulformen der Art  $(-k, N)$  gehört. Aus beidem folgt sofort die gesuchte Anzahl. Die ziemlich mühsame Bestimmung von  $\mathfrak{E}_k(N)$  ist durch mehrere Hamburger Arbeiten<sup>1</sup> geleistet worden, falls  $N$  eine ungerade Primzahl  $q$  oder das Quadrat einer solchen ist. Übrigens lassen sich die fraglichen Anzahlen auch ohne Heranziehung der irreduziblen Darstellungen für eine beliebige Stufe  $N$  allein mit dem Riemann-Rochschen Satz bestimmen, doch sind die ebenfalls recht mühsamen Rechnungen noch nicht durchgeführt worden.

Ich gebe hier explizite nur das Resultat für ungerade Primzahlstufe  $N = q$  an. Es werde von nun ab mit  $\chi(n)$  der quadratische Restcharakter  $\left(\frac{n}{q}\right)$  bezeichnet.

**Satz 4:** Irreduzible Darstellungen  $\mathfrak{D}(F)$ , welche durch eine Form  $F$  von reellem Typus mit  $N = q$  erzeugt werden, gibt es nur die folgenden:

1) Für den Haupttypus  $(-k, q, 1)$  eine irreduzible Darstellung  $\mathfrak{G}_q$  vom Grade  $q$ , und ferner die identische Darstellung  $\mathfrak{E}$ , wo  $F$  sogar schon bei der vollen Gruppe  $\overline{\Gamma}(1)$  invariant ist.  $k$  ist dabei notwendig grade.

<sup>1</sup> E. HECKE, Über ein Fundamentalproblem aus der Theorie der ellipt. Modulfunkt., Abh. a. d. Math. Seminar Hamburg 6 (1928). — H. FELDMANN, Über das Verhalten der Modulfunktionen von Primzahlstufe bei beliebigen Moduls substitutionen, Abh. a. d. Math. Seminar Hamburg 8 (1931). — H. SPIES, Die Darstellung der inhomogenen Modulargruppe mod  $q^n$  . . . . ., Math. Ann. 111 (1935).

2) Für den reellen Nebentypus  $(-k, q, \chi(d))$  je zwei irreduzible Darstellungen  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}, \mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  des Grades  $\frac{q+1}{2}$ . Die Charaktere dieser Darstellungen sind algebraisch konjugierte Zahlen aus dem Körper  $K\left(\sqrt{\frac{q-1}{(-1)^{\frac{q-1}{2}}q}}\right)$ . Mit Rücksicht auf (15) muss dabei sein

$$\begin{aligned} k &\text{ grade, wenn } q \equiv 1 \pmod{4}, \\ k &\text{ ungrade, wenn } q \equiv 3 \pmod{4}. \end{aligned}$$

In jeder der vier erwähnten irreduziblen invarianten Scharen ist dabei stets nur eine einzige Funktion des betreffenden Typus vorhanden (abgesehen von konstanten Faktoren).

Es werde nun gesetzt bei ungrader Primzahlstufe  $N = q$

$$(23) \left\{ \begin{array}{l} e(k) = \text{Vielfachheit von } \mathfrak{E} \text{ in } \mathfrak{S}_k(q), \text{ d. h. gleich der} \\ \quad \text{Anzahl der Spitzenformen 1. Stufe.} \\ x(k) = \text{Vielfachheit von } \mathfrak{G}_q \text{ in } \mathfrak{S}_k(q), \\ y_1(k) \text{ und } y_2(k) \text{ resp.} = \text{den Vielfachheiten, mit denen} \\ \quad \text{die unter 2) erwähnten Darstellungen } \mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}, \\ \quad \mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}} \text{ in } \mathfrak{S}_k(q) \text{ enthalten sind,} \\ Y(k) = y_1(k) + y_2(k). \end{array} \right.$$

**Satz 5:** Die Anzahl der Spitzenformen vom Haupttypus  $(-k, q, 1)$  ist gleich  $e(k) + x(k)$ , die Anzahl derer vom reellen Nebentypus  $(-k, q, \left(\frac{d}{q}\right))$  gleich  $Y(k)$ .

Jene drei Anzahlen lassen sich nun nach den Resultaten von H. FELDMANN folgendermassen als arithmetische Funktionen von  $k, q$  ausdrücken:

$$\begin{aligned} \text{Satz 6: } e(k) &= \left[ \frac{k}{12} \right], \text{ wenn } k \equiv 2 \pmod{12}, k \geq 4. \\ e(k) &= \left[ \frac{k}{12} \right] - 1, \text{ wenn } k \equiv 2 \pmod{12}, k > 2; e(2) = 0. \end{aligned}$$

**Satz 7:**  $x(k) = (k-1) \left[ \frac{q}{12} \right] + \frac{k}{2} - 1 + \frac{\varepsilon + \varepsilon_3}{2}$   
 $- \varepsilon \left( \frac{k}{2} - \left[ \frac{k}{4} \right] \right) - \varepsilon_3 \left( \frac{k}{2} - \left[ \frac{k}{3} \right] \right),$

speziell  $x(2) = p_0(q) = \left[ \frac{q}{12} \right] - \frac{\varepsilon + \varepsilon_3}{2}.$

**Satz 8:**  $Y = Y(k)$  hat die Werte (für  $q \not\equiv 3$ ):

a)  $q \equiv 1 \pmod{4}$ ,  $k$  grade:

$$Y = (k-1) \left[ \frac{q}{12} \right] + \frac{k}{2} + \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{2} - \left[ \frac{k}{4} \right] + \left[ \frac{k}{12} \right] - 2$$

$$- \varepsilon_2 \left( \frac{k}{2} - 2 \left[ \frac{k}{4} \right] \right) - \varepsilon_3 \left( \frac{k}{2} - \left[ \frac{k}{3} \right] \right) + \delta_k$$

b)  $q \equiv 3 \pmod{4}$ ,  $k$  ungrade (aber  $k > 1!$ ):

$$Y = (k-1) \left[ \frac{q}{12} \right] + (k-1) \frac{1 - \varepsilon_2}{2} + \left[ \frac{k}{3} \right] (1 + \varepsilon_3) - 1.$$

**Satz 9:** a)  $q \equiv 1 \pmod{4}$ :  $y_1 = y_2 = \frac{1}{2} Y$

b)  $q \equiv 3 \pmod{4}$  und  $q \not\equiv 3$ :

$$y_1 = \frac{Y+h}{2}, \quad y_2 = \frac{Y-h}{2}.$$

In diesen Formeln bedeutet  $[a]$  die grösste ganze Zahl  $\leq a$ ;  $h = h(\sqrt{-q})$  die Anzahl der Idealklassen im Körper  $K(\sqrt{-q})$ ,

$$\varepsilon = \left( \frac{-1}{q} \right) = (-1)^{\frac{q-1}{2}}, \varepsilon_2 = \left( \frac{2}{q} \right) = (-1)^{\frac{q^2-1}{8}}, \varepsilon_3 = \left( \frac{-3}{q} \right) = \left( \frac{q}{3} \right).$$

$\delta_k = 0$ , wenn  $k \equiv 2 \pmod{12}$ ;  $\delta_k = 1$  sonst.

**Satz 10:** Für  $q = 3$  ist  $x(k) = \left[ \frac{k-2}{4} \right]$   

$$Y(k) = \left[ \frac{k-3}{6} \right] + \left[ \frac{k}{6} \right] \quad (k \geq 3)$$

$y_1(k) = y_2(k) = \frac{1}{2} Y(k)$ , wenn  $k \not\equiv 1 \pmod{6}$

$y_1(k) = y_2(k) + 1$ , wenn  $k \equiv 1 \pmod{6}$ .

Unter den Modulformen eines jeden Typus gibt es stets auch Eisenstein-Reihen, diese sind bekanntlich keine Spitzenformen. Wir brauchen die genauen Werte der Entwicklungskoeffizienten:

**Satz 11:** Zum Haupttypus  $(-k, q, 1)$  gibt es genau zwei Eisenstein-Reihen, wenn  $k$  grade und  $k > 2$ , dagegen nur eine Reihe, wenn  $k = 2$ . Bei  $k > 2$  gehört genau eine Reihe bereits zur 1. Stufe. Die Reihen sind

$k > 2$ :  $G_k(\tau) = \rho_k + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_{k-1}(n) z^n$  (zur 1. Stufe gehörig)  
 und  $G_k(q\tau)$

$k = 2$ :  $E_q(\tau) = \frac{q-1}{24} + \sum_{n=1}^{\infty} d_q(n) z^n = G_2(\tau) - q G_2(q\tau)$ .

Hierbei ist gesetzt

$$\rho_k = (-1)^{\frac{k}{2}} \frac{(k-1)!}{(2\pi)^k} \cdot \zeta(k)$$

$$\sigma_r(n) = \sum_{d|n} d^r = \text{Summe der } r\text{-ten Potenzen der positiven Teiler von } n,$$

$$d_q(n) = \sum_{(d,q)=1} d = \text{Summe der positiven, zu } q \text{ primen Teiler von } n.$$

**Satz 12:** Zum Nebentypus  $(-k, q, \chi(d))$  gibt es, wenn  $\chi(-1) = (-1)^k$  und  $k \geq 2$ , genau zwei Eisenstein-Reihen; ihre Entwicklungen sind

$$E_1(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} c_1(n) z^n, \quad c_1(n) = \sum_{d|n, d>0} d^{k-1} \chi\left(\frac{n}{d}\right)$$

$$E_2(\tau) = A_k(q) + \sum_{n=1}^{\infty} c_2(n) z^n, \quad c_2(n) = \sum_{d|n, d>0} d^{k-1} \chi(d)$$

$$A_k(q) = \gamma_k \frac{q^{k-\frac{1}{2}}}{(2\pi)^k} (k-1)! L(k, \chi), \quad L(k, \chi) = \sum_{n=1}^{\infty} \chi(n) n^{-k}$$

$$\gamma_k = (-1)^{\left[\frac{k}{2}\right]}.$$

Aus den allgemeineren Reihen der Stufe  $N$  (vgl. § 1 in  $T_n$  I)

$$(24) \quad G_k(\tau, a_1, a_2; N) = \sum_{m_i \equiv a_i(N)} (m_1 \tau + m_2)^{-k},$$

deren Verhalten bei Substitutionen aus  $\Gamma(1)$  durch die Gleichungen

$$(25) \quad G_k(\tau, a_1, a_2; N) \left| \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \right. = G_k(\tau, aa_1 + ca_2, ba_1 + da_2; N)$$

gegeben ist, setzen sich die obigen Reihen folgendermassen zusammen:

$$(26) \quad \begin{cases} 2 \cdot (-2\pi i)^k \cdot E_1(\tau) = (k-1)! \sum_{t, l \bmod q} \chi(t) \cdot G_k(\tau, t, l; q) \\ 2 \cdot (2\pi)^k \cdot E_2(\tau) = \gamma_k \cdot q^{k-\frac{1}{2}} \cdot (k-1)! \sum_{t \bmod q} \chi(t) \cdot G_k(\tau, 0, t; q). \end{cases}$$

Dass es nicht mehr Eisenstein-Reihen des reellen Nebentypus gibt, folgt daraus, dass der Fundamentalbereich von

$\Gamma_0(q)$  nur zwei rationale Spitzen  $\tau = 0$  und  $\tau = \infty$  besitzt. Wir merken noch das Verhalten bei  $T$  an:

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_1 | T = (-i)^k q^{\frac{1}{2}-k} \cdot \gamma_k \cdot E_2 \left( \frac{\tau}{q} \right) \\ E_2 | T = (-i)^k q^{-\frac{1}{2}} \cdot \gamma_k \cdot E_1 \left( \frac{\tau}{q} \right) \end{array} \right. \quad T = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Schliesslich muss noch festgestellt werden, welche irreduziblen invarianten Scharen durch diese Eisenstein-Reihen und ihre Konjugierten erzeugt werden. Es zeigt sich, dass dies nur von dem Verhalten der betr. Funktionen gegenüber dem Operator

$$(28) \quad W = \sum_{l \bmod q} T U^l$$

abhängt, da folgender Satz gilt:

**Satz 13:** Für eine Funktion  $F(\tau)$  eines reellen Typus von der Stufe  $q$  ist die zugehörige Darstellung  $\mathfrak{D}(F)$  dann und nur dann irreduzibel, wenn  $F(\tau)$  Eigenfunktion des Operators  $W$  ist, d. h. wenn eine Gleichung gilt

$$F | W = \lambda \cdot F.$$

Die Darstellung  $\mathfrak{D}(F)$  ist durch die Konstante  $\lambda$  völlig bestimmt und zwar

$$\mathfrak{D}(F) = \mathfrak{G}, \text{ wenn } \lambda = q$$

$$\mathfrak{D}(F) = \mathfrak{G}_q, \text{ wenn } \lambda = -1$$

$$\mathfrak{D}(F) = \mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}} \text{ oder } \mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}, \text{ wenn } \lambda^2 = (-1)^{\frac{q-1}{2}} q.$$

Beweis: Wenn  $F(\tau)$  von reellem (oder auch komplexem) Typus ist, gibt es unter ihren Konjugierten höchstens  $q+1$  linear unabhängige. Denn bei  $\bar{\Gamma}(1)$  erfahren die  $(q+1)$  Funktionen

$$(29) \quad F, \quad F|TU^l, \quad (l \bmod q)$$

bis auf konstante Faktoren nur eine Permutation. Dieses Verhalten findet nämlich offenbar bei  $U$  statt, aber auch bei  $T$  wegen

$$(30) \quad TU^lT = R_lU^{-l}TU^{-l^{-1}} \quad (l \not\equiv 0 \bmod q).$$

Hieraus folgt, dass die einzigen bei  $U$  invarianten Funktionen der aus (29) erzeugten Schar die beiden

$$(31) \quad F \text{ und } F|W$$

sind. Sie haben konjugiert-komplexen Typus, denn es ist

$$W \cdot R_n = R_n^{-1} \cdot W,$$

weil

$$(32) \quad TR_n = R_n^{-1}T, \quad U^lR_n = R_nU^{ln^2}$$

Ist nun der Typus reell, so kommen als irreduzible Darstellungen nach Satz 4 nur die vier dort erwähnten in Betracht, und jede enthält nur je eine einzige Funktion des betr. Typus. Folglich ist die notwendige und hinreichende Bedingung, damit  $\mathfrak{D}(F)$  irreduzibel ist, dass (31) nur eine einzige Funktion darstellt, d. h. dass

$$(33) \quad F|W = \lambda \cdot F.$$

Nun genügt aber bei Funktionen eines Typus  $(-k, q, \varepsilon(d))$  der Operator  $W$  einer quadratischen Gleichung. Nämlich

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} W^2 &= \sum_{l, n \bmod q} TU^lTU^n = \sum_n T^2U^n + \sum_{l \neq 0; n} R_lU^{-l}TU^{-l^{-1}+n} = \\ &= (-1)^k q + W \sum_l \varepsilon(l). \end{aligned} \right.$$

Beim Haupttypus ist also  $W^2 = q + (q-1)W$ , beim Nebentypus  $W^2 = (-1)^k q$ . Also ist beim Haupttypus nach (33)  $\lambda = q$  oder  $-1$ , beim reellen Nebentypus  $\lambda^2 = (-1)^k q = (-1)^{\frac{q-1}{2}} q$ . Damit ist Satz 13 bewiesen.

Im Falle des reellen Nebentypus gibt das Vorzeichen von  $\lambda$  noch die Entscheidung, welche der beiden Darstellungen des Grades  $\frac{q+1}{2}$  die  $\mathfrak{D}(F)$  ist. Diese beiden Darstellungen lassen sich nämlich unterscheiden durch die Eigenwerte, welche bei dem Operator  $U$  möglich sind. Setzt sich  $F$  mit seinen Konjugierten nach einer solchen irreduziblen Darstellung um, so sind in der linearen Schar als Lösungen  $\varphi$  von

$$(35) \quad \varphi | U = \zeta^a \varphi \quad \left( \zeta = e^{\frac{2\pi i}{q}}, \quad a \equiv 0 (q) \right)$$

in der einen Darstellung  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  nur solche mit  $\chi(a) = +1$ , in der anderen  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  nur solche mit  $\chi(a) = -1$  vorhanden. Entsprechend heiße  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  zugeordnet den Resten, und  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  zugeordnet den Nichtresten. Die Lösungen von (35) sind

$$(36) \quad \varphi = \varphi_a = F \left| \sum_{l \bmod q} TU^l \zeta^{-la} \right.$$

Wenn nun  $F | W = \lambda F$ , so folgt aus (30) leicht

$$\varphi_a | W = F(-1)^k (q + \lambda \chi(a) G_\chi).$$

Dabei ist  $G_\chi$  die Gauss'sche Summe

$$(37) \quad G_\chi = \sum_{l \bmod q} \chi(l) \zeta^l = \begin{cases} \sqrt{q}, & \text{wenn } q \equiv 1 (4) \\ i\sqrt{q}, & \text{wenn } q \equiv 3 (4). \end{cases}$$

Es verschwinden nun entweder alle  $\varphi_a$  mit  $a = \text{Rest}$  oder alle mit  $a = \text{Nichtrest}$ . Daraus ergibt sich

**Satz 14:** Ist  $F$  von reellem Nebentypus und  $\mathfrak{D}(F)$  irreduzibel, gilt also (33), so ist

$$\mathfrak{D}(F) = \mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}, \text{ wenn } \lambda = (-1)^k G_X,$$

$$\mathfrak{D}(F) = \mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}, \text{ wenn } \lambda = -(-1)^k G_X.$$

Die Anwendung dieser Überlegungen auf die Eisenstein-Reihen ergibt zunächst

**Satz 15:** Verhalten der Reihen des Haupttypus bei dem Operator  $W$ :

$$G_k(\tau) | W = q G_k(\tau)$$

$$\begin{aligned} G_k(q\tau) | W &= q^{-k} \sum_{l \bmod q} G_k\left(\frac{\tau+l}{q}\right) = q^{1-k} \left( \rho_k + \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_{k-1}(nq) z^n \right) = \\ &= (1 + q^{1-k}) G_k(\tau) - G_k(q\tau) \end{aligned}$$

$$E_q(\tau) | W = -E_q(\tau).$$

Zur irreduziblen  $\mathfrak{G}_q$  gehört also ausser  $E_q(\tau)$

$$(1 + q^{1-k}) G_k(\tau) - (1 + q) G_k(q\tau) \quad (\text{wenn } k > 2).$$

**Satz 16:** Verhalten der Reihen des Nebentypus bei dem Operator  $W$ :

$$q^{k-1} E_1(\tau) | W = (-i)^k \sqrt{q} \gamma_k E_2(\tau)$$

$$E_2(\tau) | W = (-i)^k \sqrt{q} \gamma_k q^{k-1} E_1(\tau).$$

Die Eigenfunktionen des Operators  $W$  folgen aus

$$(38) \left\{ \begin{aligned} & (q^{k-1} E_1(\tau) \pm E_2(\tau)) | W \\ & = \pm (-i)^k \gamma_k \sqrt{q} (q^{k-1} E_1(\tau) \pm E_2(\tau)). \end{aligned} \right.$$

Die Funktionen mit dem oberen Zeichen definieren also nach Satz 14 die irreduzible Darstellung  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$ , welche den Resten zugeordnet ist.

Zur numerischen Aufstellung der Reihen ist schliesslich noch die Berechnung der Werte der Zetafunktion  $\zeta(s)$  und der Reihen  $L(s, \chi)$  in gewissen ganzzahligen Punkten  $s = k$  erforderlich. Die ersten Werte von  $\zeta(s)$  führen zu

$$(39) \left\{ \begin{aligned} \rho_2 &= -\frac{1}{24}, & \rho_4 &= \frac{1}{240}, & \rho_6 &= -\frac{1}{504}, & \rho_8 &= \frac{1}{480}, \\ \rho_{10} &= -\frac{1}{264}, & \rho_{12} &= \frac{691}{65520}, & \rho_{14} &= -\frac{1}{24}. \end{aligned} \right.$$

Die Berechnung der  $L(k, \chi)$  ist, da sie noch von dem Parameter  $q$  abhängen, mühsamer. Durch den Ansatz

$$(40) \left\{ \begin{aligned} \chi(l) &= \frac{1}{G_\chi} \sum_{l \bmod q} \chi(l) \zeta^{ln}; & G_\chi L(k, \chi) &= \\ \sum_{l \bmod q} \chi(l) \sum_{n=1}^{\infty} \zeta^{ln} \cdot n^{-k} &= \frac{1}{2} \sum_{l \bmod q} \chi(l) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\zeta^{ln} + (-1)^k \zeta^{-ln}}{n^k} \end{aligned} \right.$$

wird man zunächst auf die Bernoulli'schen Polynome  $g_k(x)$  geführt, die mit reellem Argument  $x$  im Intervall  $0 < x < 1$  definiert sind durch

$$\begin{aligned} g_k(x) &= \frac{-1}{(2\pi i)^k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{2\pi i n x} + (-1)^k e^{-2\pi i n x}}{n^k} \\ &= \frac{x^k}{k!} - \frac{1}{2} \frac{x^{k-1}}{(k-1)!} + B_1 \frac{x^{k-2}}{(k-2)! \cdot 2!} - B_2 \frac{x^{k-4}}{(k-4)! \cdot 4!} \pm \dots \\ &= \frac{x^k}{k!} - \frac{1}{2} \frac{x^{k-1}}{(k-1)!} - 4 \sum_{\substack{1 \leq r \leq \frac{k}{2} \\ k-2r \geq 2}} \frac{r \rho_{2r} x^{k-2r}}{(k-2r)! (2r)!}, \text{ wenn } k \geq 1. \end{aligned}$$

Die ersten Polynome sind

$$(41) \left\{ \begin{array}{l} g_1(x) = x - \frac{1}{2} \\ g_2(x) = \frac{1}{2} \left( x^2 - x + \frac{1}{6} \right) \\ g_3(x) = \frac{1}{2} \left( \frac{x^3}{3} - \frac{x^2}{2} + \frac{x}{6} \right) \\ g_4(x) = \frac{1}{12} \left( \frac{x^4}{2} - x^3 + \frac{x^2}{2} - \frac{1}{60} \right). \end{array} \right.$$

Es gilt bekanntlich (mit  $g_0(x) = 1$ )

$$(42) \left\{ \begin{array}{l} g_k(1-x) = (-1)^k \cdot g_k(x) \\ g'_k(x) = g_{k-1}(x); \quad g_k(x+1) - g_k(x) = \frac{x^{k-1}}{(k-1)!}. \end{array} \right.$$

Für die  $L$ -Reihe erhalten wir also (wobei stets  $\chi(-1) = (-1)^k$  vorausgesetzt ist)

$$G_\chi L(k, \chi) = -\frac{1}{2} (2\pi i)^k \sum_{l=1}^{q-1} \chi(l) g_k\left(\frac{l}{q}\right)$$

und damit für das konstante Glied in  $E_2(\tau)$  nach (40)

$$(43) \left\{ \begin{array}{l} q^{k-\frac{1}{2}} \gamma_k \frac{(k-1)!}{(2\pi)^k} L(k, \chi) \\ = A_k(q) = -\frac{(k-1)!}{2} q^{k-1} \sum_{l=1}^{q-1} \chi(l) g_k\left(\frac{l}{q}\right). \end{array} \right.$$

Das Vorzeichen von  $A_k$  ist offenbar  $\gamma_k = (-1)^{\left[\frac{k}{2}\right]}$ .

Für die numerische Rechnung formen wir weiter den Ausdruck für  $A_k$  so um, dass die Anzahl der Summanden auf den vierten Teil herabgedrückt wird und überdies an Stelle des Polynoms  $g_k$  ein solches vom Grade  $\leq k-1$  auf-

tritt. Dies geschieht allgemein durch Benutzung folgender elementarer Identitäten: Für jede ungerade Zahl  $q > 1$  ist für jede Funktion  $F$

$$\sum_{l=1}^{q-1} F(l) = \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{2}} (F(l) + F(q-l)) = \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{2}} (F(2l) + F(q-2l))$$

und ebenso auch

$$(44) \quad \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{2}} F(l) = \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{4}} F(2l) + \sum_{\frac{q+1}{4} \leq v \leq \frac{q-1}{2}} F(q-2v).$$

Durch Anwendung der ersten Identität erhält man mit Rücksicht auf (42)

$$\sum_{l=1}^{q-1} \chi(l) g_k\left(\frac{l}{q}\right) = 2 \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{2}} \chi(l) g_k\left(\frac{l}{q}\right) = 2\chi(2) \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{2}} \chi(l) g_k\left(\frac{2l}{q}\right),$$

also ist der erste dieser Ausdrücke auch gleich einer Linearkombination der beiden letzten mit der Koeffizientensumme 1:

$$(45) \quad \sum_{l=1}^{q-1} \chi(l) g_k\left(\frac{l}{q}\right) = \frac{2\chi(2)}{2^k \chi(2) - 1} \cdot \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{2}} \chi(l) \left\{ 2^k g_k\left(\frac{l}{q}\right) - g_k\left(\frac{2l}{q}\right) \right\}.$$

Hier ist jetzt der Faktor von  $\chi(l)$  in der Summe ein Polynom in  $l$  vom Grade  $k-1$ . Zur weiteren Umformung betrachten wir die Teilsummen  $\sum \chi(l) l^r$  über die Intervalle  $l = 1, \dots, \frac{q \pm 1}{4}$  und  $l = 1, \dots, \frac{q-1}{2}$ . Wir setzen

$$S_r = \sum_{1 \leq l \leq \frac{q-1}{4}} \chi(l) l^r; \quad C_r = \sum_{1 \leq l \leq \frac{q-1}{2}} \chi(l) l^r.$$

Nach (44) ist

$$C_r = 2^r \chi(2) S_r + \sum_{\substack{q+1 \\ 4} \leq v \leq \frac{q-1}{2}} \chi(q-2v) \cdot (q-2v)^r$$

und hieraus entstehen Rekursionsformeln zwischen den  $C_r, S_r$ :

$$(46) \left\{ \begin{array}{l} C_r (\chi(2) - \chi(-1) (-2)^r) \\ = 2^r S_r + \chi(-1) \sum_{1 \leq l \leq \frac{q-1}{2}} \chi(l) ((q-2l)^r - (-2l)^r) \\ - \chi(1) \sum_{1 \leq l \leq \frac{q-1}{4}} \chi(l) (q-2l)^r. \end{array} \right.$$

Dazu tritt noch die Gleichung

$$0 = \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{2}} \chi(l) = C_0 + \chi(-1) C_0,$$

woraus folgt

$$C_0 = 0, \text{ wenn } \chi(-1) = +1.$$

Wir setzen wieder

$$\chi(2) = \varepsilon_2, \quad \chi(-1) = \varepsilon$$

und trennen jetzt die beiden Fälle  $\varepsilon = \pm 1$ .

a) Sei  $\varepsilon = +1$ , also  $k$  grade,  $C_0 = 0$ .

Aus (46) folgt für  $r = 1, 2, 3$

$$C_1 = \frac{4S_1 - qS_0}{2 + \varepsilon_2}$$

$$C_2 = \frac{7 - 2\varepsilon_2}{15} q C_1$$

$$(8 + \varepsilon_2) C_3 = 16S_3 - 12qS_2 + \frac{26 - \varepsilon_2}{10} q^2 C_1 + \frac{q^3}{2} S_0$$

$$A_2(q) = \frac{4S_1 - qS_0}{7 + 2\varepsilon_2} = \frac{1}{7 + 2\varepsilon_2} \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{4}} \chi(l)(4l-q)$$

$$A_4(q) = \frac{4C_3 - 3qC_2}{16 - \varepsilon_2}.$$

Damit ergibt sich folgende Tabelle:

$q$	5	13	17	29	37
$A_2(q)$ .....	$-\frac{1}{5}$	-1	-2	-3	-5
$A_4(q)$ .....	1	29	82	471	1129

b) Es sei  $\varepsilon = -1$ , also  $q \equiv 3 \pmod{4}$ ,  $k$  ungrade.  
Für  $q = 3$  ist zunächst nach (43)

$$(47) \quad A_k(3) = -3^{k-1}(k-1)!g_k\left(\frac{1}{3}\right).$$

Weiter werde  $q > 3$  vorausgesetzt. Dann ist bekanntlich nach Dirichlet

$$-qh = \sum_{l=1}^{\frac{q-1}{4}} \chi(l)l = 2C_1 - qC_0 = 4\varepsilon_2 C_1 - q\varepsilon_2 C_0$$

$$C_0 = (2 - \varepsilon_2)h; \quad C_1 = \frac{1 - \varepsilon_2}{2}qh.$$

Ferner wie oben nach der Rekursionsformel

$$S_0 = \frac{1 + \varepsilon_2}{2}h = \frac{1 + \varepsilon_2}{2}C_0$$

$$(4 + \varepsilon_2)C_2 = 8S_2 - 4qS_1 + \frac{1 - \varepsilon_2}{2}q^2h$$

$$(8 - \varepsilon_2)A_3(q) = 2C_2 - qC_1 = \frac{8}{4 + \varepsilon_2}(2S_2 - qS_1) - \frac{1 - \varepsilon_2}{2} \cdot \frac{hq^2}{3}$$

$$(8 - \varepsilon_2)(4 + \varepsilon_2)C_3 = 6q(4 - \varepsilon_2)(2S_2 - qS_1) + 3\frac{1 - \varepsilon_2}{2}q^3h$$

$$(32 - \varepsilon_2)A_5(q) = 8C_4 - 8C_3q + q^3C_1.$$

$q$	3	7	11	19	23	31	43	47
$A_3(q) \dots\dots$	$-\frac{1}{9}$	$-\frac{8}{7}$	-3	-11	-24	-48	-83	-144
$A_5(q) \dots\dots$	$\frac{1}{3}$	16	$\frac{3 \cdot 5^2 \cdot 17}{11}$	1345	3408			

### § 3. Das Verhalten der Modulfunktionen bei Transformationen höherer Ordnung.

Zwischen der Theorie der elliptischen Modulfunktionen und der Arithmetik der Primzahlen besteht nun ein Zusammenhang, welcher durch die von mir eingeführten Operatoren  $T_n$  und  $T_m^t$  vermittelt wird. Ich gebe hier zuerst einen kurzen Überblick über die Haupttatsachen und verweise bezgl. der Einzelheiten auf die genannten Arbeiten.

Zu den Modulformen der Stufe  $N$ , Dimension  $-k$ , vom Charakter  $\varepsilon(n)$  und vom Teiler  $t$  wird für jede natürliche Zahl  $m$  ein Operator  $T_m^t$  definiert.

$$T^t(m) \equiv T_m^t = m^{k-1} \sum_{a,b,d} R_a \cdot \begin{pmatrix} a & bt_1 \\ 0 & d \end{pmatrix} \quad \left( t_1 = \frac{N}{t} \right).$$

Hier durchläuft mit  $ad = m$  die Zahl  $a$  alle positiven zu  $N$  primen Teiler von  $m$  und  $b$  bei festem  $a$  ein volles Restsystem mod  $d$ . Für eine solche Funktion  $F(\tau)$  ist also

$$F|T_m^t = m^{k-1} \sum_{a,b,d} \varepsilon(a) F\left(\frac{a\tau + bt_1}{d}\right) \cdot d^{-k}$$

( $\varepsilon(a)$ , als Charakter mod  $N$  aufgefasst, ist Null, wenn  $(a, N) > 1$ ).

Speziell wird

$$F \mid T_m^t = 0, \text{ wenn } \left(m, \frac{N}{t}\right) > 1.$$

Für jedes  $m$  ist  $F \mid T_m^t$  wieder eine Funktion von derselben Stufe, Dimension, Charakter und Teiler. Die Operatoren mit demselben  $t$  können also hintereinander ausgeführt, d. h. komponiert werden, und dabei zeigt sich dann die Kompositionsregel

$$(48) \quad T_{m_1}^t \cdot T_{m_2}^t = \sum_{d \mid m_1, m_2} T^t \left( \frac{m_1 \cdot m_2}{d^2} \right) \cdot \varepsilon(d) \cdot d^{k-1}$$

( $d$  durchläuft die positiven gemeinsamen Teiler von  $m_1, m_2$ ). Sie sind also mit einander vertauschbar. Bei Operatoren einer Ordnung  $n$  mit  $(n, N) = 1$  ist übrigens  $T_n^t = T_n$  von  $t$  ganz unabhängig.

Eine lineare Schar von Modulformen mit demselben  $N, k, t, \varepsilon$  heisse **abgeschlossen**, wenn sie durch alle  $T_m^t$  als Ganzes in sich übergeht. Es sei  $F^\rho = \sum_{m=0}^{\infty} a^\rho(m) z_N^{mt}$  ( $\rho = 1, \dots, \kappa$ ) die Basis einer abgeschlossenen Schar, so gibt es also zu jedem  $m$  eine konstante Matrix  $\lambda(m) = (\lambda_{\rho\sigma}(m))$  des Grades  $\kappa$  mit

$$(49) \quad F^\rho \mid T_m^t = \sum_{\sigma=1}^{\kappa} \lambda_{\rho\sigma}(m) F^\sigma.$$

Hier ist  $\lambda(m) = 0$ , wenn  $\left(m, \frac{N}{t}\right) > 1$ . Nach (48) ist daher auch

$$(48a) \quad \lambda(m_1) \cdot \lambda(m_2) = \sum_{d \mid m_1, m_2} \lambda \left( \frac{m_1 \cdot m_2}{d^2} \right) \varepsilon(d) d^{k-1}.$$

Bei passender Definition der Matrix  $\lambda(0)$  (die nur dann von 0 verschieden sein kann, wenn  $t = N$ ) sind die  $\kappa^2$  Funktionen

$$(49a) \quad f_{\rho\sigma}(\tau) = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda_{\rho\sigma}(m) z_N^{mt} \quad (\rho, \sigma = 1, \dots, \kappa)$$

linear äquivalent mit der Schar der  $F^\rho$ . Es gibt also  $\kappa$  linear unabhängige konstante Matrizen  $B^\nu$  des Grades  $\kappa$ , sodass die Matrix

$$(50) \quad B(\tau) = (f_{\rho\sigma}(\tau)) = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda(m) z_N^{mt} = \sum_{\nu=1}^{\kappa} F^\nu(\tau) \cdot B^\nu.$$

Die Matrizen  $B^\nu$  sind mit einander vertauschbar und bilden die Basis eines kommutativen Ringes von Matrizen, welcher identisch ist mit dem durch die  $\lambda(m)$  erzeugten Ringe. Dieser Ring ist ferner **maximal**, d. h. jede Matrix des Grades  $\kappa$  mit komplexen Zahlen als Elementen, die mit allen  $B^\nu$  vertauschbar ist, ist bereits in dem Ring enthalten. Die Multiplikationsregel (48a) veranlasst zur Einführung der Dirichlet-Reihen

$$\Phi_{\rho\sigma}(s) = \sum_{m=1}^{\infty} \lambda_{\rho\sigma}(m) m^{-s}, \quad \Phi_\nu(s) = \sum_{m=1}^{\infty} a^\nu(m) m^{-s}.$$

Den Faktor  $t^{-s}$  lasse ich hier bei Seite (anders als in  $T_n$  II!), da wir in dieser Arbeit nur mit den Fällen  $t = 1$  und  $t = N$  zu tun haben werden. Die Matrix  $\Phi(s) = (\Phi_{\rho\sigma}(s))$  aus Dirichlet-Reihen, welche der Matrix  $B(\tau)$  korrespondiert, hat endlich wegen der Produkt-Regel (48a) die Entwicklung

$$(51) \quad \Phi(s) = \prod_p (E - \lambda(p) p^{-s} + \varepsilon(p) p^{k-1-2s} E)^{-1}$$

E ist die Einheitsmatrix des Grades  $\kappa$ , wofür wir auch 1 schreiben. Bei den Primzahlen  $p$ , welche in der Stufe  $N$  aufgehen, ist die Klammer in dem Produkt (51) höchstens vom Grade 1 in  $p^{-s}$ , und ferner  $= 1$ , wenn  $p$  überdies in  $\frac{N}{t}$  aufgeht. Zur einfachen Bezeichnung solcher Euler-Produkte werde fortan eine Dirichlet-Reihe  $\varphi(s)$  ein **kanonisches Euler-Produkt** zu  $k, N, t, \varepsilon$  genannt, wenn

$$(52) \left\{ \begin{array}{l} 1) \varphi(s) \text{ die Dirichlet-Reihe einer Modulform mit diesen} \\ \quad k, N, t, \varepsilon \text{ ist,} \\ 2) \text{ eine Entwicklung gilt} \\ \quad \varphi(s) = \prod_p (1 - a_p p^{-s} + \varepsilon(p) p^{k-1-2s})^{-1} \\ \quad \left( a_p = 0, \text{ wenn } p \left| \frac{N}{t} \text{ und } p \nmid t \right. \right). \end{array} \right.$$

Diese Benennung gebrauchen wir auch entsprechend bei Dirichlet-Reihen, deren Koeffizienten kommutative Matrizen sind. Bemerkenswert ist folgendes: Wenn eine Dirichlet-Reihe zu einer Modulfunktion mit  $t = 1$  gehört und wenn sie überhaupt ein Euler-Produkt ist, so ist sie ein kanonisches Euler-Produkt<sup>1</sup>.

Geht man von der Basis  $F^p$  der obigen linearen Schar durch eine lineare Substitution mit der Matrix  $A$  zu der Basis  $A(F)$  über, so gehen  $B(\tau), \Phi(s)$  resp. in die äquivalenten Matrizen

$$A \cdot B(\tau) \cdot A^{-1}, \quad A \cdot \Phi(s) \cdot A^{-1}$$

über. Die charakteristischen Wurzeln der Matrix  $B$  gehören ebenfalls der Schar der  $F^p$  an und sind identisch mit denjenigen Individuen der Schar, deren Dirichlet-Reihe ein

<sup>1</sup>  $T_n$  II, Satz 42.

kanonisches Euler-Produkt ist, ebenso auch, abgesehen von konstanten Faktoren, identisch mit denjenigen  $F(\tau)$  der Schar, welche **Eigenfunktionen** aller Operatoren  $T_m^t$  sind, d. h. den Gleichungen

$$F \mid T_m^t = \omega_m F, \quad m = 1, 2, \dots$$

mit konstanten  $\omega_m$  genügen. Die  $\omega_m$  sind dann grade die Entwicklungskoeffizienten jener charakteristischen Wurzeln. Jede Eigenfunktion ist also für sich ein abgeschlossenes System. Weitere abgeschlossene Systeme sind

- alle Modulformen
- alle Eisenstein-Reihen
- alle Spitzenformen

mit demselben  $k, N, t, \varepsilon$ . Sind die charakteristischen Wurzeln von  $B(\tau)$  alle verschieden, so sind sie linear unabhängig, und  $B(\tau)$  ist einer Diagonalmatrix äquivalent und umgekehrt. Bezüglich der Frage nach der simultanen Reduktion der Matrizen  $\lambda(m)$  auf Diagonalgestalt hat nun Herr PETERSSON<sup>1</sup> folgenden Fundamentalsatz bewiesen:

**Satz 17:** Bei jeder abgeschlossenen Schar von Modulformen sind die Matrizen  $\lambda(n)$  mit  $(n, N) = 1$  simultan auf Diagonalform transformierbar. Ihre charakteristischen Wurzeln  $\omega_n$  haben bei Spitzenformen die Eigenschaft:

$$\omega_n \sqrt{\varepsilon(n)^{-1}} \text{ ist reell.}$$

Bei jeder abgeschlossenen Schar vom Teiler  $t = 1$  ist daher die Matrix  $B(\tau)$  einer Diagonalmatrix äquivalent. Und hieraus folgt

<sup>1</sup> H. PETERSSON, Konstruktion der sämtlichen Lösungen einer Riemannschen Funktionalgleichung durch Dirichlet-Reihen mit Eulerscher Produktentwicklung. I, II, III. Math. Ann. 116 (1939) und 117 (1940), zitiert als K I, K II, K III.

**Satz 18:** Die Dirichlet-Reihe jeder normierten Funktion vom Teiler 1 ist eindeutig als lineare Kombination von kanonischen Euler-Produkten darstellbar.

Für andere Teiler  $t$  ist im allgemeinen ein solcher Satz nicht mehr richtig. Man muss dann die Bedingung »kanonisch« bei den Summanden fallen lassen.

Das besonders einfache Verhalten der Funktionen vom Teiler 1 gibt den Anlass, jeder Reihe vom Teiler  $t$  eine Reihe vom Teiler 1 zuzuordnen:

Unter der **reduzierten Reihe** zu einer Reihe  $F(\tau)$   $= \sum_{m=0}^{\infty} a(m) z^m$  bzw.  $\varphi(s) = \sum_{m=1}^{\infty} a(m) m^{-s}$  verstehen wir diejenige Potenzreihe bzw. Dirichlet-Reihe

$$\tilde{F}(\tau) = \sum_{(m,N)=1} a(m) z_N^m \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\varphi}(s) = \sum_{(m,N)=1} a(m) m^{-s},$$

welche aus der ursprünglichen Reihe durch Streichung aller Glieder  $a(m)$  mit  $(m, N) > 1$  hervorgeht, unter gleichzeitiger Ersetzung von  $z$  durch  $z_N$  bei der Potenzreihe.

**Satz 19:** Die reduzierte Reihe  $\tilde{F}(\tau)$  zu  $F(\tau)$  ist wieder eine Modulform von derselben Dimension, Stufe und Charakter wie  $F(\tau)$ , aber vom Teiler 1.

Beweis. Wir zeigen gleich noch etwas mehr, was für den Beweis des Satzes 22 nachher erforderlich ist, aber sonst später nicht mehr gebraucht wird. Es sei  $M$  ein positiver Teiler von  $N$ . Aus der Reihe  $F(\tau)$  leiten wir die Reihe

$$F(\tau, M) = \sum_{(m,M)=1} a(m) z_M^m$$

ab und zeigen, dass auch sie dieselbe Dimension, Stufe und Charakter wie  $F(\tau)$  hat, aber vom Teiler  $\frac{N}{M}$  ist. Der Operator

$$S_M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & M \end{pmatrix}$$

führt nämlich die Funktion  $F(\tau)$  wieder in eine Form der Stufe  $N$  über, wie sich aus

$$S_M \cdot \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} S_M^{-1} = \begin{pmatrix} a & bM^{-1} \\ Mc & d \end{pmatrix}$$

ergibt. Überdies ist offenbar

$$F|S_M \cdot U^M = F|S_M.$$

Daher ist mit beliebigen Konstanten  $x_l$  und  $\zeta_M = e^{\frac{2\pi i}{M}}$  auch

$$(54) \left\{ \begin{aligned} F|L_M &= M^k \sum_{l \bmod M} x_l F|S_M U^l = \sum_{l \bmod M} x_l F\left(\frac{\tau+l}{M}\right) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} z_M^m a(m) \sum_{l \bmod M} x_l \cdot \zeta_M^{lm} \end{aligned} \right.$$

eine Funktion der Stufe  $N$ . Wir wählen  $x_l$  so, dass

$$\sum_{l \bmod M} x_l \zeta_M^{lm} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } (m, M) = 1, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

was offenbar eindeutig möglich ist. Hieraus folgt

$$(55) \quad x_{n \cdot l} = x_l, \text{ wenn } (n, M) = 1.$$

Mit diesen  $x_l$  ist dann (54) genau die Reihe  $F(\tau, M)$ ; sie hat den Teiler  $\frac{N}{M}$ . Ihr Verhalten bei  $R_n = \begin{bmatrix} n^{-1} & 0 \\ 0 & n \end{bmatrix}$  folgt aus

$$\begin{aligned} U^l R_n &= R_n U^{ln^2}; \quad S_M R_n S_M^{-1} = \begin{bmatrix} n^{-1} & * \\ 0 & n \end{bmatrix} \\ \sum_l x_l S_M U^l R_n &= \sum_l x_l S_M R_n U^{ln^2} = \varepsilon(n) \sum_l x_l S_M U^l \end{aligned}$$

also

$$(55a) \quad F(\tau, M) | R_n = \varepsilon(n) \cdot F(\tau, M).$$

Mit  $M = N$  ist dann unser Satz 19 bewiesen.

Ist speziell  $F$  eine Eisenstein-Reihe, so ist nach (54) auch  $\tilde{F}$  eine solche, und deren Dirichlet-Reihe ist nach  $T_n$  II, Satz 44, 45 eindeutig in die Gestalt

$$\sum_{\chi_1, \chi_2} C(\chi_1, \chi_2) \cdot L(s-k+1, \chi_1) \cdot L(s, \chi_2)$$

zu setzen, wo die  $C$  Konstante und die  $\chi_1, \chi_2$  gewisse Restcharaktere mod  $N$  sind.

Wenn die Funktionen  $F^P(\tau)$  vom Typus  $(-k, N, \varepsilon(n))$  eine Schar vom Range  $\kappa$  erzeugen, so hat die Schar der  $F^P(\tau, M)$  einen Rang  $\kappa(M) \leq \kappa$ ; speziell ist auch stets der Rang  $\tilde{\kappa}$  der Schar der reduzierten Reihen  $\tilde{\kappa} \leq \kappa$ .

**Satz 20:** Wenn in den obigen Bezeichnungen bei einer abgeschlossenen Schar  $\tilde{\kappa} = \kappa$  ist, so ist die Matrix  $B(\tau)$  zur Schar der  $F^P(\tau)$  auf Diagonalform transformierbar, und jedes Element der Schar kann also als lineare Kombination der charakteristischen Wurzeln dieser Matrix dargestellt werden.

Beweis. Wir bemerken zunächst, dass der Operator

$$L_N = N^k \sum_{l \bmod N} x_l \cdot S_N \cdot U^l$$

der nach (54) die Reihe  $F(\tau)$  in ihre reduzierte überführt, mit allen  $T_n$ , wo  $(n, N) = 1$ , vertauschbar ist. Das folgt sogleich aus

$$S_N \cdot T_n = T_n \cdot S_N \quad (\text{Hilfssatz 3 in } T_n \text{ II, § 7})$$

$$U^l \cdot T_n = T_n \cdot U^{ln} \quad (\text{Satz 33 in } T_n \text{ II, § 5})$$

und der Gl. (55). Besteht daher

$$F^{\rho} | T_n = \sum_{\sigma} \lambda_{\rho\sigma}(n) F^{\sigma}$$

so gilt auch

$$\tilde{F}^{\rho} | T_n = \sum_{\sigma} \tilde{\lambda}_{\rho\sigma}(n) \tilde{F}^{\sigma}$$

(was auch direkt an den Potenzreihen festgestellt werden kann). Ist daher  $\tilde{\kappa} = \kappa$ , sind also die  $\tilde{F}^{\rho}(\tau)$  ebenfalls linear unabhängig, so sind die Matrizen  $\tilde{\lambda}(n)$ , definiert durch  $T_n$  zu den  $\tilde{F}^{\rho}(\tau)$ , die gleichen wie die  $\lambda(n)$  zu den  $F^{\rho}(\tau)$ . Nach dem Fundamentalsatz von Herrn PETERSSON ist nun die Matrix  $\tilde{B}(\tau)$  der reduzierten Reihen in jedem Fall einer Diagonalmatrix äquivalent, und der Ring der  $\tilde{\lambda}(n)$  ist überdies maximal. Wegen  $\tilde{\kappa} = \kappa$  haben die  $\lambda(m)$  aus  $B(\tau)$  denselben Grad  $\tilde{\kappa}$  und für  $(n, N) = 1$  ist ausserdem  $\lambda(n) = \tilde{\lambda}(n)$ . Da nun die  $\lambda(m)$  mit den  $\lambda(n)$  vertauschbar sind, so liegen die  $\lambda(m)$  bereits sämtlich in dem Ring der  $\lambda(n)$  und sind daher ebenfalls auf Diagonalform reduzierbar.

Daraus folgt weiter

**Satz 21:** Ist  $\tilde{\kappa} = \kappa$  in den Bezeichnungen von Satz 20, so ist jede Funktion der Schar, welche Eigenfunktion nur der  $T_n$  mit  $(n, N) = 1$  ist, auch Eigenfunktion aller  $T_m^N$ .

Denn die charakteristischen Wurzeln von  $B(\tau)$  sind durch ihre reduzierte Reihe, d. h. durch ihre Eigenwerte bei den  $T_n$  mit  $(n, N) = 1$ , bereits eindeutig bestimmt.

**Satz 22:** Bei einer linearen Schar von Modulformen des Typus  $(-k, N, \varepsilon(n))$  vom Range  $\kappa$  ist sicher dann  $\tilde{\kappa} = \kappa$ , wenn der Charakter  $\varepsilon(n)$  ein eigentlicher Charakter mod  $N$  ist.

Beweis. Es sei  $N = q_1^{r_1} \dots q_s^{r_s}$ , wo die  $q_i$  die verschiedenen Primfaktoren von  $N$  sind.  $F^\rho(\tau)$ , ( $\rho = 1, 2, \dots, \kappa$ ) seien die  $\kappa$  Erzeugenden der gegebenen Schar. Wir setzen

$$M_0 = 1, \quad M_{i+1} = M_i \cdot q_{i+1}^{r_{i+1}} \quad (i = 0, 1, \dots, s-1)$$

und bilden für jedes  $i = 0, 1, \dots, s$  die aus den Funktionen  $F^\rho(\tau, M_i)$  erzeugte Schar, welche bei dem Beweis von Satz 19 definiert wurden. Für den Rang  $\kappa_i$  dieser Schar gilt offenbar

$$\kappa_0 = \kappa \geq \kappa_1 \geq \kappa_2 \geq \dots \geq \kappa_{s-1} \geq \kappa_s = \check{\kappa}.$$

Wäre nun Satz 22 falsch, also  $\kappa > \check{\kappa}$ , so müsste in jener Kette von Ungleichungen mindestens einmal das Zeichen  $>$  gelten; es sei etwa

$$\kappa_i > \kappa_{i+1}.$$

In der Schar der  $F^\rho(\tau, M_i)$  gäbe es dann eine nicht-identisch verschwindende Funktion

$$G(\tau) = F(\tau, M_i) \not\equiv 0, \quad \text{aber } F(\tau, M_{i+1}) \equiv 0.$$

Der Kürze halber sei

$$M_i = M, \quad q_{i+1} = q$$

gesetzt, dann muss also sein

$$(56) \quad G\left(\tau + \frac{M}{q}\right) = G(\tau),$$

während überdies nach (55 a)

$$G \mid R_n = \varepsilon(n) G.$$

Hieraus folgt aber, dass  $\varepsilon(n)$  bereits ein Charakter mod  $\frac{N}{q}$ , also kein eigentlicher Charakter mod  $N$  ist. Um das ein-

zusehen, bedenken wir, dass nach (56) für alle ganzen  $x, y$  auch

$$(56 a) \quad G \left( \begin{pmatrix} 1 & xMq^{-1} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ N & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & yMq^{-1} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) = G$$

ist. Das Produkt dieser drei Operatoren

$$A = \begin{pmatrix} 1 + xMNq^{-1}, & (1 + yMNq^{-1})xMq^{-1} + yMq^{-1} \\ N, & 1 + yMNq^{-1} \end{pmatrix}$$

soll nun durch passende Wahl von  $x, y$  eine ganzzahlige Matrix werden, wo das Element rechts oben eine durch  $N$  teilbare ganze Zahl ist, d. h.

$$(1 + yMNq^{-1})x + y \equiv 0 \pmod{\frac{Nq}{M}}.$$

Hieraus kann  $x$  bestimmt werden, wenn nur

$$(56 b) \quad (1 + yMNq^{-1}, N) = 1.$$

Dann aber ist  $A$  eine Modulsstitution mit

$$A \equiv R_l \pmod{N}, \text{ wo } l \equiv 1 + yMNq^{-1} \pmod{N}$$

und daher

$$G|A = \varepsilon(l) \cdot G; \quad \text{also nach (56 a) } \varepsilon(1 + yMNq^{-1}) = 1$$

für jedes  $y$  mit der Bedingung (56 b). Das bedeutet aber

$$\varepsilon(l) = 1, \text{ wenn } l \equiv 1 \pmod{Nq^{-1}} \text{ und } (l, N) = 1,$$

also wäre  $\varepsilon(n)$  bereits ein Charakter mod  $\frac{N}{q}$ , gegen die Voraussetzung. Damit ist Satz 22 bewiesen.

Aus den Sätzen 18, 20, 22 folgen sofort als Hauptergebnisse der allgemeinen Theorie

**Satz 23:** Die reduzierte Dirichlet-Reihe einer jeden Modulform eines beliebigen Typus ist als lineare Kombination der eindeutig bestimmten reduzierten kanonischen Euler-Produkte zu diesem Typus darstellbar.

**Satz 24:** Auch die vollständige Dirichlet-Reihe jeder Modulform eines Typus  $(-k, N, \varepsilon(d))$  ist, falls  $\varepsilon(n)$  ein eigentlicher Charakter mod  $N$  ist, als lineare Kombination der eindeutig bestimmten kanonischen Euler-Produkte zu diesem Typus darstellbar.

Bei allen diesen Funktionen ist der Operator  $T_N^N$  eng verknüpft mit dem Operator

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ N & 0 \end{pmatrix}, \quad H^2 = (-1)^k \cdot N^{-k}.$$

Zunächst gilt

**Satz 25:** Durch  $H$  geht jede Funktion des Typus  $(-k, N, \varepsilon(d))$  in eine Funktion des konjugiert-komplexen Typus über.

Das folgt unmittelbar aus der Gleichung

$$(57) \quad H \cdot \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \cdot H^{-1} = \begin{pmatrix} d & -cN^{-1} \\ -bN & a \end{pmatrix}.$$

Der Operator  $T_N^N$  kann dann auch so geschrieben werden:

$$(58) \quad \left\{ \begin{array}{l} T_N^N = N^{k-1} \sum_{l \bmod N} \begin{pmatrix} 1 & l \\ 0 & N \end{pmatrix} = (-1)^k \cdot N^{k-1} \cdot H \cdot W \\ \text{mit } W = \sum_{l \bmod N} TU^l. \end{array} \right.$$

Ist die Stufe  $N$  eine Primzahl, so ist jeder Charakter  $\varepsilon(d)$ , der nicht der Hauptcharakter ist, ein eigentlicher Charakter mod  $N$ . Bei einer Schar von Funktionen des Haupttypus, vom Range  $\kappa$ , ist in diesem Fall die Differenz

$\kappa - \tilde{\kappa}$  gleich der Anzahl der Funktionen erster Stufe, welche in der Schar enthalten sind, wie man leicht nach der Methode von Satz 22 zeigt. Daraus ergibt sich folgende Erweiterung von Satz 24:

**Satz 24a:** Bei Primzahlstufe ist die Dirichlet-Reihe jeder Spitzenform des Haupttypus mit  $k < 12$  und  $k = 14$ , sowie jeder Form des Haupttypus mit  $k = 2$  als lineare Kombination von kanonischen Euler-Produkten darstellbar.

Denn in diesen Fällen ist  $\kappa = \tilde{\kappa}$ , weil es hier keine Spitzenformen der ersten Stufe, bzw. bei  $k = 2$  überhaupt keine Formen der ersten Stufe gibt.

Weiterhin sei in diesem Paragraphen die Stufe  $N$  eine ungrade Primzahl  $q$ . Hier lässt sich wegen der einfachen Eigenschaften des Operators  $W$  nach § 2 die Frage nach der Anzahl der kanonischen Produkte zum *Haupttypus*  $(-k, q, 1)$  auf eine Frage über Funktionen erster Stufe zurückführen. Die Matrix  $B(\tau)$  zum vollen System des Haupttypus<sup>1</sup> ist nämlich dann und nur dann auf Diagonalf orm transformierbar, wenn bei den kanonischen Euler-Produkten der *ersten* Stufe und der Dimension  $-k$  alle Eigenwerte  $\lambda_q$  des Operators  $T_q$

$$(59) \quad \lambda_q^2 \mp 4q^{k-1}$$

haben. Auch die Eigenwerte des Operators  $T_q^q$  für die Funktionen des Haupttypus kann man angeben. (Siehe auch § 8).

Bei dem *Nebentypus* gibt es nun noch eine feinere Unterscheidung der kanonischen Euler-Produkte, die später arithmetisch wichtig wird. Die beiden verschiedenen irreduziblen Darstellungen  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  und  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  vom Grade  $\frac{q+1}{2}$ , die nach Satz 4 bei Funktionen des Nebentypus vorkom-

<sup>1</sup> PETERSSON, K II.

men können, nennen wir abkürzend »entgegengesetzt«. Nach der allgemeinen Theorie in § 12  $T_n$  II geht eine Funktion  $f(\tau)$  vom Nebentypus mit irreduziblem  $\mathfrak{D}(f)$  durch die Operatoren  $T_n$  mit  $(n, q) = 1$  in eine Funktion wieder mit einer irreduziblen Darstellung über, die nun gleich oder entgegengesetzt der ursprünglichen  $\mathfrak{D}(f)$  ist, je nachdem ob  $\chi(n) = +1$  oder  $= -1$  ist.

Wir wollen nun untersuchen, wie die kanonischen Euler-Produkte sich bezüglich der irreduziblen Darstellungen verhalten. Das Zeichen  $n$  bedeutet bis zum Schluss dieses Paragraphen stets eine durch  $q$  nicht teilbare natürliche Zahl. Zerlegt man eine Funktion  $F(\tau)$  vom Nebentypus in

$$F(\tau) = f(\tau) + f'(\tau),$$

wo  $\mathfrak{D}(f) = \mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  und  $\mathfrak{D}(f') = \mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$ , was nach (33) (34) stets eindeutig möglich ist, so ist nach dem obigen

$$F|T_n = f|T_n + f'|T_n$$

die entsprechende Zerlegung für  $F|T_n$ . Jetzt habe  $F(\tau)$  ein kanonisches Euler-Produkt, also  $F|T_n = \lambda_n F$ , dann ist

$$(60) \begin{cases} f|T_n = \lambda_n f, & f'|T_n = \lambda_n f', & \text{wenn } \chi(n) = +1 \\ f|T_n = \lambda_n f', & f'|T_n = \lambda_n f, & \text{wenn } \chi(n) = -1. \end{cases}$$

und daher

$$(61) \quad (f-f')|T_n = \chi(n) \lambda_n (f-f').$$

Nach Satz 21 ist daher auch  $f-f'$  Eigenfunktion aller  $T_m^q$ , hat also ein kanonisches Produkt. Ein solches Produkt heiße nun **zweigliedrig**, wenn weder  $f$  noch  $f'$  identisch verschwinden, im andern Falle **eingliedrig** und zwar

zu  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  (resp.  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$ ) gehörig, wenn  $F = f$  (resp.  $F = f'$ ). Mit  $a_2$  sei die Anzahl aller verschiedenen Paare  $f+f'$ ,  $f-f'$  von zweigliedrigen Spitzenformen mit kanonischem Produkt, mit  $a$ ,  $a'$  die Anzahl der eingliedrigen Spitzenformen zu  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  und  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  bezeichnet. Dann ist

$$2a_2 + a + a'$$

die Anzahl aller Spitzenformen des Nebentypus, also die Zahl  $Y(k)$  aus Satz 8, während

$$a_2 + a = y_1(k), \quad a_2 + a' = y_2(k)$$

die Anzahl aller Spitzenformen zu  $\mathfrak{G}$  resp.  $\mathfrak{G}'$  sind. Wir zeigen nun

**Satz 26:** Es gibt kein eingliedriges kanonisches Produkt zur Darstellung  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Nichtrest):  $a' = 0$ .

Beweis:  $f'(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} a(m)z^m$  sei eine Funktion zu  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  mit kanonischem Produkt. Darnach ist  $a(m) = \lambda_m$  der Eigenwert von  $f'(\tau)$  bei  $T_m^q$  und daher nach (60)

$$a(n) = 0, \text{ wenn } \chi(n) = -1.$$

Andrerseits ist  $f'(\tau)$  Eigenfunktion von  $T_q^q$ , also nach (58) auch von  $H \cdot W$ , aber auch von  $W$ , weil  $\mathfrak{D}(f')$  irreduzibel, daher wegen  $W^2 = (-1)_q^k$

$$(62) \quad f' | H = c \cdot f' \text{ mit konstanten } c.$$

Nun hat aber die Zugehörigkeit von  $f'(\tau)$  zu  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Nichtrest) nach (36) zur Folge, dass in

$$(63) \quad f' | T = \sum_{m=0}^{\infty} b(m)z_q^m$$

alle  $b(n) = 0$  sind, wo  $\chi(n) = +1$ . Aus (62) (63) folgt aber

$$b(m) = ca(m), \quad m = 0, 1, \dots,$$

mithin ist  $c \neq 0$  und alle  $b(n) = 0, a(n) = 0$ ; bei einem kanonischen Euler-Produkt muss aber  $a(1) = 1$  sein, was zum Widerspruch führt. Daraus folgt dann

**Satz 27:** Bei  $q \equiv 1 \pmod{4}$  gibt es überhaupt keine eingliedrigen kanonischen Euler-Produkte des Nebentypus. Bei  $q \equiv 3 \pmod{4}$  ist die Anzahl solcher eingliedrigen Spitzenformen zur Darstellung  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}(\text{Rest})$  gleich  $y_1(k) - y_2(k)$ , also (für  $q > 3, k > 1$ ) gleich der Klassenzahl des Körpers  $K(\sqrt{-q})$ , nach Satz 9.

#### § 4. Ganzzahlige quadratische Formen.

Es sei  $f$  eine grade natürliche Zahl und

$$Q(x) = Q(x_1, x_2, \dots, x_f) = \sum_{1 \leq r \leq s \leq f} b_{rs} x_r x_s = b_{11} x_1^2 + b_{12} x_1 x_2 + \dots$$

eine positiv-definite quadratische Form in den  $f$  Variablen, deren Koeffizienten  $b_{rs}$  in dieser Schreibweise ganze rationale Zahlen sind. Das Doppelte derselben

$$2Q = \sum_{r,s=1}^f a_{rs} x_r x_s = a_{11} x_1^2 + 2a_{12} x_1 x_2 + \dots = \sum_{r,s} \frac{\partial^2 Q}{\partial x_r \partial x_s} x_r x_s$$

heisse eine **grade Form**; hier sind die Koeffizienten der Quadrate  $x_r^2$

$$a_{rr} = 2b_{rr}$$

während allgemein

$$a_{rs} = \frac{\partial^2 Q}{\partial x_r \partial x_s}$$

$$a_{rs} = a_{sr} = b_{rs} \quad (r < s)$$

$Q$  werde **primitiv** genannt, wenn die  $b_{rs}$  ohne gemeinsamen Teiler sind. Zu der Form  $2Q$  gehört die ganzzahlige symmetrische Matrix

$$\mathfrak{A} = (a_{rs}) \text{ vom Grade } f.$$

Ihre (positive) Determinante sei  $D$  und nach einem zweckmässigen Vorschlag von H. BRANDT werde

$(-1)^{\frac{f}{2}} D = \Delta$  die »**Diskriminante**« von  $Q$  genannt:

$$(64) \quad \Delta = \text{Diskr. } Q = (-1)^{\frac{f}{2}} \text{Det.} \left| \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial x_r \partial x_s} \right) \right|.$$

Ist  $D$  ungrade, so ist übrigens stets

$$(65) \quad (-1)^{\frac{f}{2}} D \equiv 1 \pmod{4}.$$

Die Matrix  $\mathfrak{A}$  besitzt eine symmetrische Reziproke

$$\mathfrak{A}^{-1} = \frac{1}{D} (A_{rs}),$$

wobei  $A_{rs}$  die Unterdeterminanten  $(2k-1)$ -ten Grades von  $\mathfrak{A}$  sind. Hier sind die Diagonalelemente  $A_{rr}$  wieder grade Zahlen, als Determinanten ungraden Grades, deren Matrizen mod 2 gleichzeitig symmetrisch und alternierend sind. Es bedeute weiter  $\delta$  den grössten gemeinsamen Teiler

$$(66) \quad \delta = \left( \frac{A_{11}}{2}, \dots, \frac{A_{rr}}{2}, \dots, A_{rs}, \dots \right),$$

sodass die Matrix

$$(67) \quad \mathfrak{A}^* = \left( \frac{A_{rs}}{\delta} \right)$$

noch die Matrix einer graden quadratischen Form  $2Q^*$  ist. Diese eindeutig durch  $Q$  bestimmte Form  $Q^*$  heisse die (primitive) **Adjungierte** von  $Q$ . Der Zusatz »primitiv« bei

dieser Benennung mag im Folgenden der Einfachheit halber wegbleiben, da wir den sonst üblichen Begriff der Adjungierten in dieser Arbeit nicht verwenden.

Satz 28:  $Q^{**} = \frac{1}{\beta} Q$ , wo  $\beta$  der gr. gem. T. der Koeffizienten  $b_{rs}$  von  $Q$  ist.

Beweis: Nach (67) gilt allgemein

$$\mathfrak{A}^* = \frac{D}{\delta} \cdot \mathfrak{A}^{-1}$$

und wenn  $\mathfrak{A}^{**}, D^*, \delta^*$  die entsprechende Bedeutung für  $Q^*$  haben, ist also

$$\mathfrak{A}^{**} = \frac{D^*}{\delta^*} \cdot \mathfrak{A}^{*-1} = \frac{D^* \cdot \delta}{\delta^* \cdot D} \cdot \mathfrak{A}.$$

Dabei ist

$$D^* = \text{Det. } \mathfrak{A}^* = \frac{D^{f-1}}{\delta^f}.$$

Da  $\frac{1}{\beta} Q$  eine primitive Form und  $\frac{1}{\beta} \mathfrak{A}$  die Matrix der graden Form  $\frac{2Q}{\beta}$  ist, so gilt nach (67)

$$\frac{D^* \cdot \delta}{\delta^* \cdot D} \beta = 1, \quad \delta^* = \delta \cdot \frac{D^*}{D} \cdot \beta.$$

Die offenbar ganze Zahl

$$(68) \quad N = \frac{D}{\delta}$$

heisse die **Stufe der quadratischen Form  $Q$** . Sie ist, abgesehen von dem Faktor 2, der höchste zusammengesetzte Elementarteiler der Matrix  $\mathfrak{A}$ .

Nach den obigen Formeln ist

$$\delta^* = \frac{\delta \cdot \beta}{D} \cdot \frac{D^{f-1}}{\delta^f} = \beta \cdot \frac{N^{f-1}}{D}$$

eine ganze Zahl und da  $\beta^f$  in  $D$  aufgeht, so ist  $\beta$  ein Teiler von  $N$ , und  $D$  ein Teiler von  $N^f$ . Daher

**Satz 29:** Zu gegebener Stufe  $N$  und Variabelnzahl  $f$  gibt es nur endlich viele Diskriminanten quadratischer Formen. Sie sind Teiler von  $N^f$ .

**Satz 30:** Stufe und Diskriminante einer quadratischen Form enthalten dieselben Primfaktoren.

Ist weiter  $Q$ , wie im Folgenden oft vorausgesetzt, eine primitive Form, so ist  $\beta = 1$ , und nach Satz 28 folgt  $Q^{**} = Q$ . Endlich hat für jede natürliche Zahl  $t$  die ganzzahlige Form  $Q$  dieselbe primitive Adjungierte  $Q^*$  wie die Form  $tQ$ .

Die zahlentheoretische Funktion  $\varepsilon(n)$ , welche für  $n > 0$  durch das Restsymbol  $\varepsilon(n) = \left(\frac{\Delta}{n}\right)$ , und für  $n < 0$  durch  $\varepsilon(n) = (-1)^{\frac{f}{2}} \varepsilon(-n)$  definiert ist, heisse der **Charakter der quadratischen Form  $Q$** . Es zeigt sich, dass dieses  $\varepsilon(n)$  ein Restcharakter mod  $N$  ist. Dies folgt für uns am einfachsten als Nebenresultat aus der in § 5 entwickelten Theorie der Thetafunktionen (Satz 34). Die drei Angaben  $\left(-\frac{f}{2}, N, \varepsilon(n)\right)$  werden zweckmässig als der **Typus von  $Q$**  bezeichnet.

Wenn  $Q_1(x), Q_2(y)$  dieselbe Stufe  $N$  und die Charaktere  $\varepsilon_1(n), \varepsilon_2(n)$  haben, so hat die Form  $Q = Q_1(x) + Q_2(y)$  die Stufe  $N$  und den Charakter  $\varepsilon_1(n) \cdot \varepsilon_2(n)$ .

Zur Aufstellung von ganzzahligen Formen mit gegebener Diskriminante kann man in folgender Art vorgehen, die auch bei numerischen Rechnungen noch gut durchführbar ist. Ausgehend von einer ganzzahligen positiven Form  $Q(x)$ , deren Diskr. den Betrag  $D$  haben möge, gewinnt man unter Einführung von  $f+1$  ganzzahligen Konstanten  $\mu, g_i$  die Form

$$Q_1(x) = Q(x) + \mu \left( \sum_{i=1}^f g_i x_i \right)^2.$$

Zur Berechnung ihrer Diskr.  $(-1)^{\frac{f}{2}} D_1$  benutzt man zweckmässig die Sprache der Matrizen-Theorie. Der Form  $2Q(x)$  entspricht die ganzzahlige symmetrische Matrix  $\mathfrak{A}$ ; die  $g_i$  und  $x_i$  fassen wir zu je einer Matrix  $g, \mathfrak{E}$  von  $f$  Zeilen und einer Spalte zusammen, bezeichnen allgemein durch den Akzent' die transponierte Matrix und haben dann

$$2Q(x) = \mathfrak{E}' \mathfrak{A} \mathfrak{E}, \quad \left( \sum g_i x_i \right)^2 = \mathfrak{E}' g g' \mathfrak{E} = (\mathfrak{E}' g)^2.$$

Die Matrix  $\mathfrak{A}_1$  von  $2Q_1$  ist also

$$\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A} + 2\mu g g', \quad 2Q_1(x) = \mathfrak{E}' \mathfrak{A}_1 \mathfrak{E},$$

und ihre Determinante

$$(69) \quad D_1 = |\mathfrak{A}_1| = D(1 + 2\mu g' \mathfrak{A}^{-1} g).$$

Um das einzusehen, transformiere man  $\mathfrak{A}$  durch eine reelle Matrix  $\mathfrak{M}$  in die Einheits-Matrix  $\mathfrak{E}$

$$\mathfrak{M} \cdot \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{M}' = \mathfrak{E}.$$

Dann ist

$$D_1 |\mathfrak{M}|^2 = D_1 \cdot D^{-2} = |\mathfrak{M} \cdot \mathfrak{A}_1 \cdot \mathfrak{M}'| = |\mathfrak{E} + 2\mu \mathfrak{M} g g' \mathfrak{M}'|.$$

Setzt man  $v = \mathfrak{M} \cdot g$  mit den Komponenten  $v_1, \dots, v_f$ , so ist

$$\mathfrak{E}' (\mathfrak{E} + 2\mu \mathfrak{M} g g' \mathfrak{M}') \mathfrak{E} = \sum x_i^2 + 2\mu \left( \sum v_i x_i \right)^2.$$

Durch eine orthogonale Substitution, deren erste Zeile

$$y_1 = \frac{1}{\rho} \sum v_i x_i \quad \text{mit} \quad \rho = \sqrt{\sum v_i^2}$$

lautet, geht diese Form über in

$$\sum_{i=1}^f y_i^2 + 2\mu y_1^2 \sum_{i=1}^f v_i^2,$$

und deren Determinante ist offenbar

$$1 + 2\mu \sum_{i=1}^f v_i^2 = 1 + 2\mu v' v = 1 + 2\mu g' \mathfrak{X}^{-1} g,$$

womit (69) bewiesen ist. Gleichzeitig erkennt man, dass auch  $Q_1$  positiv ist, wenn nur  $D_1 > 0$ . Für die reziproke Matrix zu  $\mathfrak{X}_1$  findet man

$$\begin{aligned} \mathfrak{X}_1^{-1} &= \mathfrak{X}^{-1} - 2\mu \frac{D}{D_1} \mathfrak{X}^{-1} g g' \mathfrak{X}^{-1} \\ D_1 \mathfrak{r}' \mathfrak{X}_1^{-1} \mathfrak{r} &= D_1 \mathfrak{r}' \mathfrak{X}^{-1} \mathfrak{r} - 2\mu D (\mathfrak{r}' \mathfrak{X}^{-1} \mathfrak{r})^2. \end{aligned}$$

Führt man die Teiler  $\delta, \delta_1$  von  $Q$  und  $Q_1$  nach (66) ein und damit die adjungierten Formen  $Q^*$  und  $Q_1^*$ , so erhält man

$$D_1 \mathfrak{r}' \mathfrak{X}_1^{-1} \mathfrak{r} = 2\delta_1 Q_1^*(x), \quad D \mathfrak{r}' \mathfrak{X}^{-1} \mathfrak{r} = 2\delta Q^*(x)$$

$$\mathfrak{r}' \mathfrak{X}^{-1} g = \frac{\delta}{D} \sum_{i=1}^f g_i \frac{\partial Q^*}{\partial x_i}$$

$$D_1 = D + 4\mu \delta Q^*(g)$$

$$\delta_1 Q_1^*(x) = \frac{D_1}{D} \delta Q^*(x) - \frac{\mu}{D} \delta^2 \left( \sum_{i=1}^f g_i \frac{\partial Q^*}{\partial x_i} \right)^2.$$

Speziell folgt noch für  $\mathfrak{r} = g$

$$\delta_1 Q_1^*(g) = \delta Q^*(g).$$

Nimmt man  $Q(x) = \sum x_i^2$ ,  $\mathfrak{X} = 2\mathfrak{E}$ , so ist bei ungraden  $\mu, g_i$  die Form

$$\frac{1}{2} Q(x) = \frac{1}{2} \left( \sum x_i^2 + \mu \left( \sum g_i x_i \right)^2 \right)$$

noch ganzzahlig, ihre Diskr. hat den Betrag

$$(70) \quad K = 1 + \mu \sum_{i=1}^f g_i^2$$

und ihre Adjungierte ist die gleiche wie die zu  $Q(x)$ , also gleich

$$\frac{K}{2} \sum x_i^2 - \frac{\mu}{2} (\sum g_i x_i)^2.$$

Zusammenfassend formulieren wir

**Satz 31:**  $Q$  sei eine positive ganzzahlige Form mit Diskr.  $(-1)^{\frac{f}{2}} D$ . Mit ganzem  $\mu, g_i$  ist auch

$$Q_1(x) = Q(x) + \mu (\sum g_i x_i)^2$$

positiv, wenn die Determinante von  $2Q_1(x)$ ,

$$D_1 = D + 4\mu \delta Q^*(g)$$

positiv ist. Die Adjungierte zu  $Q_1$  ist gegeben durch

$$\delta_1 Q_1^*(x) = \frac{D_1}{D} \delta Q^*(x) - \frac{\mu}{D} \delta^2 \left( \sum_{i=1}^f g_i \frac{\partial Q^*}{\partial x_i} \right)^2.$$

### § 5. Kugelfunktionen von $f$ Variablen.

Unter einer Kugelfunktion  $\nu$ -ter Ordnung im  $f$ -dimensionalen Raum  $R_f$  versteht man ein homogenes Polynom  $P_\nu(x_1, \dots, x_f)$  mit komplexen Koeffizienten von der Dimension  $\nu$  in den  $f$  Variablen  $x_1, x_2, \dots, x_f$ , welches der Differentialgleichung genügt

$$(71) \quad \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} + \dots + \frac{\partial^2 P}{\partial x_f^2} = 0.$$

Nennt man zwei stetige Funktionen  $F, G$  der  $x_1, \dots, x_f$  orthogonal, wenn<sup>1</sup>

$$(72) \quad \int F \cdot \bar{G} dx_1 \dots dx_f = 0$$

und  $F$  normiert, wenn

$$(73) \quad \int F \cdot \bar{F} dx_1 \dots dx_f = 1$$

(die Integrale sind über das Innere der  $f$ -dimensionalen Einheitskugel zu erstrecken), so ist die obige Definition einer Kugelfunktion  $P_v$  gleichwertig mit folgender:  $P_v$  ist orthogonal zu allen homogenen Polynomen von kleinerer als  $v$ -ter Dimension.

Durch eine beliebige orthogonale Transformation der  $x$  geht offenbar jede Kugelfunktion  $P_v$  wieder in eine Kugelfunktion derselben Ordnung  $v$  über. Eine Kugelfunktion  $P_v$  ist z. B.

$$(74) \quad \left( \sum_{r=1}^f \zeta_r x_r \right)^v$$

wobei  $\zeta_1, \dots, \zeta_f$  irgend welche  $f$  komplexe Konstante mit der Quadratsumme 0 sind. Man erhält die allgemeinste Kugelfunktion  $v$ -ter Ordnung, indem man die Ausdrücke (74), gebildet mit beliebigen zulässigen Konstanten  $\zeta$  linear kombiniert.

**Satz 32:** Die Anzahl der linear unabhängigen Kugelfunktionen  $v$ -ter Ordnung im  $R_f$  ist

$$\frac{(f+v-3)!}{(f-2)!v!} (f+2v-2) \quad (f \geq 2, \quad v = 1, 2, \dots).$$

Der Beweis folgt leicht durch Abzählung der Orthogonalitätsbedingungen. Da zunächst jedes homogene Polynom grader

<sup>1</sup>  $\bar{\alpha}$  bedeutet die konjugiert-komplexe Grösse zu  $\alpha$ .

Dimension orthogonal zu jedem solchen von ungerader Dimension ist, so genügt es, dass  $P_\nu$  orthogonal zu allen homogenen Polynomen der Dimensionen  $\nu-2, \nu-4, \nu-6 \dots$  ist. Bedeutet  $Q_\mu$  ein homogenes Polynom der Dimension  $\mu$ , so ist aber ein bestimmtes  $Q_\nu$  schon orthogonal zu allen  $Q_{\nu-2}, Q_{\nu-4}, \dots$ , wenn es nur orthogonal zu allen  $Q_{\nu-2}$  ist, weil wegen der Homogenität die Orthogonalität zu  $Q_{\nu-4}$  gleichbedeutend mit der zu  $\left(\sum_{r=1}^f x_r^2\right) Q_{\nu-4}$  ist, u. s. f. Man bezeichne die Anzahl der linear unabhängigen  $Q_\mu$  mit festem  $\mu$  mit  $\alpha(\mu)$ , so ist daher die Anzahl der unabhängigen Bedingungen für eine Kugelfunktion  $P_\nu$  gleich  $\alpha(\nu-2)$ . Für  $\alpha(\nu)$  findet man den Wert

$$\alpha(\nu) = \binom{f + \nu - 1}{\nu}$$

und damit ergibt sich die Behauptung von Satz 32.

Die Kugelfunktionen mit demselben  $f, \nu$  lassen sich auf eine einzige Funktion einer Variablen in folgender Art zurückführen: In der Schar dieser Kugelfunktionen wähle man nämlich als Basis  $k$  reelle orthogonale und normierte Elemente  $F_1, F_2, \dots, F_k$ . Dann ist

$$\sum_{l=1}^k F_l(x_1, \dots, x_f) \cdot F_l(y_1, y_2, \dots, y_f)$$

eine Orthogonal-Invariante der beiden Reihen  $x$  und  $y$  und als Polynom daher ein Polynom in den drei Grundinvarianten  $\sum x_r^2, \sum y_r^2, \sum x_r y_r$ . Aus der Homogenität folgt dann weiter, dass dieser Ausdruck von der Gestalt sein muss

$$(75) \quad cH_\nu(u) \cdot \left(\sum x_r^2 \cdot \sum y_r^2\right)^{\frac{\nu}{2}}$$

mit

$$(76) \quad u = \frac{\sum x_r y_r}{\sqrt{\sum x_r^2 \cdot \sum y_r^2}}.$$

Dabei ist  $H_\nu(u)$  ein Polynom des Grades  $\nu$  in der einen Variablen  $u$ . Einen konstanten Faktor  $c$  lassen wir bei der Definition von  $H_\nu$  noch offen. Der obige Ausdruck (75) genügt für alle Wertsysteme  $y$  in den Variablen  $x$  der Differentialgleichung (71). Rechnet man diese Gleichung auf die Variable  $u$  um, so erhält man für  $H_\nu$  die Gleichung

$$(77) \quad (1-u^2) \frac{d^2 H_\nu}{du^2} - u(f-1) \frac{dH_\nu}{du} + \nu(f+\nu-2) H_\nu = 0.$$

Diese Differentialgleichung besitzt ein einziges Integral, das ein Polynom ist, eben jenes  $H_\nu(u)$ , und letzteres ist also hierdurch bis auf einen konstanten Faktor bestimmt. Die Orthogonalitätsbedingungen der  $P_\nu$  lauten in  $u$

$$(78) \quad \int_{-1}^{+1} H_\nu(u) H_\mu(u) (1-u^2)^{\frac{f-3}{2}} du = 0 \quad (\nu \neq \mu)$$

und hieraus schliesst man auch

$$H_\nu(u) = \frac{c}{(1-u^2)^{\frac{f-3}{2}}} \cdot \frac{d^\nu}{du^\nu} \left[ (1-u^2)^{\nu + \frac{f-3}{2}} \right]$$

mit konstantem  $c$ . Für  $f=3$  ist  $H_\nu$  bekanntlich das Legendre-Polynom  $\nu$ -ten Grades in  $u$ . Die ersten  $H_\nu$  sind

$$(79) \quad \left\{ \begin{array}{l} H_0(u) = 1, \quad H_1(u) = u, \\ H_2(u) = u^2 - \frac{1}{f}, \quad H_3(u) = u^3 - u \frac{3f+3}{(f+1)(f+2)}, \\ H_4(u) = u^4 - \frac{6}{f+4} u^2 + \frac{3}{(f+2)(f+4)}. \end{array} \right.$$

Eine Kugelfunktion  $P_\nu(x_1, \dots, x_f)$  bezüglich einer positiven quadratischen Form  $Q$  ist ein homogenes Polynom  $\nu$ -ter Dimension in den  $x$ , welches nach einer linearen Transformation der  $x$  auf neue Variable  $y$ , wodurch  $Q$  in die Form  $\sum_1^f y_r^2$  übergeht, eine wie oben definierte Kugelfunktion  $\nu$ -ter Ordnung im  $R_f$  in den  $y$  wird

Man erhält also die Schar aller Kugelfunktionen  $\nu$ -ter Ordnung bezüglich  $Q$ , indem man alle linearen Kombinationen der Polynome

$$(80) \quad P_\nu(x) = H_\nu \left( \frac{\frac{1}{2} \sum_r y_r \frac{\partial Q}{\partial x_r}}{\sqrt{Q(x) \cdot Q(y)}} \right) \cdot (Q(x) \cdot Q(y))^{\frac{\nu}{2}}$$

für beliebige Parameterwerte  $y$  bildet.

In einer für numerische Rechnung brauchbaren Form erhält man die Kugelfunktionen 2. Ordnung auf folgende Art: Die Anzahl der Kugelfunktionen 2. Ordnung im  $R_f$  ist nach Satz 32

$$\frac{(f-1)(f+2)}{2} = \frac{f(f+1)}{2} - 1.$$

Wir nehmen die Bezeichnungen vom vorigen Paragraphen wieder auf: Die positive ganzzahlige grade Form  $2Q(x) = \sum_{r,s=1}^f a_{rs} x_r x_s$  in  $f$  Variabeln mit der Matrix  $\mathfrak{A} = (a_{rs})$  definiert die Matrix

$$\mathfrak{A}^* = N \cdot \mathfrak{A}^{-1} = \frac{1}{\delta} (A_{rs})$$

**Satz 33:** Die quadratischen Polynome in  $x$

$$\Phi_{rs} = x_r x_s - \frac{1}{f} \frac{A_{rs}}{D} \cdot 2Q(x) = x_r x_s - \frac{1}{fN} \frac{A_{rs}}{\delta} \cdot 2Q(x) \quad (r, s = 1, \dots, f)$$

genügen der linearen Relation

$$\sum_{r,s=1}^f a_{rs} \Phi_{rs} = 0$$

und sind genau  $\frac{f(f+1)}{2} - 1$  linear unabhängige Polynome. Sie bilden eine Basis für die Schar der Kugelfunktionen 2. Ordnung bezüglich  $Q$ .

Denn die lineare Kombination der  $\Phi_{rs}$

$$\sum_{r,l,s,p} a_{rl} a_{sp} \Phi_{rs} y_l y_p$$

stellt den Ausdruck (80) für  $\nu = 2$  dar, der alle Kugelfunktionen 2. Ordnung erzeugt.

### § 6. Die Thetareihen als Modulformen und ihr Verhalten bei den Operatoren $T_n$ .

Es sei wie in § 4:  $2Q$  eine positive grade quadratische Form mit einer graden Zahl  $f$  von Variablen,  $\mathfrak{A} = (a_{rs})$  sei ihre Matrix, endlich  $P_\nu((x))$  eine Kugelfunktion  $\nu$ -ter Ordnung in Bezug auf  $Q$ . Wir bilden die  $f$ -fach unendliche Reihe

$$(81) \quad \mathfrak{S}(\tau, P_\nu, Q) = \sum_{(n)} P_\nu(n_1, n_2, \dots, n_f) z^{Q(n_1, \dots, n_f)}.$$

Speziell werde noch gesetzt für  $\nu = 0$ ,  $P_\nu \equiv 1$

$$\mathfrak{S}(\tau, Q) = \sum_{(n)} z^{Q(n)} = \sum_{m=0}^{\infty} a(m, Q) z^m,$$

wo dann  $a(m, Q)$  die Anzahl der ganzzahligen Lösungen  $(x_1, \dots, x_f)$  von

$$m = Q(x_1, \dots, x_f)$$

bedeutet. Dann gelten folgende von Herrn B. SCHOENEBERG<sup>1</sup> bewiesenen Sätze 34—36:

**Satz 34:** Jede Reihe (81) ist eine Modulform eines reellen Typus  $\left(-\left(\frac{f}{2} + \nu\right), N, \varepsilon(d)\right)$ . Die Stufe  $N$  ist identisch mit der Stufe der quadratischen Form  $Q$  (§ 4), der Charakter  $\varepsilon(n)$  ist

$$(82) \quad \varepsilon(n) = \left(\frac{\Delta}{n}\right) \text{ für } n > 0; \quad \varepsilon(-n) = (-1)^{\frac{f}{2}} \cdot \varepsilon(n);$$

dabei  $\Delta$  die Diskriminante von  $Q$

$$\Delta = (-1)^{\frac{f}{2}} \cdot \text{Det.} \left| \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial x_r \partial x_s} \right) \right|.$$

**Satz 35:** Wenn  $\nu > 0$ , so ist  $\mathfrak{S}(\tau, P_\nu; Q)$  eine Spitzenform.

Um die invariante Schar zu beschreiben, welche durch ein solches  $\mathfrak{S}$  und seine Konjugierten  $\mathfrak{S}|L$  erzeugt wird, führen wir noch weitere Funktionen ein: Wir verstehen unter  $\mathfrak{h}$  einen Vektor mit  $f$  ganzzahligen Komponenten  $h_i$ , die den Kongruenzen

$$(83) \quad \sum_{s=1}^f a_{rs} h_s \equiv 0 \pmod{N}$$

genügen. Wir setzen dann

$$(84) \quad \mathfrak{S}(\tau, P_\nu, Q, \mathfrak{h}) = \sum_{n_i \equiv h_i(N)} P_\nu \left( (n) \right) z_N^{\frac{Q(n)}{N}}.$$

Wegen (83) ist der Exponent von  $z_N$  in der Summe stets

<sup>1</sup> A. SCHOENEBERG, Das Verhalten von mehrfachen Thetareihen bei Modulsubstitutionen, Math. Ann. 116 (1939). Man beachte die Berichtigung am Schluss des Bandes, S. 780.

eine ganze Zahl. Die Reihe mit  $h = 0$  ist offenbar die Ausgangsreihe

$$\mathfrak{S}(\tau, P_\nu, Q, 0) = N^\nu \mathfrak{S}(\tau, P_\nu, Q).$$

Die Reihen (84) sind nicht linear unabhängig, z. B. ist

$$\mathfrak{S}(\tau, P_\nu, Q, -h) = (-1)^\nu \mathfrak{S}(\tau, P_\nu, Q, h).$$

**Satz 36:** Die mit festem  $Q, P_\nu$  durch (84) für alle zulässigen  $h$  erzeugte lineare Schar besteht aus Modulformen der Dimension  $-\left(\frac{f}{2} + \nu\right)$  und der Stufe  $N$ , und ist eine invariante Schar bei den Operatoren  $L$  aus  $\bar{\Gamma}(1)$ .

Die Darstellung der endlichen Modulargruppe  $\overline{\mathfrak{M}}(N) \bmod N$ , welche im Sinne von § 2 durch diese invariante Schar definiert wird, brauchen wir für die Zwecke unserer Arbeit nicht genauer zu kennen; überhaupt wird später von dem Satz 36 und den Reihen mit dem Parameter  $h$  nur die Folgerung benutzt, dass die erwähnte Darstellung eine irreduzible Darstellung vom Grade  $\frac{q+1}{2}$  ist, wenn die Determinante (nicht nur die Stufe!) eine ungrade Primzahl  $q$  ist.

Bei der Herleitung der obigen Aussagen spielt die bekannte Transformationsformel der Thetareihen die Hauptrolle. Sie ist auch sonst für unsere Theorie von grosser Bedeutung und lautet in unserer Bezeichnung und unter Einbeziehung der sonst wohl nicht verwendeten  $P_\nu$ :

**Satz 37:**

$$\frac{\mathfrak{S}\left(-\frac{1}{\tau}, P_\nu, Q\right)}{(-i\tau)^{\frac{f}{2}+\nu}} = \frac{(-i)^\nu}{|\sqrt{\Delta}|} \mathfrak{S}\left(\frac{\tau}{N}, P_\nu^*, Q^*\right).$$

Hier bedeutet  $Q^*$  die (primitive) adjungierte Form zu  $Q$ , und  $P_\nu^*(y)$  ist diejenige durch  $P_\nu, Q$  eindeutig bestimmte

Kugelfunktion bezüglich  $Q^*$ , welche aus  $P_\nu((x))$  durch die Substitution  $x = \mathfrak{X}^{-1} \cdot y$  entsteht. Als speziellen wichtigen Fall sprechen wir die bekannte Formel für  $\nu = 0, P_\nu \equiv 1$  aus:

$$(85) \quad \frac{\mathfrak{S}\left(-\frac{1}{\tau}, Q\right)}{(-i\tau)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{|\sqrt{\Delta}|} \mathfrak{S}\left(\frac{\tau}{N}, Q^*\right).$$

Auf Grund dieser Tatsachen haben wir die Möglichkeit, die in § 2 und 3 dargestellte Theorie der Modulfunktionen eines reellen Typus anzuwenden und dadurch Sätze über die quadratische Form  $Q$  zu gewinnen.

Von den Thetareihen mit  $\nu > 0$  können natürlich viele identisch verschwinden. Indes gilt

**Satz 38:** Die Reihen  $\mathfrak{S}(\tau, P_2, Q)$  mit  $\nu = 2$  können nur dann für alle zulässigen  $P_2$  identisch verschwinden, wenn für alle natürlichen Zahlen  $m$

$$m \cdot a(m, Q) \equiv 0 \pmod{N \cdot \frac{f}{2}}.$$

Das folgt sofort aus der expliziten Angabe der  $P_2$  in Satz 33.

Aus Satz 23 und 24 der allgemeinen Theorie folgt

**Satz 39:** Mit einer quadratischen Form  $Q$  und einer dazugehörigen Kugelfunktion  $P_\nu$  der Ordnung  $\nu$  bilde man die Dirichlet-Reihe

$$\varphi(s, P_\nu, Q) = \sum_{(n)} P_\nu((n)) \cdot Q((n))^{-s}.$$

Die reduzierte Reihe hierzu,  $\tilde{\varphi}(s, P_\nu, Q)$ , ist dann, falls sie nicht identisch verschwindet, als lineare Kombination von eindeutig bestimmten kanonischen Euler-Produkten darstellbar.

**Satz 40:** Auch die Reihe  $\varphi(s, P_\nu, Q)$  selbst ist als lineare Kombination von kanonischen Euler-Produkten darstellbar, wenn der Charakter

$$\varepsilon(n) = \left(\frac{\Delta}{n}\right), \quad (n > 0),$$

ein eigentlicher Charakter mod der Stufe  $N$  ist.

Diese Voraussetzung ist z. B. dann sicher erfüllt, wenn die Diskriminante  $\Delta$  (und damit auch  $N$ ) eine quadratfreie Zahl ist, aber auch dann, wenn  $N$  eine ungrade Primzahl und gleichzeitig  $\Delta$  kein Quadrat ist. Die Voraussetzung ist gleichwertig mit dieser: Die Diskriminante des quadratischen Körpers  $K(\sqrt{\Delta})$  soll gleich  $(-1)^{\frac{f}{2}} \cdot N$  sein.

Die Höchstzahl der erforderlichen Euler-Produkte ist für beide Sätze durch die Zahl  $K = \left[\frac{\mu_0(N) \cdot k}{12}\right] + 2$  gegeben, wo  $k = \frac{f}{2} + \nu$  und  $\mu_0(N)$  die Zahl (16) ist, welche nur von der Stufe der Form  $Q$  abhängt. Die Euler-Produkte selbst sind die des Typus  $\left(-\left(\frac{f}{2} + \nu\right), N, \varepsilon\right)$ , bzw. deren reduzierte. Dabei ist  $\left(-\frac{f}{2}, N, \varepsilon\right)$  der Typus der Form  $Q$ , unabhängig von  $\nu$ . Im weiteren Verlauf wird sich noch ergeben

**Satz 41:** Die Koeffizienten in den reduzierten kanonischen Euler-Produkten  $\tilde{\varphi}(s) = \sum_1^{\infty} \lambda_n n^{-s}$  zu Spitzenformen sind ganze algebraische Zahlen, gehören einem Körper vom Grade  $\leq K$  an, und

$$\lambda_n \cdot \sqrt{\varepsilon(n)^{-1}} \text{ ist reell.}$$

Wir entwickeln jetzt ein finites Verfahren zur Konstruktion dieser Euler-Produkte. Dazu ist also die kleinste abgeschlossene Schar zu ermitteln, welche eine gegebene

Funktion  $f(\tau)$  enthält, d. h. die lineare Schar, welche aus allen  $f|T_m^N$  mit  $m = 1, 2, \dots$  erzeugt wird. Wir werden angeben, auf welche Weise man  $\kappa$  ganze Zahlen  $m_1, \dots, m_\kappa$  berechnen kann, sodass die  $\kappa$  Funktionen  $f|T_{m_\rho}^N$  eine Basis dieser Schar bilden, und wie man Konstante  $c_\rho$  finden kann, sodass  $\sum_\rho c_\rho f|T_{m_\rho}$  ein kanonisches Produkt hat.

Ich schreibe von nun an, weil die Formeln klarer werden,  $T_m$  an Stelle von  $T_m^N$  ohne oberen Index. Aus dem Zusammenhang ist immer eindeutig ersichtlich, dass diese Operatoren  $T_m$  auf Funktionen vom Teiler  $N$  angewendet werden, sobald  $(m, N) > 1$ . Für die  $n$  mit  $(n, N) = 1$  ist aber  $T_n^N = T_n^1 = T_n$ . Bei einer Reihe  $f(\tau)$  vom reellen Typus  $(-k, N, \varepsilon(d))$  hat der Operator  $T_m$  die Bedeutung

$$f|T_m = m^{l-1} \sum_{\substack{ad=m, b \bmod d \\ d>0}} \varepsilon(a) f\left(\frac{a\tau+b}{d}\right) d^{-k}$$

( $\varepsilon(a)$ , wie üblich, gleich 0, wenn  $(a, N) > 1$ ). Für die Koeffizienten der Potenzreihe

$$f(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} a(n) z^n$$

folgt also

$$(86) \quad f|T_m = \sum_{n=0}^{\infty} b_m(n) z^n \text{ mit}$$

$$(87) \quad b_m(n) = \sum_{d|(m,n)} \varepsilon(d) d^{k-1} a\left(\frac{nm}{d^2}\right).$$

Speziell ist also für eine Primzahl  $m = p$ , die nicht in der Stufe aufsteht,

$$b_p(n) = a(pn) + \varepsilon(p) p^{k-1} a\left(\frac{n}{p}\right), \quad (p, N) = 1.$$

( $a(r)$  ist = 0 zu setzen, wenn  $r$  keine ganze Zahl ist). Und für eine Primzahl  $q$ , welche in der Stufe  $N$  aufgeht, ist

$$b_q(n) = a(qn), \quad (q|N).$$

Zur Konstruktion des kleinsten abgeschlossenen Systems, das eine gegebene Funktion  $f(\tau)$  enthält, ist dann die lineare Schar zu bilden, welche aus den unendlich vielen  $f|T_m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) entsteht. Hier gilt nun der folgende wichtige

**Satz 42:** Die kleinste abgeschlossene Schar von Modulformen, welche ein gegebenes  $f(\tau)$  vom reellen Typus  $(-k, N, \varepsilon(d))$  mit  $f(\infty) = 0$  enthält, wird bereits erzeugt durch die endlich vielen Funktionen  $f|T_m$  mit  $1 \leq m \leq \frac{\mu_0(N)k}{12} + 2$ . ( $\mu_0(N)$  ist der Index der Gruppe  $\Gamma_0(N)$  in der vollen Modulgruppe und hat den in Gl. (16) angegebenen Wert).

Beweis. Es sei  $F^\rho$  ( $\rho = 1, \dots, \kappa$ ) eine Basis für die abgeschlossene Schar der  $f|T_m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ). Dann besteht also für jedes natürliche  $m$  ein System von Gleichungen (vgl. (49)–(51)

$$F^\rho|T_m = \sum_{\sigma} \lambda_{\rho\sigma}(m) F^\sigma; \quad m = 1, 2, \dots$$

Andrerseits ist mit konstanten  $c_\rho$

$$f = \sum_{\rho} c_\rho F^\rho$$

und daher

$$f_m = f|T_m = \sum_{\sigma} u_{\sigma}(m) F^{\sigma},$$

$$u_{\sigma}(m) = \sum_{\rho} c_{\rho} \lambda_{\rho\sigma}(m), \quad m = 1, 2, \dots$$

Die Behauptung bedeutet, dass bereits die Schar der  $f_m$  mit  $m = 1, 2, \dots, K$ , wo  $K = \left[ \frac{\mu_0 k}{12} \right] + 2$ , linear äquivalent mit den  $\kappa$  Funktionen  $F^{\rho}$  ist. Wäre das nicht der Fall, so hätte die endliche  $\kappa \times K$ -Matrix

$$u_{\sigma}(m), \quad \sigma = 1, \dots, \kappa; \quad m = 1, 2, \dots, K$$

einen Rang  $\leq \kappa - 1$ ; also wären die  $K$  Gleichungen für die  $\kappa$  Unbekannten  $x_{\sigma}$  lösbar, mit nicht sämtlich verschwindenden  $x_{\sigma}$ ,

$$\sum_{\sigma} x_{\sigma} u_{\sigma}(m) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, K.$$

Hierfür würde dann sein

$$(88) \quad \sum_{\rho, \sigma} x_{\sigma} c_{\rho} \lambda_{\rho\sigma}(m) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, K.$$

Die unendliche Reihe

$$\sum_{\rho, \sigma} x_{\sigma} c_{\rho} \sum_{m=1}^{\infty} \lambda_{\rho\sigma}(m) z^m$$

ist nun nach (49 a) ebenfalls in der  $F$ -Schar enthalten, und nach (88) verschwinden die ersten  $K$  Koeffizienten in dieser Reihe. Bei einer Modulform eines reellen Typus folgt aber hieraus nach Satz 2 ihr identisches Verschwinden. Mithin bestehen die Gleichungen (88) auch für alle  $m \geq K + 1$ . Dann hat aber auch die unendliche Matrix der  $u_{\sigma}(m)$  einen

Rang  $\leq \kappa - 1$ . Dies bedeutet nun, dass unter den unendlich vielen Funktionen

$$f|T_m = \sum_{\sigma} u_{\sigma}(m) F^{\sigma}$$

höchstens  $\kappa - 1$  linear unabhängige vorhanden sind, gegen die Definition von  $\kappa$ .

Die Schranke  $K$  für die erforderlichen  $m$ -Werte lässt sich noch verkleinern, worauf wir indes hier nicht einzugehen brauchen. Ist  $f(\tau)$  bei  $\tau = \infty$  nicht Null, so kann sie durch Addition einer passenden Eisenstein-Reihe desselben Typus in eine solche Form übergeführt werden; das Verhalten der Eisenstein-Reihen bei den  $T_m$  ist elementar bekannt. Es gilt dann also auch für allgemeine Formen dieses Typus ein ähnlicher Satz. Man kann diesen durch Einführung eines Operators  $T_0$  aussprechen, der der Matrix  $\lambda(0)$  korrespondiert.

Um jetzt zu einer Reihe  $\mathfrak{S}(\tau, P, Q)$  vom Typus  $\left(-\left(\frac{f}{2} + v\right), N, \varepsilon(d)\right)$  das abgeschlossene System von Modul-funktionen zu konstruieren, hat man also erst die eben erwähnte Eisenstein-Reihe  $E(\tau)$  zu finden. Ist  $v > 0$ , so ist nach Satz 35  $E(\tau)$  identisch 0 zu setzen. Im andern Fall kann man  $E(\tau)$  gleich so wählen, dass eine Spitzenform entsteht; dann stellen die Koeffizienten von  $z^m$  in  $E(\tau)$  die asymptotischen Näherungswerte der Anzahlen  $a(m, Q)$  dar; sie haben die Gestalt

$$\sum_{d|m} c\left(d, \frac{m}{d}\right) d^{\frac{j}{2}-1},$$

wo  $c(x_1, x_2)$  nur von den Restklassen der  $x_1, x_2 \pmod N$  abhängt. Die Funktion  $c(x_1, x_2)$  selbst ist für alle quadratischen Formen  $Q$  aus demselben arithmetischen Geschlecht

die gleiche und ist bestimmt durch das Verhalten der  $\mathfrak{S}$ -Reihe in den rationalen Spitzen des Fundamentalbereiches der Gruppe  $\Gamma_0(N)$ . Explizite Formeln dafür folgen aus der Methode von HARDY-LITTLEWOOD oder aus der allgemeinen Theorie der quadratischen Formen von HERRN SIEGEL, oder endlich aus meiner Theorie der Eisenstein-Reihen. In jedem Fall ist dabei die Berechnung der Werte von  $L$ -Reihen  $L\left(\frac{f}{2}, \chi\right)$  mit gewissen quadratischen Restcharakteren  $\chi \pmod N$  erforderlich. Für eine Primzahl  $N = q$ , wo nur zwei rationale Spitzen in Frage kommen, wird nachher durch die Formeln aus § 2 diese Reihe  $E(\tau)$  angegeben werden. Bei allen  $N$  ist jedenfalls die Dirichlet-Reihe zu  $E(\tau)$  von der Gestalt

$$\sum_{\chi_1, \chi_2} C(\chi_1, \chi_2) (t_1 t_2)^{-s} L\left(s - \frac{f}{2} + 1, \chi_1\right) \cdot L(s, \chi_2)$$

mit konstanten  $C$ . Hierbei durchlaufen  $t_1, t_2$  die Teiler von  $N$  und  $\chi_1, \chi_2$  sind gewisse Restcharaktere  $\pmod{\frac{N}{t_1}}$  bzw.  $\pmod{\frac{N}{t_2}}$ .

Nach der Ermittlung von  $E(\tau)$  wende man nun die Theorie auf die bei  $\tau = \infty$  verschwindende Modulform

$$f(\tau) = \mathfrak{S}(\tau, P_\nu, Q) - E(\tau)$$

an. Dazu bilde man nach Formel (86)

$$f_m = f|T_m \quad \text{für } m = 1, 2, \dots, K$$

und stelle die Anzahl  $\kappa$  der linear unabhängigen unter ihnen fest. Das lässt sich durch Auflösen linearer Gleichungen allein aus den ersten  $K$  Koeffizienten der  $f_m$  entscheiden, und hierzu braucht man nach (87) nur die Kenntnis der

ersten  $K^2$  Koeffizienten von  $f(\tau)$ , d. h. von  $\mathfrak{S}$ . Es seien etwa die  $\kappa$  Funktionen  $f_{n_\rho}$  mit

$$(89) \quad n_1 = 1, n_2, \dots, n_\kappa; \quad f_{n_\rho} = F^\rho = f|T_{n_\rho} \quad (n_\rho \leq K)$$

die unabhängigen. Sie bilden nach Satz 42 also die kleinste abgeschlossene Schar, welche die Reihe  $f(\tau)$  enthält. Nach der allgemeinen Theorie gilt

**Satz 43:** Die Dirichlet-Reihen  $\varphi^\rho(s)$  zu den  $F^\rho$  lassen sich mit Hilfe gewisser konstanter vertauschbarer Matrizen  $B^\nu$  des Grades  $\kappa$  zu einer Matrix  $\Phi(s) = \sum_\nu \varphi^\nu(s) \cdot B^\nu$  vereinigen, welche ein kanonisches Euler-Produkt des Typus  $(-k, N, \varepsilon)$  ist. Die Bestimmung der  $B^\nu$  erfolgt durch rationales Rechnen aus den ersten  $K^3$  Koeffizienten von  $f$ .

Beweis. Die Existenz der  $B^\nu$  mit der Produkteigenschaft ist in der allgemeinen Theorie ausgesprochen. Zur Berechnung der  $B^\nu$  gehen wir auf die Potenzreihen  $F^\rho$  zurück. Nach Satz 42 bestimmen wir die Matrizen  $\lambda(m)$  aus

$$F^\rho | T_m = \sum_\sigma \lambda_{\rho\sigma}(m) F^\sigma \quad 1 \leq m \leq K.$$

Das geschieht durch Auflösen linearer Gleichungen unter Benutzung der ersten  $mK$  Koeffizienten der  $F^\rho$ . Insgesamt brauchen wir also höchstens  $K^2$  Koeffizienten der einzelnen  $F^\rho$ , d. h. nach (87) höchstens  $K^3$  Koeffizienten der Ausgangsreihe  $\mathfrak{S}$ . Die  $\kappa^2$  Funktionen

$$f_{\rho\sigma}(\tau) = \sum_{m=1}^{\infty} \lambda_{\rho\sigma}(m) z^m$$

gehören nun nach (50) der linearen Schar der  $F^\rho$  an und die Konstanten  $b_{\rho\sigma}^\alpha$  kann man daher vermöge der Gleichungen

$$f_{\rho\sigma}(\tau) = \sum_{\alpha} b_{\rho\sigma}^{\alpha} F^{\alpha}$$

aus den ersten bereits bekannten  $\lambda_{\rho\sigma}(m)$  mit  $m \leq K$  rational berechnen. Damit haben wir die Matrizen

$$B^{\alpha} = \left( b_{\rho\sigma}^{\alpha} \right)$$

und

$$B(\tau) = (f_{\rho\sigma}(\tau)) = \sum_{\alpha} F^{\alpha}(\tau) \cdot B^{\alpha} = \sum_{m=1}^{\infty} \lambda(m) z^m, \quad \text{q. e. d.}$$

Zum Beweise endlich von Satz 41 hat man dann nur zu zeigen, dass die  $B^{\nu}$  rationale Koeffizienten haben, und wähle zu diesem Zwecke als  $E(\tau)$  eine Eisenstein-Reihe in folgender Art: Der Charakter  $\varepsilon(n)$  definiert in bekannter Weise einen eigentlichen Charakter  $\varepsilon_1(n)$  nach einem ganz bestimmten Teiler  $N_1$  von  $N$  mit  $\varepsilon_1(n) = \varepsilon(n)$  für  $(n, N) = 1$ . Hiermit bilde man analog zu (26) mit einer passenden Konstanten  $c$  die Eisenstein-Reihe

$$c \sum_{t \bmod N_1} \varepsilon_1(t) G_k(\tau, 0, t; N_1)$$

ihre Potenzreihe hat nach den bekannten Formeln ( $T_n$  I, § 1) nach Berechnung der Werte  $L(k, \varepsilon_1)$  wie in § 2 rationale Koeffizienten und das konstante Glied  $\neq 0$ .

Um sich klar zu machen, was die Darstellung eines  $\varphi(s, Q)$  als lineare Kombination von kanonischen Produkten für die Koeffizienten  $a(m, Q)$  von  $\varphi(s, Q)$  bedeutet, bedenke man, dass die Potenzreihe jedes dieser kanonischen Produkte in der Schar der  $f_{n\rho}$  vorkommt, also ein Ausdruck von der Gestalt

$$\sum_{\rho} c_{\rho} f_{n\rho} = \sum_{m=0}^{\infty} B(m) z^m$$

mit konstanten  $c_\rho$  ist. Die Koeffizienten  $B(m)$  dieser Reihe haben das Multiplikationsgesetz (49). Nehmen wir als einfachsten Fall ein  $m$ , das zu den akzessorischen Werten  $n_1, n_2, \dots, n_k$  aus (89) teilerfremd ist, so ist nach (87)

$$B(m) = \sum_{\rho} c_{\rho} a(n_{\rho} m, Q)$$

und für diese  $B(m)$  gilt also bei  $(m_1 m_2, n_1 \cdot n_2 \dots n_k) = 1$

$$B(m_1) \cdot B(m_2) = \sum_{d | m_1, m_2} B\left(\frac{m_1 m_2}{d^2}\right) \cdot \varepsilon(d) \cdot d^{k-1}.$$

Das obige Verfahren zur Berechnung von  $B(\tau)$  lässt sich fast wörtlich auf die Berechnung der reduzierten Matrix  $\tilde{B}(\tau)$  übertragen, nur ist hier die obere Schranke der Gliederanzahl, bis zu der man rechnen muss, im allgemeinen erheblich höher als die früher angegebene Zahl  $K$ . Denn jene Schranke ist nach Satz 1 im wesentlichen die Anzahl der Nullstellen der betr. Modulform; diese gehört dann aber nicht mehr zu  $\Gamma_0(N)$ , sondern zu einer kleineren Gruppe von wesentlich grösserem Index in  $\Gamma(1)$ .

Das nächste Problem ist die Untersuchung der kanonischen Produkte, welche zur Darstellung eines  $\varphi(s, Q)$  oder  $\tilde{\varphi}(s, Q)$  nötig sind, auf ihre Abhängigkeit von der Form  $Q$ , wobei wir die in der Einleitung auseinandergetzten Verhältnisse bei binären Formen als Beispiele vor Augen haben. Welche Formenklassen  $Q$  definieren Dirichlet-Reihen  $\varphi(s, Q)$ , deren lineare Schar abgeschlossen ist, durch die man also auch umgekehrt alle hier auftretenden kanonischen Produkte linear ausdrücken kann? Eine vollständige Antwort auf diese Frage ist aus den in der Einleitung dargelegten Gründen noch nicht möglich. Die ersten Schritte

zur Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse sollen in den nächsten §§ unternommen werden, wo der Fall der Primzahlstufe  $N = q$  genauer diskutiert werden wird.

### § 7. Quadratische Formen mit Diskriminante 1.

Wir untersuchen zunächst die quadratischen Formen mit der Diskriminante 1, wobei wir der systematischen Darstellung halber auch einige schon in den Arbeiten von Herrn SCHOENEBERG<sup>1</sup> und PETERSSON<sup>2</sup> bewiesenen Ergebnisse nochmals formulieren.

Die Zahl  $f$  der Variablen einer solchen Form  $Q$  ist notwendig durch 8 teilbar. Denn  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  hat nach Satz 34 die Stufe 1, und da also  $\mathfrak{S} | T = \mathfrak{S}$  sein muss, so folgt aus der Gl. (85) mit  $N = 1$

$$(-i)^{\frac{f}{2}} = 1, \quad f \equiv 0 \pmod{8}.$$

Zu jedem solchen  $f$  gibt es aber auch tatsächlich eine quadratische Form mit der Diskriminante 1. Für  $f = 8$  ist es die Form

$$Q_8 = x_1^2 + x_2^2 + 2x_3^2 + 2x_4^2 + 20x_5^2 + 12x_6^2 + 4x_7^2 + 2x_8^2 \\ + x_1x_2 + x_2x_3 + 3x_3x_4 + 5x_4x_5 + 3x_5x_6 + x_6x_7 + x_7x_8$$

oder nach KORKINE und ZOLOTAREFF auch

$$(90) \quad Q_8 = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^8 x_r^2 + \frac{1}{2} \left( \sum_{r=1}^8 x_r \right)^2 - x_1x_2 - x_2x_8.$$

Die Potenzen  $\mathfrak{S}^l(\tau, Q_8)$  sind dann offenbar die Thetareihen zu Formen in  $8l$  Variablen mit Diskr. 1.

Sei allgemein  $Q_{8l}$  eine quadratische Form in  $8l$  Variablen

<sup>1</sup> Siehe oben S. 71, Note 1.

<sup>2</sup> Siehe oben S. 48, Note 1.

mit Diskr. 1. Die durch Addition einer Eisenstein-Reihe entstehende Spitzenform zu  $\mathfrak{S}(\tau, Q_{8l})$  ist

$$\mathfrak{S}(\tau, Q_{8l}) - \frac{1}{\rho_{4l}} G_{4l}(\tau) = \mathfrak{S}(\tau, Q_{8l}) - 1 - \frac{1}{\rho_{4l}} \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_{4l-1}(n) z^n.$$

Nach Satz 6 ist diese Spitzenform 1. Stufe identisch Null, solange  $4l < 12$  d. h. für  $l = 1, 2$ . Daher sind die Darstellungszahlen  $a(n, Q_{8l})$  für  $l = 1, 2$

$$(91) \quad \begin{cases} a(n, Q_8) = 240 \sigma_3(n) \\ a(n, Q_{16}) = 480 \sigma_7(n) \end{cases}$$

elementar durch die Summe der  $(4l-1)$ -ten Teilerpotenzen von  $n$  ausdrückbar. Die entsprechende Formel für 24 Variable ist sicher nicht richtig, weil  $\frac{1}{\rho_{12}}$  keine ganze Zahl ist.

Für 8 und 16 Variable schliesst man aus Gl. (91), dass es nur je eine Thetareihe zu Formen mit Diskr. 1 geben kann. Bei 8 Variablen hat nun vor kurzem Herr MORDELL<sup>1</sup> bewiesen, dass zur Diskr. 1 auch die Klassenzahl quadratischer Formen gleich 1 ist. Bei 16 Variablen gibt es aber, wie mir Herr E. WITT (Hamburg) mitteilte, mehr als eine Formenklasse mit Diskr. 1. Die Formen aus verschiedenen Klassen haben nach (91) zwar dieselben Darstellungszahlen, unterscheiden sich aber in ihren Automorphismen-Gruppen.

Zur Dimension  $-12$  gibt es bekanntlich eine einzige Spitzenform 1. Stufe, die Diskriminante aus der Theorie der elliptischen Funktionen:

$$(92) \quad \Delta(\tau) = c(g_2^3 - 27g_3^2) = z \prod_{n=1}^{\infty} (1 - z^n)^{24} = \sum_{n=1}^{\infty} \tau(n) z^n.$$

<sup>1</sup> L. J. MORDELL, The definite quadratic forms in eight Variables with determinant unity, Liouville Journal de Math. XVII (1938).

Für jede Form  $Q_{24}$  gilt also

$$a(n, Q_{24}) = \frac{1}{\rho_{12}} \sigma_{11}(n) + c \cdot \tau(n) \quad (n = 1, 2, \dots)$$

mit konstantem  $c \neq 0$ . Aus der allgemeinen Theorie von Herrn SIEGEL folgt nun, dass es zwei Formen  $Q_{24}$  mit Diskr. 1 geben muss, deren Thetareihen linear unabhängig sind. Daher sind  $\Delta(\tau)$  und  $G_{12}$  linear äquivalent mit diesen beiden  $\mathfrak{S}(\tau, Q_{24})$ . Aus  $\Delta(\tau)$  und  $\mathfrak{S}(\tau, Q_8)$  lassen sich aber offenbar alle Modulformen eines Typus  $(-4l, 1, 1)$  als Polynom darstellen, d. h. alle Modulformen dieses Typus sind linear durch Thetareihen  $\mathfrak{S}(\tau, Q_{8l})$  darstellbar. Mit hin gilt

**Satz 44:** Das System aller  $\mathfrak{S}(\tau, Q_{8l})$  der Stufe 1 mit festem  $l$  ist abgeschlossen. Jede Dirichlet-Reihe  $\varphi(s, Q_{8l})$  ist eindeutig als Summe in folgender Form

$$\varphi(s, Q_{8l}) = \sum_{(n)} Q_{8l}(n)^{-s} = \frac{1}{\rho_{4l}} \zeta(s) \cdot \zeta(s-4l+1) + \sum_{\rho=1}^{\mu} c_{\rho} \varphi_{\rho}(s)$$

mit konstanten  $c_{\rho}$  darstellbar. Die  $\varphi_{\rho}(s)$  sind Dirichlet-Reihen mit kanonischem Euler-Produkt, welche zu Spitzenformen 1. Stufe gehören. Ihre Anzahl  $\mu$  ist

$$\mu = \left[ \frac{4l}{12} \right] = \left[ \frac{l}{3} \right].$$

(Die Menge der  $\varphi_{\rho}$  hängt nur von der Zahl  $l$  ab). Die Koeffizienten in den  $\varphi_{\rho}(s)$  sind total reelle algebraische Zahlen in einen Körper des Grades  $\leq \mu$ .

Wir heben auch ausdrücklich die teilweise Umkehrung hervor:

**Satz 45:** Die in Satz 44 erwähnten Dirichlet-Reihen lassen sich umgekehrt auch als lineare Kombination mit konstanten  $C$  darstellen:

$$\Phi_p(s) = \sum_{\sigma=1}^{\mu+1} C_{p\sigma} \Phi(s, Q_{8l}^{(\sigma)}); \quad \zeta(s) \cdot \zeta(s-4l+1) = \sum_{\sigma=1}^{\mu+1} C_{\sigma} \cdot \Phi(s, Q_{8l}^{(\sigma)}),$$

dabei sind die  $Q_{8l}^{(\sigma)}$  gewisse  $\mu+1$  quadratische Formen mit Diskr. 1.

Mit Hilfe der Kugelfunktionen  $P_v$  kann man nun nach § 6 noch in anderer Weise Spitzenformen konstruieren. Wir bilden mit einer zu  $Q_8$  aus (90) gehörigen Kugelfunktion  $P_v(x_1, \dots, x_8) = P_v(x)$  die Spitzenform 1. Stufe

$$(93) \quad \mathfrak{S}(\tau, P_v, Q_8) = \sum_{(n)} P_v(n) z^{Q_v(n)} = \sum_{n=0}^{\infty} B_v(n) \cdot z^n.$$

Sie hat die Dimension  $-(4+v)$  und daher ist

$$(94) \quad B_v(n) = \sum_{Q(x)=n} P_v(x_1, \dots, x_8) \text{ gleich } 0 \text{ f\"ur } 1 \leq v < 8.$$

Ebenso kann es, abgesehen von konstanten Faktoren, nur je höchstens eine nicht identisch verschwindende Reihe (93) für die graden  $v$  mit  $8 \leq v \leq 18$  geben, wie auch die  $P_v$  unter den Kugelfunktionen der betr. Ordnung gewählt sein mögen. Wir wollen zeigen

**Satz 46:** Für  $v = 8$  kann man  $P_8$  so wählen, dass

$$\mathfrak{S}(\tau, P_8, Q_8) = \Delta(\tau).$$

Zum Beweise stellen wir nach § 5 ein  $P_v$  durch das Polynom  $H_v(u)$  mit 8 willkürlichen reellen Parametern  $(\alpha)$  dar:

$$(95) \quad P_v(x) = H_v(u) \cdot (Q(\alpha) \cdot Q(x))^{\frac{v}{2}} \text{ mit}$$

$$(96) \left\{ \begin{aligned} u &= \frac{A(x, \alpha)}{2\sqrt{Q(x) \cdot Q(\alpha)}}, & A(x, \alpha) &= \sum_{r,s=1}^8 a_{rs} x_r \alpha_s, \\ Q(x) &= \frac{1}{2} \sum_{r,s=1}^8 a_{rs} x_r x_s. \end{aligned} \right.$$

Wählen wir den Koeffizienten von  $u^v$  in  $H_v(u)$  gleich 1, so können wir setzen

$$(97) \quad H_v(u) = u^v + \sum_{\rho=1}^{v-1} H_\rho(u) c_{\rho v} - \omega_v$$

mit konstanten  $c_{\rho v}, \omega_v$ . Denn die Polynome  $H_\rho(u)$  mit  $\rho = 0, 1, \dots, v$  sind  $v+1$  linear unabhängige Polynome vom Grade  $\leq v$ . In (97) bestimmt sich  $\omega_v$  aus der Orthogonalitäts-Bedingung (78)

$$\int_{-1}^{+1} (u^v - \omega_v) (1 - u^2)^{\frac{5}{2}} du = 0, \quad \omega_v = \frac{\Gamma\left(\frac{v+1}{2}\right) \cdot \Gamma(4)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{v}{2} + 4\right)}.$$

Nach (93) ist mit  $P_v$  aus (95)

$$B_v(n) = (Q_8(\alpha) \cdot n)^{\frac{v}{2}} \sum_{\substack{Q_8(x) = n \\ x \in \mathbb{Z}^8}} H_v(u).$$

Hierbei steht  $u$  zur Abkürzung wie in (96), und die Summe ist über alle ganzen Lösungen  $(x)$  von  $Q_8(x) = n$  zu erstrecken. Nach (94) ist daher auch für  $v \leq 8$

$$(98) \left\{ \begin{aligned} B_v(n) &= (Q_8(\alpha) \cdot n)^{\frac{v}{2}} \sum_{Q_8(x) = n} (u^v - \omega_v) \\ &= \frac{1}{2^v} \sum_{Q_8(x) = n} A^v(x, \alpha) - \omega_v Q_8(\alpha)^{\frac{v}{2}} \cdot n^{\frac{v}{2}} \cdot a(n, Q_8) \quad (v \leq 8). \end{aligned} \right.$$

Für das bisher willkürliche  $(\alpha)$  setzen wir nun eine ganzzahlige Lösung von

$$Q_8(\alpha) = 1$$

und zeigen für  $B_8(n)$ , welches mit diesem  $P_8(x)$  gebildet ist,

$$B_8(1) \neq 0.$$

Diese Ungleichung folgt einfach aus der Tatsache, dass in dem Ausdruck

$$2^8 \cdot B_8(1) = \sum_{Q_8(x)=1} A^8(x, \alpha) - 2^8 \cdot 240 \cdot \omega_8 = \sum A^8(x, \alpha) - 2^5 \cdot 15$$

die Summe

$$\sum_{Q_8(x)=1} A^8(x, \alpha) \geq A^8(\alpha, \alpha) + A^8(-\alpha, \alpha) = 2 \cdot 2^8 = 2^5 \cdot 16,$$

daher

$$2^8 B_8(1) \geq 2^5 (16 - 15) = 2^5.$$

Wir berechnen noch den numerischen Wert von  $B_8(1)$ , der sich wie auch alle  $B_8(n)$  als unabhängig von der speziellen Wahl der  $(\alpha)$  unter den 240 Lösungen von  $Q_8(\alpha) = 1$  erweist. Da bekanntlich für alle reellen  $(x), (\alpha)$

$$|A(x, \alpha)| \leq 2 \sqrt{Q_8(x) Q_8(\alpha)},$$

so sind für die Summanden  $|A(x, \alpha)|$  in  $B_8(1)$  nur die Werte 0, 1, 2 möglich. Aus  $B_v(1) = 0$  für  $v = 4$  und 6 folgt dann elementar, dass in der Summe für  $B_8(1)$

$$\begin{aligned} |A(x, \alpha)| &= 2 \text{ für genau 2 Systeme } (x), \\ |A(x, \alpha)| &= 1 \text{ für genau 112 Systeme } (x), \\ |A(x, \alpha)| &= 0 \text{ für genau 126 Systeme } (x) \end{aligned}$$

vorkommt. Mithin ist

$$\sum A^8(x, \alpha) = 2^9 + 112, \quad B_8(1) = \frac{9}{16}.$$

Damit ist dann folgender arithmetische Satz über die ganzzahligen Lösungen von  $Q_8(x) = n$  bewiesen:

**Satz 47:** Mit Hilfe einer ganzzahligen Lösung  $(\alpha)$  von  $Q_8(\alpha) = 1$  bilde man durch Summation über alle ganzen Lösungen  $(x)$  von  $Q_8(x) = n$

$$\tau(n) = \frac{1}{144} \left( \sum_{Q_8(x)=n} A^8(x, \alpha) - 480 \cdot n^4 \cdot \sigma_3(n) \right)$$

in der Bezeichnung (92), (96). Diese  $\tau(n)$  sind ganze Zahlen ( $\tau(1) = 1$ ) mit der Multiplikationsregel

$$\tau(n) \cdot \tau(m) = \sum_{d|n,m} \tau\left(\frac{nm}{d^2}\right) \cdot d^{11}.$$

RAMANUJAN<sup>1</sup> hat über die Koeffizienten  $\tau(p)$  die Vermutung ausgesprochen, dass das Polynom, welches in dem kanonischen Euler-Produkt für  $\sum \tau(n) n^{-s}$  bei der Primzahl  $p$  auftritt,

$$1 - \tau(p)x + p^{11} \cdot x^2$$

keine reellen Wurzeln besitzt, d. h. dass  $|\tau(p)| < 2p^{\frac{11}{2}}$ . Über die Richtigkeit dieser Vermutung ist heute noch nichts entschieden.<sup>2</sup>

### § 8. Quadratische Formen von Primzahlstufe $q$ und quadratischer Diskriminante (Haupttypus).

Es sei jetzt  $q$  eine feste ungrade Primzahl. Wenn die quadratische Form  $Q$  in  $f$  Variablen zum Haupttypus

<sup>1</sup> RAMANUJAN, On certain arithmetical functions, Transact. of the Cambridge Philos. Soc. 22, No. IX, 1916.

<sup>2</sup> R. A. RANKIN, Contributions to the theory of RAMANUJAN's function  $\tau(n)$  and similar arithmetical functions II. Proc. Cambridge Philos. Soc. Vol. 35, part 3, 1939.

$\left(-\frac{f}{2}, q, 1\right)$  gehört, so ist ihre Diskriminante nach Definition (82) ein Quadrat (also  $\frac{f}{2}$  grade) und muss nach Satz 29 eine Potenz  $q^{2l}$  von  $q$  sein mit  $2l \leq f$ . Wir setzen

$$\frac{f}{2} = k = \text{grade Zahl, \quad Diskr. } Q = q^{2l}, \quad 1 \leq l \leq k.$$

Die Adjungierte  $Q^*$  hat nach § 4 die Diskr.  $q^{2k-2l}$  und ist eine primitive Form. Der Fall  $l = k$  kann nicht bei primitiven Formen  $Q$  vorkommen, denn sonst wäre  $Q^{**} = Q$  und hätte wie  $Q^*$  die Diskr. 1. Die imprimitive Form  $Q$  hat dann die Gestalt  $q \cdot Q_1$ , wo  $Q_1$  eine Form von der im vorigen § behandelten Art mit Diskr. 1 ist. Wir setzen also voraus, dass

$$Q \text{ primitiv, \quad } 1 \leq l \leq k-1.$$

Nach (85) gilt die Grundformel

$$\frac{\mathfrak{S}\left(-\frac{1}{\tau}, Q\right)}{(-i\tau)^k} = \frac{1}{q^l} \mathfrak{S}\left(\frac{\tau}{q}, Q^*\right) \text{ oder auch } \mathfrak{S}(\tau, Q) | H = \frac{i^k}{q^l} \mathfrak{S}(\tau, Q^*),$$

$$\mathfrak{S}(\tau, Q) | L = \mathfrak{S}(\tau, Q), \text{ wenn } L \subset \Gamma_0(q).$$

Wir bestimmen diejenige Eisenstein-Reihe  $E(\tau)$  zu  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$ , sodass

$$\mathfrak{S}(\tau, Q) = E(\tau) + \text{Spitzenform}$$

wird. Dieses  $E(\tau)$  ist nach Satz 11 eine lineare Kombination

$$(99) \quad E(\tau) = \alpha G_k(\tau) + \beta G_k(q\tau),$$

wo  $\alpha, \beta$  so bestimmt werden müssen, dass  $\mathfrak{S} - E$  an den beiden Spitzen  $\tau = \infty$  und  $\tau = 0$  des Fundamentalbereiches von  $\Gamma_0(q)$  eine Potenzreihe mit dem konstanten Gliede 0 ist. Bei  $\tau = \infty$  folgt

$$(\alpha + \beta) \rho_k = 1$$

und aus (27) erhält man die Entwicklung an der Spitze

$$\tau_1 = -\frac{1}{\tau} = 0$$

$$\mathfrak{S}(\tau, Q) | T = \frac{i^k}{q^l} + \text{Gliedern mit } z_q$$

$$E(\tau) | T = (\alpha + \beta q^{-k}) \rho_k + \text{Gliedern mit } z_q$$

$$(\alpha + \beta q^{-k}) \rho_k = i^k - q^{-l}$$

$$(100) \quad \alpha = \frac{i^k q^{k-l} - i^k}{\rho_k q^k - 1}, \quad \beta = \frac{1}{\rho_k} \frac{q^k - i^k q^{k-l}}{q^k - 1}$$

Damit ist (auch für  $k = 2$ )

$$(101) \quad \mathfrak{S}(\tau, Q) = (\alpha G_k(\tau) + \beta G_k(q\tau))$$

eine Spitzenform vom gleichen Typus  $(-k, q, 1)$ .

Die Anwendung des allgemeinen Satzes 23 ergibt dann

**Satz 48:** Die reduzierte Dirichlet-Reihe  $\tilde{\phi}(s, Q)$  einer quadratischen Form  $Q$  vom Haupttypus ist eindeutig als lineare Kombination von höchstens  $1 + x(k)$  kanonischen Eulerprodukten darstellbar:

$$\tilde{\phi}(s, Q) = \alpha \cdot L(s, \chi_0) \cdot L(s - k + 1, \chi_0) + \sum_{\rho=1}^{x(k)} c_\rho \cdot \tilde{\phi}_\rho(s).$$

Die  $c_\rho$  sind Konstante,  $\chi_0$  ist der Hauptcharakter mod  $q$ , also  $L(s, \chi_0) = (1 - q^{-s}) \zeta(s)$  und die  $\tilde{\phi}_\rho(s)$  sind die linear unabhängigen kanonischen Euler-Produkte zu Spitzenformen vom Teiler 1. Die Gesamtheit der  $\tilde{\phi}_\rho(s)$  ist völlig bestimmt allein durch den Typus der Form  $Q$ .

Für die Darstellungszahlen  $a(n, Q)$  bedeutet das:

$$a(n, Q) = \alpha \cdot \sigma_{k-1}(n) + \sum_{\rho=1}^{x(k)} c_\rho \lambda_\rho(n), \quad ((n, q) = 1),$$

wo die  $\lambda_p(n)$  reelle algebraische Zahlen sind mit der Multiplikationsregel

$$\lambda_p(n_1) \cdot \lambda_p(n_2) = \sum_{d | n_1, n_2} \lambda_p\left(\frac{n_1 \cdot n_2}{d^2}\right) d^{k-1}.$$

Als Koeffizienten von Spitzenformen haben die  $\lambda_p(n)$  asymptotisch geringere Grössenordnung als das Hauptglied  $\sigma_{k-1}(n)$ . Die elementare Abschätzung

$$\lambda_p(n) = O\left(n^{\frac{k}{2}}\right) \text{ für } n \rightarrow \infty$$

ist neuerdings<sup>1</sup> zu

$$\lambda_p(n) = O\left(n^{\frac{k}{2} - \frac{1}{5}}\right)$$

verschärft worden.

Wenn die Matrix  $B(\tau)$ , welche nach (50) zum vollen System der Modulformen vom Typus  $(-k, q, 1)$  gehört, mit einer Diagonalmatrix äquivalent ist, so gilt ein zu 48 analoger Satz auch für die vollständige Reihe  $\varphi(s, Q)$ . Das ist nach den Sätzen von Herrn PETERSSON der Fall für alle Werte  $k \leq 22$  und für  $k = 26$ . Denn dann ist keine oder nur eine Spitzenform zur ersten Stufe vorhanden, und letztere hat rationale Koeffizienten. Infolgedessen kann hier nicht der Ausnahmefall des erwähnten Theorems (Gl. (59)) vorliegen, dass bei der Stufe 1

$$\lambda_p^2(q) = 4q^{k-1}.$$

Bei  $k = 24$  gibt es zwei Spitzenformen 1. Stufe, und die numerische Rechnung zeigt, wie ich am Schluss in  $(T_n I)$  erwähnt habe, dass die Koeffizienten der kanonischen

<sup>1</sup> Siehe oben S. 89, Note 2.

Euler-Produkte hier dem reellen Körper  $K(\sqrt{144169})$  angehören. Daher kann die kritische Bedingung des genannten Theorems

$$\lambda_p^2(q) = 4q^{23}$$

höchstens für die Primzahl  $q = 144169$  erfüllt sein. Es ist also gezeigt

**Satz 49:** Für jede quadratische Form  $Q$  vom Typus  $(-k, q, 1)$ , deren — notwendig durch 4 teilbare — Variablenzahl  $2k \geq 4$  und  $\leq 52$  ist (ausgenommen höchstens  $2k = 48$  mit  $q = 144169$ ) besitzt auch die vollständige Dirichlet-Reihe  $\varphi(s, Q)$  eine eindeutig bestimmte Darstellung als lineare Kombination von kanonischen Euler-Produkten vom Teiler  $q$

$$\varphi(s, Q) = (\alpha + \beta q^{-s}) \zeta(s) \cdot \zeta(s - k + 1) + \sum_{\rho=1}^{x(k)+e(k)} c_\rho \Phi_\rho(s).$$

Das erste Glied rechts ist durch die Umformung

$$\alpha + \beta q^{-s} = a_0(1 - q^{-s}) + a_1(1 - q^{k-1-s})$$

ebenfalls eine Kombination von kanonischen Euler-Produkten

$$(102) \quad a_0 L(s, \chi_0) \cdot \zeta(s - k + 1) + a_1 \zeta(s) \cdot L(s - k + 1, \chi_0)$$

( $a_0 = 0$  für  $k = 2$ , sonst  $a_0 \cdot a_1 \neq 0$ ).

Der Zusammenhang zwischen der Reihe  $\varphi(s, Q)$  und ihrer reduzierten  $\tilde{\varphi}(s, Q)$  kann nun aber in jedem Fall übersichtlich dargestellt werden, wobei sich ein bemerkenswert einfaches und neues arithmetisches Resultat ergibt. Hierzu leiten wir durch den Operator  $W$  aus  $\mathfrak{S}$  oder besser gleich aus einer beliebigen Funktion  $F(\tau)$  vom Typus  $(-k, q, 1)$  eine Funktion der 1. Stufe her: Ist

$$F(\tau) = \sum_{m=0}^{\infty} a(m) z^m, \quad F|T = \sum_{m=0}^{\infty} b(m) z_q^m$$

so ist nach (34)

$$F|(W+1) = F + F|W = \sum_{m=0}^{\infty} (a(m) + qb(mq)) z^m$$

eine Funktion bereits der Stufe 1, während nach Satz 25

$$F_1 = F|H = \frac{F\left(-\frac{1}{q\tau}\right)}{q^k \tau^k} = F|T \cdot \begin{pmatrix} q & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \sum_{m=0}^{\infty} b(m) z^m$$

wieder vom Typus  $(-k, q, 1)$  ist. Nimmt man nun  $F_1$  an Stelle von  $F$ , so wird auch

$$F_1 + F_1|W = \sum_{m=0}^{\infty} (b(m) + q^{1-k} a(mq)) z^m$$

eine Funktion der Stufe 1. Wählen wir nun für  $F(\tau)$  die Reihe  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$ , so folgt

**Satz 50:** Für die Darstellungszahlen  $a(m, Q)$  und  $a(m, Q^*)$  einer Form  $Q$  vom Typus  $(-k, q, 1)$  und ihrer Adjungierten gilt:

$$(103) \left\{ \begin{array}{l} q^{l-1} a(m, Q) + i^k a(mq, Q^*) \\ = \frac{1}{\rho_k} (q^{l-1} + i^k) \sigma_{k-1}(m) + c(m) \\ q^{k-l-1} a(m, Q^*) + i^k a(mq, Q) \\ = \frac{1}{\rho_k} (q^{k-l-1} + i^k) \sigma_{k-1}(m) + c'(m) \end{array} \right\} m = 0, 1, 2, \dots$$

Hierbei sind die  $c(m)$ ,  $c'(m)$  die Koeffizienten je einer Spitzenform der 1. Stufe, welche als solche von nur  $e(k) = \left[ \frac{k}{12} \right]$

Parametern linear abhängen. Die Zahlen  $\rho_k = \frac{\zeta(k) \cdot \Gamma(k)}{(2\pi i)^k}$  sind aus der Tabelle in § 2, (39) zu entnehmen.

Besonders einfach werden diese Aussagen für die 6 Werte  $k = 2, 4, 6, 8, 10, 14$ , wo es überhaupt keine Spitzenformen 1. Stufe gibt. Hier sind also die  $c(m), c'(m)$  alle gleich 0, und die Zahlen  $\rho_k^{-1}$  sind ganze Zahlen. Dagegen

**Satz 51:** Für jede Form  $Q$  von 24 Variabeln mit der Diskriminante  $q^{2l}$  und der Stufe  $q$  ist

$$(104) \left\{ \begin{array}{l} q^{l-1} a(m, Q) + a(mq, Q^*) \\ = (1 + q^{l-1}) \cdot \frac{65520}{691} \cdot \sigma_{11}(m) + a_1 \tau(m) \\ \\ q^{11-l} a(m, Q^*) + a(mq, Q) \\ = (1 + q^{11-l}) \cdot \frac{65520}{691} \cdot \sigma_{11}(m) + a_2 \tau(m). \end{array} \right.$$

Die Zahlen  $\tau(m)$  sind die (ganzzahligen) Koeffizienten der Funktion  $\Delta(\tau)$ , welche nach § 7 mit den quadratischen Formen von 8 und 24 Variabeln mit Diskr. 1 zusammenhängen. Die Konstanten  $a_1, a_2$ , welche nur von  $Q$  abhängen, sind im allgemeinen von 0 verschieden, weil die rechte Seite in (104) ganz sein muss.

Drückt man die  $c(m)$  in (103) durch die Koeffizienten der kanonischen Euler-Produkte der 1. Stufe aus, so kann man durch eine explizite Formel die Darstellungszahlen  $a(nq^r, Q)$  auf  $a(n, Q)$  und  $a(n, Q^*)$  mit  $(n, q) = 1$  zurückführen. Es mag hier genügen, auf diese Möglichkeit hinzuweisen.

Für quaternäre Formen ( $k = 2$ ) sind die rechten Seiten in (103) stets gleich 0. Diese Formeln lassen sich auch rein arithmetisch ohne Schwierigkeit beweisen, während

für höhere Variabelnzahlen ein solcher Beweis mit den heutigen Mitteln noch nicht möglich zu sein scheint.

Eine bemerkenswerte Beziehung der Formeln (103) zu der Klassenzahl des imaginär-quadratischen Körpers  $K(\sqrt{-q})$  mit der Diskr.  $-q$  oder  $-4q$  folgt endlich noch aus einem Satz der Funktionentheorie, den ich an anderer Stelle<sup>1</sup> bewiesen habe. Wir setzen voraus, dass  $k \leq 14$ ,  $k \neq 12$ , so dass die Gl. (103) mit  $c(m) = 0$  anwendbar ist. Hier habe ich für die Zahlen  $\lambda_p(q)$  der kanonischen Euler-Produkte der Stufe  $q$  bewiesen, dass sie nur die Werte  $\pm q^{\frac{k}{2}-1}$  haben. Und zwar ist der Anzahl-Überschuss der positiven über die negativen gleich

$$(104) \quad (-1)^{\frac{k}{2}-1} \cdot h \cdot \omega_q.$$

Dabei bedeutet  $h = h(\sqrt{-q})$  die Klassenzahl des Körpers  $K(\sqrt{-q})$  und  $\omega_q$  ist 1, 2 oder  $\frac{1}{2}$ , je nachdem das Zerfallungssymbol der Primzahl 2 für diesen Körper gleich 1,  $-1$  oder 0 ist. (Bei  $k = 2$  ist jene Anzahl noch um 1 grösser als der Ausdruck (104)). Nach Satz 49 hängen nun die  $\lambda_p(q)$  mit den Darstellungen der Zahl  $q$  durch die quadratischen Formen  $Q$  des betr. Typus zusammen und diese nach (103) mit den Darstellungen der Zahl 1. Für die allgemeinen Werte von  $k$  lässt sich mit Benutzung des Satzes 17 von Herrn PETERSSON eine ähnliche Aussage beweisen, die aber komplizierter formuliert werden muss.

Bei der Zurückführung der Reihen  $\varphi(s, Q)$  oder  $\hat{\varphi}(s, Q)$  auf die kanonischen Euler-Produkte ist das erste wichtige Problem der allgemeinen Theorie, zu entscheiden, wieviel

<sup>1</sup> E. HECKE, Die Klassenzahl imaginär-quadratischer Körper in der Theorie der ellipt. Modulfunkt. Monatshefte für Math. und Physik, 48, 1939.

bezw. welche der kanonischen Produkte zur Darstellung der  $\varphi(s, Q)$  mit  $Q$  von fester Diskr.  $q^{2l}$  notwendig sind und insbesondere, ob jene auch umgekehrt durch die  $\varphi(s, Q)$  von  $Q$  mit fester Diskr. darstellbar sind, d. h. es muss untersucht werden, ob das System dieser  $\varphi(s, Q)$  ein abgeschlossenes System im Sinne von § 3 ist. Hier ergibt sich nun eine wichtige negative Antwort schon bei der Betrachtung der Gl. (102). Abgesehen von den quaternären Formen ( $k = 2$ ), wo es nur eine einzige Eisenstein-Reihe gibt, sind nämlich nach (102) bei allen  $\varphi(s, Q)$  mindestens die beiden kanonischen Produkte

$$L(s, \chi_0) \cdot \zeta(s - k + 1) \text{ und } \zeta(s) \cdot L(s - k + 1, \chi_0)$$

erforderlich. Aber diese treten nach (102) bei allen Formen  $Q$  mit derselben Diskriminante in der gleichen Linear-Kombination auf und können daher einzeln nicht durch diese  $\varphi(s, Q)$  allein ausgedrückt werden. D. h.

**Satz 52:** Die Dirichlet-Reihen zu quadratischen Formen vom Typus  $(-k, q, 1)$  mit derselben Diskr.  $q^{2l}$  bilden kein abgeschlossenes System, wenn die Zahl  $2k$  der Variablen grösser als 4 ist.

Daher ist also zur Aufstellung der kanonischen Produkte in der additiven Zerlegung eines solchen  $\varphi(s, Q)$  stets die gleichzeitige Heranziehung von quadratischen Formen  $Q$  mit mehreren verschiedenen Diskriminanten notwendig, die aber alle denselben Typus haben. Natürlich lassen sich aber alle erforderlichen kanonischen Produkte auch stets aus einer einzigen  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  mit Hilfe der Operatoren  $T_m$  erzeugen.

### § 9. Quaternäre Formen von Primzahlstufe und Haupttypus.

Die quaternären Formen vom Typus  $(-2, q, 1)$  nehmen in vieler Hinsicht eine Sonderstellung ein. Arithmetisch sind sie dadurch ausgezeichnet, dass hier durch den Typus auch bereits die Diskriminante eindeutig fixiert ist, denn nach Satz 29 ist ihre Diskr.  $= q^2$ . Für die Funktionentheorie der Gruppe  $\Gamma_0(q)$  haben sie eine besondere Bedeutung, indem aus Spitzenformen dieses Typus durch Integration die  $p_0$  Integrale 1. Gattung zur Gruppe  $\Gamma_0(q)$  entstehen.

Die Arithmetik dieser quaternären Formen ist bereits soweit ausgebildet, dass die Multiplikationsgesetze für die Darstellungszahlen, welche aus meiner allgemeinen Theorie folgen, auch rein arithmetisch in befriedigender Weise formuliert werden können und nun auch in einer eben veröffentlichten Arbeit von Herrn H. BRANDT<sup>1</sup> arithmetisch bewiesen sind.

Der Zusammenhang zwischen der Arithmetik und meinen Sätzen wird auf folgende Weise hergestellt:

In die Theorie der quaternären komponierbaren Formen ist von Herrn BRANDT<sup>2</sup> ein quadratisches Anordnungsschema für die Formen mit gegebener Diskr. eingeführt worden, das er »Kompositionstafel« nennt. Es ist auf folgende Weise gebildet: Die Anzahl der Zeilen und der Spalten dieser Tabelle ist die Anzahl der Idealklassen in gewissen Quaternionen-Körpern, deren Normenformen eben jene quadratischen Formen sind, welche wir als vom Typus  $(-2, N, 1)$  bezeichnen. Ihre Anzahl bei festem  $N$  heisse  $w$ . (Wir beschränken uns gleich auf den Fall der Primzahlstufe  $q$ ).

<sup>1</sup> H. BRANDT, Math. Ann. 117 (1940).

<sup>2</sup> H. BRANDT, Idealtheorie in Quaternionenalgebren, Math. Ann. 99 (1928).

Diese Zahl  $w$  ist kürzlich von Herrn M. EICHLER<sup>1</sup> bestimmt worden, wobei für  $N = q$  sich herausstellt, dass

$$(105) \quad w = 1 + p_0(q) = 1 + x(2),$$

d. h. gleich der Anzahl aller Modulformen vom Typus  $(-2, q, 1)$  ist. In der Diagonale jener Tabelle stehen als Elemente alle diejenigen Formenklassen der Diskr.  $q^2$ , repräsentiert etwa durch die Formen  $Q_{11}, Q_{22}, \dots, Q_{w,w}$ , welche die Zahl 1 darstellen, und es sei

$$(106) \quad 1 \leq e_\sigma = a(1, Q_{\sigma\sigma}), \quad (\sigma = 1, 2, \dots, w)$$

die Anzahl der Eins-Darstellungen. Dieselbe Form  $Q$  kann dabei möglicher Weise auch mehrmals vorkommen. Ausserhalb der Diagonale stehen Repräsentanten aller übrigen Formenklassen dieser Diskr., die wir entsprechend ihrer Stellung in der Tabelle als  $Q_{\rho\sigma}$  ( $\rho, \sigma = 1, \dots, w$ ) bezeichnen, wobei  $Q_{\rho\sigma} = Q_{\sigma\rho}$  sein muss und im übrigen wieder dieselbe Form auch mehrmals vorkommen kann. Die genaue Vorschrift dieser Verteilung ist arithmetischer Natur und ihre Kenntnis ist für unsere Theorie nicht erforderlich. Mit Hilfe dieser symmetrischen quadratischen Tabelle bilden wir uns nun eine quadratischen Matrix des Grades  $w$ , deren Elemente die Dirichlet-Reihen

$$\frac{1}{e_\sigma} \varphi(s, Q_{\rho\sigma}) = \frac{1}{e_\sigma} \sum_{m=1}^{\infty} a(m, Q_{\rho\sigma}) m^{-s}$$

sind und bezeichnen diese Matrix mit  $\Phi(s)$ . Schreiben wir sie selbst als Dirichlet-Reihe

<sup>1</sup> M. EICHLER, Über die Idealklassenzahl total definiter Quaternionenalgebren, Math. Zeitschr. 43 (1937).

$$(107) \quad \Phi(s) = \left( \frac{1}{e_\sigma} \varphi(s, Q_{\rho\sigma}) \right) = \sum_{m=1}^{\infty} \lambda(m) \cdot m^{-s}$$

so sind die Koeffizienten  $\lambda(m)$  Matrizen, welche aus den Darstellungszahlen von  $m$  durch das System der Formen  $Q_{\rho\sigma}$  gebildet sind

$$(108) \quad \lambda(m) = (\lambda_{\rho\sigma}(m)) = \left( \frac{1}{e_\sigma} a(m, Q_{\rho\sigma}) \right).$$

Nach Konstruktion ist  $\lambda(1)$  die Einheitsmatrix  $E$  des Grades  $w$ . Ich stelle nun folgenden Satz auf:

**Satz 53:** 1) Die Matrizen  $\lambda(m) = \left( \frac{1}{e_\sigma} a(m, Q_{\rho\sigma}) \right)$  sind alle mit einander vertauschbar und es ist

$$\lambda(m_1) \cdot \lambda(m_2) = \sum_{d|m_1, m_2} \lambda\left(\frac{m_1 \cdot m_2}{d^2}\right) \cdot \chi_0(d) \cdot d$$

$$(\chi_0(m) = \text{Hauptcharakter mod } q).$$

Die Matrix  $\Phi(s)$  lässt sich also als kanonisches Euler-Produkt schreiben.

2) Setzt man  $F^\rho = \frac{1}{e_1} \mathfrak{S}(\tau, Q_{\rho 1})$  ( $\rho = 1, 2, \dots, w$ ), so hängen die  $\lambda(m)$  mit den Operatoren  $T_m^q$  zur Stufe  $q$  durch die Gleichungen

$$F^\rho | T_m^q = \sum_{\sigma=1}^w \lambda_{\rho\sigma}(m) \cdot F^\sigma$$

zusammen.

3) Die  $w$  in einer Spalte der Kompositions-Tafel stehenden Formen  $Q_{\rho\sigma}$  ergeben stets  $w$  linear unabhängige Theta-Reihen  $\mathfrak{S}(\tau, Q_{\rho\sigma})$ .

Ich habe diesen Satz im Jahre 1935 für alle Primzahlen  $q \leq 37$  mit meiner funktionentheoretischen Methode durch

Ausführung der Rechnung nach § 6 als richtig nachgewiesen. Meine Vermutung, dass der Satz allgemein richtig sei und dass hiermit die abschliessende übersichtliche Aussage über die Darstellung von Zahlen durch das System quaternärer Formen dieses Typus gefunden sei, habe ich dann Herrn BRANDT mitgeteilt, in der Hoffnung, dass seine arithmetische Theorie den Beweis liefern könnte. In der Tat ist ihm dann der Beweis der arithmetischen Behauptung 1) gelungen. Herr BRANDT<sup>1</sup> veröffentlicht jetzt eine kurze Skizze des Beweises. Dagegen hat man heute noch keinen Beweis der linearen Unabhängigkeit der  $F^p$ . Aus diesem würde das wichtige Resultat folgen, dass alle Integrale 1. Gattung zu der Untergruppe  $\Gamma_0(q)$  sich durch die vierfachen Theta-Reihen des Typus  $(-2, q, 1)$  darstellen lassen.

Bei dem Brandtschen Beweis wird zunächst arithmetisch gezeigt, dass

$$(109) \quad \lambda(n_1 \cdot n_2) = \lambda(n_1) \cdot \lambda(n_2), \text{ wenn } (n_1, n_2) = (n_1, q) = (n_2, q) = 1.$$

Die Herleitung der allgemeinen Multiplikationsregel 1) erfordert noch weitere dort nur angedeutete Schlüsse. Es ist bemerkenswert, dass allein von (109) aus der Beweis auch mit den Mitteln nur der Funktionentheorie in folgender Art zu Ende geführt werden kann, wobei gleichzeitig 2) mit bewiesen wird.

Zunächst gehe man von  $\Phi(s)$  zu der entsprechenden Matrix der Potenzreihen über, die wieder mit  $B(\tau)$  bezeichnet sei. Für die Matrix  $\tilde{B}(\tau)$  der reduzierten Reihen schliesst man bei jeder Primzahlpotenz  $p^r$  mit  $p \neq q$ , dass

$$(110) \quad \lambda(p^r) \cdot \tilde{B}(\tau) - \tilde{B}(\tau) \cdot \lambda(p^r) = 0$$

und zwar auf Grund des wichtigen Satzes 41 und Hilfssatz

<sup>1</sup> Siehe S. 98, Note 1.

1 in § 9 ( $T_n$  II): Wenn in der Potenzreihe einer Modulform der Stufe  $q$  kein Glied vorkommt, dessen Exponent zu der festen Primzahl  $p$  teilerfremd ist, so ist die Reihe identisch Null. Die linke Seite in (110) erfüllt die Voraussetzungen dieses Satzes wegen (109). Also sind zunächst alle  $\lambda(n)$  mit  $(n, q) = 1$  mit einander vertauschbar. Wendet man jetzt den Operator  $T_{p^r}$  auf die Potenzreihe  $\tilde{B}(\tau)$  an, so entsteht wieder eine Funktion der Stufe  $q$ , mit den Koeffizienten

$$C(n) = \sum_{d|n, p^r} \lambda\left(\frac{np^r}{d^2}\right) d \quad (= \lambda(n) \cdot \lambda(p^r), \text{ wenn } (n, p) = 1).$$

Das sind aber nach (109) die Koeffizienten von  $\lambda(p^r) \cdot \tilde{B}(\tau)$ , abgesehen von den Werten  $n$ , welche durch  $p$  teilbar sind. Nach dem eben zitierten Satz ist also

$$\tilde{B}(\tau) | T_{p^r} = \lambda(p^r) \cdot \tilde{B}(\tau) = \tilde{B}(\tau) \cdot \lambda(p^r)$$

und nach (109) und Satz 24 a auch allgemein

$$B(\tau) | T_n = \lambda(n) \cdot B(\tau), \text{ wenn } (n, q) = 1.$$

Die Matrizen  $\lambda(n)$  setzen sich also bei  $(n, q) = 1$  isomorph zu den Operatoren  $T_n$  zusammen und daher besteht das Multiplikationsgesetz

$$\lambda(n_1) \cdot \lambda(n_2) = \sum_{d|n_1, n_2} \lambda\left(\frac{n_1 \cdot n_2}{d^2}\right) d, \text{ wenn } (n_1, q) = (n_2, q) = 1.$$

Um endlich noch die Beziehung der arithmetisch definierten Matrix  $\lambda(q)$  zu dem Operator  $T_q^q$  (für die Funktionen  $q$ -ter Stufe vom Teiler  $q$  und Charakter 1) zu ermitteln, stellen wir zunächst fest, dass nach (58)

$$T_q^q = q \sum_{l \bmod q} \begin{pmatrix} 1 & l \\ 0 & q \end{pmatrix} = q \cdot H \cdot W.$$

Aber für die Funktionen  $f(\tau)$  vom Typus  $(-2, q, 1)$  ist der Operator  $W$  gleich  $-1$ , weil  $f|W + f$  zur 1. Stufe gehört und es keine Funktionen der Dimension  $-2$  zur 1. Stufe gibt. Also ist für jedes solche  $f(\tau)$

$$f(\tau) | T_q^q = -q \cdot f(\tau) | H.$$

Nun sind alle  $T_n$  bei  $(n, q) = 1$  vertauschbar mit  $T_q^q$ , also auch mit  $H$ . Daher ist für

$$B(\tau) | H = B^*(\tau) = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^*(m) z^m$$

$$B^*(\tau) | T_n = \lambda(n) \cdot B^*(\tau) = B^*(\tau) \cdot \lambda(n), \text{ wenn } (n, q) = 1.$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \tilde{B}^*(\tau) | T_n &= \lambda(n) \cdot \tilde{B}^* \text{ und} \\ \tilde{B}^*(\tau) &= \lambda^*(1) \sum_{(n, q) = 1} \lambda(n) \cdot z_q^n = \lambda^*(1) \cdot \tilde{B}(\tau) = \tilde{B}(\tau) \cdot \lambda^*(1). \end{aligned}$$

Also haben  $B^*(\tau)$  und  $\lambda^*(1) \cdot B(\tau)$  dieselbe reduzierte Reihe und sind mithin nach Satz 21, 24 a identisch. Die Gleichung

$$B^* = \lambda^*(1) \cdot B \text{ bedeutet } B(\tau) | T_q^q = -q \cdot \lambda^*(1) \cdot B(\tau).$$

Wegen (85) ist

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}(\tau, Q_{\rho\sigma}) | H &= -q^{-1} \cdot \mathfrak{S}(\tau, Q_{\rho\sigma}^*) \\ B^*(\tau) = B(\tau) | H &= -q^{-1} \left( \frac{1}{e_\sigma} \mathfrak{S}(\tau, Q_{\rho\sigma}^*) \right); \\ \lambda^*(1) &= -q^{-1} \left( \frac{1}{e_\sigma} a(1, Q_{\rho\sigma}^*) \right). \end{aligned}$$

$$B(\tau) | T_q^a = \left( \frac{1}{e_\sigma} a(1, Q_{\sigma\rho}^*) \right) \cdot B(\tau).$$

Der Faktor von  $B$  ist aber in der Tat gleich  $\lambda(q)$  aus Satz 53, 1), weil nach Satz 50

$$a(m, Q^*) = a(mq, Q), \text{ für } k = 2, l = 1.$$

Damit sind aus (109) die Behauptungen 1) und 2) bewiesen. Ein allgemeiner Beweis von 3) ist nicht bekannt.

Das Quadrat der Matrix  $\lambda(q)$  ist die Einheitsmatrix, weil der Operator  $q \cdot H$  die Periode 2 hat. Daher sind die charakteristischen Wurzeln von  $\lambda(q)$  nur die Zahlen  $\pm 1$ . Für diejenigen  $q$ , für die auch die Behauptung 3) zutrifft, kennt man die genaue Anzahl der positiven und negativen dieser Wurzeln, indem nach (104) der Anzahlüberschuss im wesentlichen die Klassenzahl des Körpers  $K(\sqrt{-q})$  ist.

Aus dem allgemeinen Satz 17 von Herrn PETERSSON folgt, dass die Matrizen  $\lambda(m)$  sich simultan auf reelle Diagonalform transformieren lassen. Dies kann man hier einfacher auch unmittelbar nachweisen: Denn zunächst sind die  $\lambda(m)$  simultan in reelle symmetrische Matrizen transformierbar, da offenbar für jedes symmetrische Schema  $(a_{\rho\sigma})$

$$(\delta_{\rho\sigma} \cdot \sqrt{e_\rho})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} a_{\rho\sigma} \\ e_\sigma \end{pmatrix} \cdot (\delta_{\rho\sigma} \cdot \sqrt{e_\sigma}) = \begin{pmatrix} a_{\rho\sigma} \\ \sqrt{e_\rho \cdot e_\sigma} \end{pmatrix}$$

eine symmetrische Matrix ist<sup>1</sup>. Eine Menge vertauschbarer reeller symmetrischer Matrizen kann aber bekanntlich simultan auf reelle Diagonalgestalt transformiert werden.

Nehmen wir für den Augenblick einmal an, dass auch Satz 53, 3) gelte, so sind die charakt. Wurzeln von  $\Phi(s)$  genau  $w = 1 + p_0(q)$  von einander verschiedene kanonische

<sup>1</sup>  $(\delta_{\rho\sigma})$  bedeutet die Einheits-Matrix.

Euler-Produkte, welche linear äquivalent mit der Menge der  $\varphi(s, Q_{\rho\sigma})$  sind. Ihre Gesamtheit ist eindeutig durch die Zahl  $q$  bestimmt. Eines von ihnen ist

$$\zeta(s) \cdot L(s-1, \chi_0) = (1 - q^{1-s}) \zeta(s) \cdot \zeta(s-1)$$

(der Eisenstein-Reihe  $E_q(\tau)$  entsprechend), die übrigen sind Dirichlet-Reihen zu Spitzenformen, mit Koeffizienten aus einem total reellen algebraischen Zahlkörper. Die Bedeutung dieses Zahlkörpers für die Theorie der betr. Quaternionen ist vorläufig noch unbekannt.

### § 10. Quadratische Formen von Primzahlstufe und Nebentypus.

In diesem Paragraphen untersuchen wir die quadratischen Formen vom Typus  $(-k, q, \chi)$ , wo wieder  $q$  eine ungrade Primzahl,  $\chi(n) = \left(\frac{n}{q}\right)$ . Dann ist also

$$(111) \quad \text{Diskr. } Q = (-1)^{\frac{q-1}{2}} \cdot q^{2l+1} \equiv 1 \pmod{4}.$$

mit ungraden Exponenten  $2l+1 \leq 2k$ , d. h.  $0 \leq l \leq k-1$ .

Die Hauptformel lautet hier

$$(112) \quad \frac{\mathfrak{S}\left(-\frac{1}{\tau}, Q\right)}{(-i\tau)^k} = \frac{1}{q^l \sqrt{q}} \mathfrak{S}\left(\frac{\tau}{q}, Q^*\right).$$

Ein jedes solche  $\mathfrak{S}$  erzeugt mit seinen konjugierten Funktionen eine Darstellung der endlichen Modulargruppe  $\mathfrak{M}(q)$  vom Grade  $q+1$ , die im allgemeinen in zwei irreduzible Darstellungen vom Grade  $\frac{q+1}{2}$  zerfällt. Letztere werden nach Satz 13 erzeugt durch die beiden Funktionen

$$\mathfrak{S} | (W \pm \omega), \quad \omega = G_\chi = \begin{cases} |\sqrt{q}|, & \text{wenn } q \equiv 1 \pmod{4} \\ i|\sqrt{q}|, & \text{wenn } q \equiv 3 \pmod{4} \end{cases}$$

die Eigenfunktionen des Operators  $W$ . Wegen

$$(113) \quad \mathfrak{S} | W = \sqrt{q} (-i)^k q^{-l} \sum_{m=0}^{\infty} a(mq, Q^*) \cdot z^m$$

sind also die beiden Funktionen

$$\sum_{m=0}^{\infty} c_{\pm}(m) z^m \text{ mit } c_{\pm}(m) = a(m, Q) \pm q^{-l} \frac{(-i)^k \sqrt{q}}{\omega} a(mq, Q^*)$$

vom Typus  $(-k, q, \chi)$ , und erzeugen zwei verschiedene irreduzible Darstellungen  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$ ,  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$ , sofern sie nicht identisch verschwinden. Das letztere kann aber nur vorkommen, wenn  $l = 0$ , wie aus dem Wert von  $c(0)$  folgt; und hier verschwindet tatsächlich auch die eine Reihe:

**Satz 54:** Ist die Diskriminante von  $Q$  eine ungrade Primzahl ( $\geq 0$ ), so definiert  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  eine irreduzible Darstellung  $\mathfrak{D}$  des Grades  $\frac{q+1}{2}$  und zwar

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}} \text{ (Reste), wenn } k \equiv 0 \text{ oder } 1 \pmod{4}$$

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}} \text{ (Nichtreste), wenn } k \equiv 2 \text{ oder } 3 \pmod{4}.$$

Beweis. Dass die Darstellung irreduzibel ist, folgt aus dem Satz 36 von Herrn SCHOENEBERG. Darnach bildet  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  zusammen mit den  $\mathfrak{S}(\tau, Q, \mathfrak{h})$  ein invariantes System, dessen Rang sich leicht zu  $\frac{q+1}{2}$  ergibt. Denn für  $\mathfrak{h} = (h_1, h_2, \dots, h_f)$  bestehen die Bedingungen

$$(114) \quad \sum_{l=1}^f a_{rl} h_l \equiv 0 \pmod{q}, \quad r = 1, 2, \dots, f.$$

Nun hat die Matrix  $(a_{rl})$  der Form  $2Q$  unter unseren Voraussetzungen mod  $q$  den Rang  $f-1$ , also ist die Anzahl der unabhängigen Lösungen von (114) im Restklassenring mod  $q$  gleich 1, d. h. alle Lösungen lassen sich aus einer von ihnen in der Gestalt  $t \cdot \mathfrak{h}$  ableiten, wo  $t \bmod q$  läuft. Es gibt also genau  $q$  verschiedene Lösungen von (114) mod  $q$ . Da  $t \cdot \mathfrak{h}$  und  $-t \cdot \mathfrak{h}$  dieselbe Thetareihe erzeugen, ist also die Anzahl der unabhängigen Elemente dieser invarianten Schar höchstens gleich  $\frac{q+1}{2}$ , also auch genau so gross, weil die Darstellung  $\mathfrak{D}$  keinen kleineren Grad haben kann. Daher ist sie irreduzibel und  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  muss nach Satz 13 dann Eigenfunktion des Operators  $W$  sein:

$$\mathfrak{S} | W = \pm \omega \cdot \mathfrak{S}.$$

Nach (113) ist aber dann wegen der konstanten Glieder

$$(115) \quad \mathfrak{S} | W = (-i)^k \sqrt{q} \cdot \mathfrak{S}$$

und das bedeutet für die Darstellungszahlen

$$(116) \quad a(m, Q) = a(mq, Q^*).$$

Aus (115) folgt nach Satz 14 die Behauptung.

Aus diesem Beweis schliesst man weiter, dass bei diesen Formen  $Q$  mit Primzahldiskriminante auch die Reihen  $\mathfrak{S}(\tau, P_\nu, Q)$ , gebildet mit den Kugelfunktionen  $P_\nu$ , die Eigenschaft haben, dieselbe irreduzible Darstellung  $\mathfrak{D}$  zu erzeugen, wie die Reihen mit  $P_\nu \equiv 1$ .

Nun sei  $Q$  eine binäre Form mit Diskr.  $-q$ . Zerlegen wir  $Q$  in zwei konjugiert komplexe Linear-Faktoren

$$Q(x_1, x_2) = l(x_1, x_2) \cdot \bar{l}(x_1, x_2),$$

so kann man die  $P_\nu$  als die Potenzen  $l^\nu, \bar{l}^\nu$  wählen. Die Reihen

$$\sum_{n_1, n_2} l^v(n_1, n_2) z^{Q(n_1, n_2)} \quad \text{und} \quad \sum_{n_1, n_2} \bar{l}^v(n_1, n_2) z^{Q(n_1, n_2)}$$

sind dann bis auf konstante Faktoren die Reihen

$$\sum_{\mu \equiv 0 \pmod{a}} \mu^v z^{\frac{\mu \bar{\mu}}{A}},$$

wobei  $a$  ein ganzes Ideal des Körpers  $K(\sqrt{-q})$  mit der Norm  $A$  bedeutet und  $\mu$  alle ganzen Zahlen aus  $a$  durchläuft. Für grade  $v \geq 2$  und  $q > 3$  (sowie für  $v \equiv 0 \pmod{6}$  bei  $q = 3$ ) verschwinden die Reihen nicht identisch und definieren also nach dem vorigen die irreduzible Darstellung  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  (Rest). Die Reihen zu den verschiedenen Idealklassen sind ferner linear unabhängig, wenn  $v > 0$ . Wenn aber  $v = 0$ , so stimmt die Reihe für die Klasse von  $a$  mit der für die reziproke Klasse bis auf einen Faktor überein, und da die Klassenzahl  $h$  ungrade ist, so erhält man nur  $\frac{h+1}{2}$  wesentlich verschiedene Reihen, und diese sind auch linear unabhängig. Die Unabhängigkeit wird in allen Fällen mit Hilfe des ziemlich tief liegenden Satzes von der Existenz unendlich vieler Primzahlen in Winkelräumen bei quadratischen Formen bewiesen.

Nun sind bestimmte  $h$  lineare Kombinationen der ihnen entsprechenden Dirichlet-Reihen mit festem  $q$  und  $v$  bekannt in der Theorie des Körpers  $K(\sqrt{-q})$  als Zetafunktionen des Körpers, gebildet mit Grössencharakteren der Ordnung  $v$ , und sie besitzen bekanntlich eine Eulersche Produktentwicklung. Sie sind also kanonische Euler-Produkte vom Typus  $(-(v+1), q, \chi)$  und zwar eingliedrige, weil jene binären Thetareihen ein und dieselbe irreduzible Darstellung erzeugen. Nach Satz 27 ist aber  $h$  die

genaue Anzahl der überhaupt vorhandenen eingliedrigen Produkte für die Dimension  $-k$  mit  $k > 1$ . Damit haben wir eine vollständige Charakterisierung dieser binären Thetareihen mit  $\nu \geq 2$  durch eine Funktional-Eigenschaft:

**Satz 55:** Die Zetafunktionen des Körpers  $K(\sqrt{-q})$  mit Grössencharakteren der graden Ordnung  $\nu \geq 2$  (bei  $q = 3$  mit  $\nu \equiv 0 \pmod{6}$ ) sind die einzigen kanonischen Euler-Produkte zur Stufe  $q$  und Dimension  $-(\nu + 1)$ , welche im Sinne von Satz 26 eingliedrig sind. Sie haben den Typus  $(-(\nu + 1), q, \chi)$  und gehören zur irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  (Rest).

Bei der Dimension  $-1$ , welche  $\nu = 0$  entspricht, kennt man die genaue Anzahl der betr. Vielfachheiten  $y_1, y_2$  noch nicht, sodass vorläufig nur vermutet werden kann, dass der obige Satz auch bei  $\nu = 0$  gilt.

Aus den letzten beiden Sätzen folgt nun ein wichtiges Resultat für Formen mit mehr Variabeln. Denken wir uns nämlich zu den quadratischen Formen von  $f$  Variabeln mit Primzahldiskriminante die Reihen  $\varphi(s, Q)$  mit demselben  $f, q$  durch die kanonischen Euler-Produkte dargestellt und untersuchen wir, welche dieser Produkte umgekehrt auch durch diese  $\varphi(s, Q)$  linear ausdrückbar sind, so können dies offenbar nur eingliedrige Produkte sein, weil die  $\mathfrak{D}(\tau, Q)$  ja zu irreduziblen Darstellungen gehören. Von solchen Produkten gibt es aber nur die in Satz 55 beschriebenen und diese können nur bei  $q \equiv 3 \pmod{4}$  vorkommen. Das bedeutet aber

**Satz 56:** Kein einziges kanonisches Eulerprodukt, welches zur Darstellung der  $\varphi(s, Q)$  bei quadratischen Formen in  $f$  Variabeln mit Primzahldiskriminante  $(-1)^{\frac{q-1}{2}} q$  erforderlich ist, lässt sich allein durch diese  $\varphi(s, Q)$  linear aus-

drücken, wenn  $q \equiv 1 \pmod{4}$ ; dasselbe gilt auch bei  $q \equiv 3 \pmod{4}$ , wenn die Anzahl  $f$  der Variablen  $\equiv 6 \pmod{8}$ .

Im letzteren Falle gehört nämlich die Reihe  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  zur Darstellung  $\mathfrak{S}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Nichtreste).

In den genannten Fällen ist also das System der  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  für die  $Q$  mit fester Diskriminante sicher kein abgeschlossenes System, auch nicht, wenn man an Stelle der  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  nur die durch Addition der Eisenstein-Reihen entstehenden Spitzenformen zu Grunde legt.

Eine weitere Folgerung, die zu numerischen Rechnungen oft mit Vorteil benutzt wird und welche man übrigens auch aus der klassischen Theorie arithmetisch erschliessen kann, ergibt sich hier als ein Nebenresultat:

**Satz 57:** Für quadratische Formen  $Q$  in  $f$  Variablen mit Primzahldiskriminante  $(-1)^{\frac{q-1}{2}} q$  ist

$$\begin{aligned} a(m, Q) &= a(mq, Q^*) \text{ für alle natürlichen Zahlen } m, \\ a(n, Q^*) &= 0, \text{ wenn } \chi(n) = -1, f \equiv 0 \text{ oder } 2 \pmod{8} \\ a(n, Q^*) &= 0, \text{ wenn } \chi(n) = +1, f \equiv 4 \text{ oder } 6 \pmod{8}. \end{aligned}$$

Beweis: Die erste Gl. ist als (116) schon bewiesen. Zum Beweis der andern schliessen wir aus (112), dass die reduzierte Reihe  $\tilde{\mathfrak{S}}(\tau, Q^*)$  zu  $Q^*$  dieselbe (irreduzible) invariante Schar erzeugt wie  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$ . Nach (36) können daher in der Reihe  $\tilde{\mathfrak{S}}(\tau, Q^*)$  nur solche Exponenten  $n$  vorkommen, wo  $\chi(n) = +1$ , wenn es sich um die Darstellung  $\mathfrak{S}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Reste) handelt, im andern Fall nur die mit  $\chi(n) = -1$ .

Endlich geben wir noch die Eisenstein-Reihen an, die zur Zurückführung der Thetareihen auf Spitzenformen nötig sind. Unter der zu Anfang dieses Paragraphen ge-

machten Voraussetzung (111) über  $Q$  findet man die konstanten Glieder der Potenzreihe  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  bei  $\tau = \infty$  und  $\tau = 0$  aus (112) und ebenso aus § 2, (27) die von  $E_1(\tau)$ ,  $E_2(\tau)$  und erhält dann als Resultat

**Satz 58:** Die Funktion

$$\mathfrak{S}(\tau, Q) = \frac{\gamma_k q^{k-l-1} E_1(\tau) + E_2(\tau)}{A_k(q)}$$

ist eine Spitzenform vom Typus  $(-k, q, \chi)$ , wenn  $k = \frac{1}{2}f > 1$ .

Für die Dirichlet-Reihe  $\varphi(s, Q)$  gilt also

**Satz 59:**

$$\varphi(s, Q) = \frac{1}{\gamma_k A_k(q)} (q^{k-l-1} \zeta(s-k+1) \cdot L(s, \chi) + \gamma_k \zeta(s) \cdot L(s-k+1, \chi)) + \psi(s),$$

wo  $\psi(s)$  die Dirichlet-Reihe einer Spitzenform ist. ( $k > 1$ ).

Als asymptotische Werte von  $a(n, Q)$  für  $n \rightarrow \infty$  ergeben die obigen Formeln

$$a(n, Q) \sim \frac{1}{|A_k(q)|} (q^{k-l-1} + \gamma_k \chi(n)) \left| \sum_{d|n} \chi(d) \cdot d^{k-1} \right|,$$

wenn  $(n, q) = 1$ .

Diese zwei kanonischen Produkte zu  $E_1$  und  $E_2$  treten also bei jeder solchen  $Q$  auf und zwar in einer Kombination, welche für alle  $Q$  mit derselben Diskriminante die gleiche ist. Daraus folgt analog zu Satz 52

**Satz 60:** Das System der  $\varphi(s, Q)$ , deren  $Q$  dieselbe Diskriminante und den Typus  $(-k, q, \chi)$  haben, ist niemals abgeschlossen, wenn  $k = \frac{1}{2}f > 1$ .

Zu den binären Formen ( $k = 1, f = 2$ ) gibt es nur die eine Eisenstein-Reihe, welche der Formel für  $E_2(\tau)$  mit  $k = 1$  entspricht. In der Arithmetik des Körpers  $K(\sqrt{-q})$

wird bekanntlich gezeigt, (vgl. die Einleitung, § 1), dass die Reihen  $\varphi(s, Q)$  linear durch die Zetafunktionen des Körpers, welche mit Idealklassen-Charakteren gebildet sind, darstellbar sind, und diese sind ja kanonische Euler-Produkte. Hier ist das System der  $\varphi(s, Q)$  abgeschlossen.

In vielen Fällen erhält man ein abgeschlossenes System durch die Formen  $Q$  mit fester Diskriminante zusammen mit ihren adjungierten Formen. Auch dieses trifft aber nicht zu, wenn  $Q$  und  $Q^*$  dieselben Diskriminanten haben, d. h. wenn  $l = \frac{k-1}{2}$ .

Endlich gilt noch eine wichtige allgemeine Aussage über die charakteristischen Wurzeln der Matrix  $\lambda(q)$ :

**Satz 61:** Bei der Schar der Spitzenformen des Typus  $(-k, q, \chi)$  sind die charakt. Wurzeln der Matrix  $\lambda(q)$  komplexe Zahlen vom Betrage  $q^{\frac{k-1}{2}}$ .

Der Beweis dieses Satzes, den ich an anderer Stelle veröffentliche<sup>1</sup>, wird mit Hilfe eines Operators  $K$  geführt, welchen ich bisher in meiner Theorie noch nicht verwendet habe. Dieser Operator  $K$  führt eine Funktion  $f(\tau)$  in

$$f|K = \overline{f(-\bar{\tau})}$$

über, und ändert speziell den (reellen) Typus der Funktion nicht.

#### Verallgemeinerungen.

Die im Vorstehenden entwickelte Theorie ist weitgehender Verallgemeinerungen fähig. Zunächst kann man sie bei positiven ganzzahligen quadratischen Formen auf die Untersuchung der Darstellung von Formen durch Formen übertragen. Für den erforderlichen analytischen

<sup>1</sup> E. HECKE, Über die Darstellung der Determinante einer positiven quadratischen Form durch die Form., Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich 1940.

Apparat hat Herr SIEGEL<sup>1</sup> in seiner Theorie der Modulfunktionen  $n$ -ten Grades die Grundlagen geschaffen.

Eine Verallgemeinerung anderer Art ist die auf total positive quadratische Formen in total reellen algebraischen Zahlkörpern  $n$ -ten Grades. Hier handelt es sich zuerst um das Problem der Anzahl der Darstellungen einer ganzen Zahl des Körpers durch eine solche Form. An die Stelle der elliptischen Modulfunktionen treten die Hilbertschen Modulfunktionen von  $n$  Variabeln, die zur Modulgruppe in diesem Körper  $n$ -ten Grades gehören. Während bisher einer Potenzreihe in einer Variablen nur eine Dirichlet-Reihe zugeordnet wurde, gibt es hier zu einer »Potenzreihe im Grundkörper« mit  $n$  Variablen unendlich viele Dirichlet-Reihen. Sie müssen unter Heranziehung der von mir eingeführten »Größencharaktere im Grundkörper« aus der Potenzreihe hergeleitet werden.

Die Übertragung auf indefinite Formen stösst zunächst auf Schwierigkeiten. Die Potenzreihen in einer Variablen, welche man etwa bei indefiniten Formen mit rationalen Koeffizienten ansetzen kann, sind zwar zum Teil auch elliptische Modulfunktionen, wie Herr SIEGEL<sup>2</sup> in seinen letzten Untersuchungen angedeutet hat, aber einige unter ihnen sind sicher keinen elliptischen Modulfunktionen.<sup>3</sup> Dies zeigt bereits das einfachste Beispiel der binären indefiniten Formen, die ich einmal untersucht habe.<sup>4</sup> Hier

<sup>1</sup> C. L. SIEGEL, Einführung in die Theorie der Modulfunktionen  $n$ -ten Grades, Math. Ann. 116 (1939).

<sup>2</sup> C. L. SIEGEL, Über die Zetafunktionen indefiniter quadratischer Formen, Math. Zeitschr. 43 (1938), 44 (1939).

<sup>3</sup> B. SCHOENEBOG, Indefinite Quaternionen und Modulfunktionen, Math. Ann. 113 (1936).

<sup>4</sup> E. HECKE, Über das Verhalten von  $\sum_{m,n} e^{2\pi i\tau \frac{|m^2-2n^2|}{8}}$  und ähnlichen Funktionen bei Modulsstitutionen, Crelles Journal f. d. r. u. ang. Math. 157 (1926).

wird man indes auf den Ansatz geführt, der binären indefiniten Form  $Q = \mu \cdot \mu'$  die Potenzreihe mit den Exponenten  $\tau\mu^2 + \tau'\mu'^2$  zuzuordnen und somit der Zetafunktion des reellen quadratischen Körpers die Potenzreihe  $\sum_{\mu} e^{2\pi i(\tau\mu^2 + \tau'\mu'^2)}$  entsprechen zu lassen, wo  $\mu$  alle ganzen Zahlen des Körpers durchläuft. Neben der Dedekindschen Zetareihe hat man daher gleichzeitig alle Zetareihen mit Grössencharakteren heranzuziehen, denn erst diese unendliche Menge von Funktionen einer Variablen ist das Äquivalent für jene Funktion von zwei Variablen  $\tau$  und  $\tau'$ . Diese Potenzreihe ist nun zwar eine Hilbertsche Modulfunktion (bezüglich der Modulgruppe in dem reellen quadratischen Körper), aber von gebrochener Dimension  $-\frac{1}{2}$ , und deshalb kann man die Theorie der Operatoren  $T_n$  in der bisherigen Gestalt ebensowenig anwenden wie etwa bei der einfachen Thetareihe. Man wird also hier von einer andern Seite auf das schon früher von mir formulierte Problem geführt, wie man das Euler-Produkt für die Riemannsche Zetafunktion  $\zeta(2s)$  oder für die Zetafunktion des reellen quadratischen Körpers als Ausdruck einer algebraischen Eigenschaft der Thetareihen gebrochener Dimension deuten kann.

### § 11. Numerische Beispiele.

Zum Schluss gebe ich hier eine Reihe numerischer Beispiele von Formen in 4, 6, 8 und 10 Variablen von Primzahlstufe. Durch Anwendung aller feineren Hilfsmittel der allgemeinen Theorie, auch des Hauptsatzes aus der Theorie von Herrn SIEGEL (Gl. (8)), lassen sich auch für grosse Werte der Determinanten mit wenig Rechnung alle Formen oder wenigstens ihre Thetareihen angeben, ins-

besondere kann man die kanonischen Euler-Produkte aufstellen, den Körper ihrer Koeffizienten angeben und vor allem die Frage entscheiden, welche Diskriminanten zur Aufstellung der kanonischen Produkte herangezogen werden müssen und welche entbehrlich sind.

Die Formensysteme in 4 Variabeln vom Haupttypus, die bei den Brandtschen Quaternionen auftreten und die mir bei der Aufstellung meiner Theorie von grösstem Werte waren, verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn BRANDT. Einen Teil dieser Formen bringe ich hier als Beispiel 2, 3, 4.

Zunächst ist die Anzahl der linear unabhängigen Spitzenformen  $x(k) + e(k)$  des Haupttypus und  $Y(k)$  des Nebentypus für die ersten Werte von  $q$  und  $k$  in den folgenden Tabellen berechnet:

I. Tabelle der Anzahlen  $x(k)$ .

$q$	3	5	7	11	13	17	19	23	29	31	37	41
$x(2)$ .....	0	0	0	1	0	1	1	2	2	2	2	3
$x(4)$ .....	0	1	1	2	3	4	4	5	7	7	9	10
$x(6)$ .....	1	1	3	4	5	6	8	9	11	13	15	16
$x(8)$ .....	1	3	3	6	7	10	10	13	17	17	21	24
$x(10)$ .....	2	3	5	8	9	12	14	17	21	23	27	30
$x(12)$ .....	2	4	6	9	12	15	17	20	26	28	34	37

II. Tabelle der Anzahlen  $Y(k)$  für  $q \equiv 1 \pmod{4}$ .

$q$	5	13	17	29	37	41
$Y(2)$ .....	0	0	0	2	2	2
$Y(4)$ .....	0	2	4	6	8	10
$Y(6)$ .....	2	6	6	12	16	16
$Y(8)$ .....	2	6	10	16	20	24
$Y(10)$ .....	4	10	12	22	28	30
$Y(12)$ .....	4	12	16	26	34	38

III. Tabelle der Anzahlen  $Y(k)$  und  $h(\sqrt{-q})$   
für  $q \equiv 3 \pmod{4}$ .

$q$	3	7	11	19	23	31	43	47
$h$ .....	1	1	1	1	3	3	1	5
$Y(3)$ .....	0	1	1	3	3	5	7	7
$Y(5)$ .....	0	1	3	5	7	9	13	15
$Y(7)$ .....	1	3	5	9	11	15	21	23
$Y(9)$ .....	2	5	7	13	15	21	29	31
$Y(11)$ .....	2	5	9	15	19	25	35	39
$Y(13)$ .....	3	7	11	19	23	31	43	47

**Beispiel 1.**  $f = 4$ , Haupttypus, für  $q = 3, 5, 7, 13$  ist  $x(2) = 0$ . Hier gibt es also nur je eine Thetareihe, sie ist gleich der Eisenstein-Reihe. Für diese quadratischen Formen  $Q$  in 4 Variablen, der Stufe  $q$  und der Diskr.  $q^2$  besteht also die Gleichung

$$(117) \quad \varphi(s, Q) = \frac{24}{q-1} \zeta(s) \cdot \zeta(s-1) \cdot (1 - q^{1-s}).$$

**Beispiel 2.**  $f = 4$ , Stufe  $q = 11$ ,  $\Delta = q^2$ . Wegen  $x(2) = 1$  gibt es zwei Modulformen des Haupttypus, ausser  $E_q(\tau)$  noch den Integranden 1. Gattung; durch die Weierstrass'sche Funktion

$$\Delta(\tau) = z \cdot \prod_{n=1}^{\infty} (1 - z^n)^{24}$$

lässt er sich in der Gestalt

$$(118) \quad \begin{cases} j(\tau) = \sqrt[12]{\Delta(\tau) \cdot \Delta(11\tau)} \\ = z - 2z^2 - z^3 + 2z^4 + z^5 + 2z^6 - 2z^7 + 0z^8 + \dots \end{cases}$$

ausdrücken. Als einzige Spitzenform hat  $j(\tau)$  ein kanoni-

ches Euler-Produkt. Es gibt drei Klassen quadratischer Formen dieses Typus:

$$(119) \begin{cases} Q_{11} = x_1^2 + x_1x_2 + 3x_2^2 + x_3^2 + x_3x_4 + 3x_4^2 \\ Q_{12} = 2(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2) + 2x_1x_3 + x_1x_4 + x_2x_3 - 2x_2x_4 \\ Q_{22} = x_1^2 + 4(x_2^2 + x_3^2 + x_4^2) + x_1x_3 + 4x_2x_3 + 3x_2x_4 + 7x_3x_4. \end{cases}$$

In der Abkürzung  $\mathfrak{S}_{ik} = \mathfrak{S}(\tau, Q_{ik})$  ist

$$(120) \begin{cases} \mathfrak{S}_{11} = 1 + 4z + 4z^2 + 8z^3 + 20z^4 + 16z^5 + \dots \\ \mathfrak{S}_{12} = 1 + 0z + 12z^2 + 12z^3 + 12z^4 + 12z^5 + \dots \\ \mathfrak{S}_{22} = 1 + 6z + 0z^2 + 6z^3 + 24z^4 + 18z^5 + \dots \end{cases}$$

Hieraus folgen die Gleichungen

$$(121) \begin{cases} \frac{1}{4}\mathfrak{S}_{11} + \frac{1}{6}\mathfrak{S}_{12} = \frac{1}{4}\mathfrak{S}_{12} + \frac{1}{6}\mathfrak{S}_{22} = E_q(\tau) \\ j(\tau) = \frac{1}{4}(\mathfrak{S}_{11} - \mathfrak{S}_{12}) = \frac{1}{2}(\mathfrak{S}_{22} - \mathfrak{S}_{11}) = \frac{1}{6}(\mathfrak{S}_{22} - \mathfrak{S}_{12}). \end{cases}$$

Die Berechnung nach Satz 43 ergibt in Übereinstimmung mit Satz 53: Die Koeffizienten der Matrix

$$\begin{aligned} B(\tau) &= \begin{pmatrix} \frac{1}{4}\mathfrak{S}_{11}, & \frac{1}{6}\mathfrak{S}_{12} \\ \frac{1}{4}\mathfrak{S}_{12}, & \frac{1}{6}\mathfrak{S}_{22} \end{pmatrix} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda(n) z^n \\ &= \begin{pmatrix} \frac{3}{5}, & \frac{2}{5} \\ \frac{3}{5}, & \frac{2}{5} \end{pmatrix} E_q(\tau) + \begin{pmatrix} \frac{2}{5}, & -\frac{2}{5} \\ -\frac{3}{5}, & \frac{3}{5} \end{pmatrix} j(\tau) \end{aligned}$$

sind vertauschbar und die zugehörige Matrix aus Dirichlet-Reihen

$$\Phi(s) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \varphi(s, Q_{11}), & \frac{1}{6} \varphi(s, Q_{12}) \\ \frac{1}{4} \varphi(s, Q_{12}), & \frac{1}{6} \varphi(s, Q_{22}) \end{pmatrix} \\ = \prod_p (E - \lambda(p) p^{-s} + p^{1-2s} E)^{-1}$$

ist ein kanonisches Euler-Produkt. Die char. Wurzeln von  $\Phi(s)$  sind

$$\zeta(s) \cdot \zeta(s-1) \cdot (1 - q^{1-s})$$

und die Dirichlet-Reihe zu  $j(\tau)$ .

**Beispiel 3.**  $f = 4$ , Stufe  $q = 17$ ,  $\Delta = q^2$ ,  $x(2) = 1$ .

Die drei quadratischen Formen sind

$$Q_{11} = x_1^2 + x_2^2 + 6x_3^2 + 6x_4^2 + x_1x_2 + x_2x_3 + x_2x_4 - 5x_3x_4$$

$$Q_{12} = 2x_1^2 + 2x_2^2 + 3x_3^2 + 5x_4^2 + 2x_1x_2 + x_1x_3 + x_1x_4 + 3x_3x_4 + x_2x_3$$

$$Q_{22} = 2x_1^2 + 2x_2^2 + 3x_3^2 + 5x_4^2 + x_1x_2 + x_1x_3 + 2x_3x_4 + x_2x_4 + x_2x_3.$$

Die Matrix  $\Phi(s)$  ist wieder vom Grade 2, gleich

$$\Phi(s) = \begin{pmatrix} \frac{1}{6} \varphi(s, Q_{11}), & \frac{1}{2} \varphi(s, Q_{12}) \\ \frac{1}{6} \varphi(s, Q_{12}), & \frac{1}{2} \varphi(s, Q_{22}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{6} \Phi_{11}, & \frac{1}{2} \Phi_{12} \\ \frac{1}{6} \Phi_{12}, & \frac{1}{2} \Phi_{22} \end{pmatrix}.$$

Die beiden kanonischen Euler Produkte sind

$$\zeta(s) \cdot \zeta(s-1) (1 - q^{1-s}) = \frac{3}{2} \left( \frac{1}{6} \Phi_{11} + \frac{1}{2} \Phi_{12} \right) = \frac{3}{2} \left( \frac{1}{6} \Phi_{12} + \frac{1}{2} \Phi_{22} \right)$$

$$P(s) = \frac{1}{4} (\Phi_{22} - \Phi_{11}) = \frac{1}{6} (\Phi_{11} - \Phi_{12}) = \frac{1}{2} (\Phi_{22} - \Phi_{12}).$$

**Beispiel 4.**  $f = 4$ , Stufe  $q = 31$ ,  $\Delta = q^2$ ,  $x(2) = 2$ .

Hier hat die Matrix  $\Phi(s)$  den Grad 3, die kanonischen Produkte zu den beiden Spitzenformen haben konjugierte

Koeffizienten aus dem Körper  $K(\sqrt{5})$ . Die einzelnen Formeln habe ich bereits früher publiziert.<sup>1</sup>

**Beispiel 5.**  $f = 4$ , Stufe  $q = 23$ ,  $\Delta = q^2$ ;  $x(2) = 2$ . Auch hier enthalten die beiden kanonischen Produkte zu den Spitzenformen nur die Irrationalität  $\sqrt{5}$ .

**Beispiel 6.**  $f = 4$ , Nebentypus der Stufen  $q = 5, 13, 17$ .  $\Delta = q$  und für die adjungierten Formen  $\Delta^* = q^3$ . Hier gibt es keine Spitzenformen, also sind die Thetareihen gleich den betr. Eisenstein-Reihen:

$$\begin{aligned} |A_2(q)| \cdot \varphi(s, Q) &= q \zeta(s-1) \cdot L(s, \chi) - \zeta(s) \cdot L(s-1, \chi), \quad (\Delta = q). \\ |A_2(q)| \cdot \varphi(s, Q^*) &= \zeta(s-1) \cdot L(s, \chi) - \zeta(s) \cdot L(s-1, \chi), \quad (\Delta^* = q^3). \end{aligned}$$

**Beispiel 7.**  $f = 4$ , Nebentypus der Stufe  $q = 29$ . Die Formen mit Diskr.  $q$  gehören nach Satz 54 zur irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Nichtrest). Ausser der Eisenstein-Reihe gibt es noch eine Spitzenform zu dieser Darstellung. Folgende zwei quadratische Formen mit Diskr. 29 (vgl. Satz 31)

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{2} \sum_1^4 x_i^2 + \frac{1}{2} (3x_1 + 3x_2 + 3x_3 + x_4)^2 \\ Q_2 &= \frac{1}{2} \sum_1^4 x_i^2 + \frac{7}{2} \left( \sum_1^4 x_i \right)^2 \end{aligned}$$

liefern wirklich zwei linear unabhängige Thetareihen

$$(122) \quad \begin{cases} \mathfrak{S}(\tau, Q_1) = 1 + 8z + 12z^2 + 18z^3 + 32z^4 + \dots \\ \mathfrak{S}(\tau, Q_2) = 1 + 12z + 6z^2 + 24z^3 + 20z^4 + \dots \end{cases}$$

Die beiden adjungierten Formen mit Diskr. 29<sup>3</sup> ergeben

$$(123) \quad \begin{cases} \mathfrak{S}(\tau, Q_1^*) = 1 + 2z^3 + 4z^8 + \dots \\ \mathfrak{S}(\tau, Q_2^*) = 1 + 2z^2 + 2z^8 + \dots \end{cases}$$

<sup>1</sup> Neuere Fortschritte i. d. Theorie d. ellipt. Modulfunktionen. Verh. d. Internat. Mathem. Congr. Oslo 1936.

Weitere Thetareihen dieses Typus kann es nicht geben. Denn für eine Form  $Q$  mit Diskr. 29 müsste wegen der linearen Unabhängigkeit von (122)

$$\mathfrak{S}(\tau, Q) = \alpha \mathfrak{S}(\tau, Q_1) + \beta \mathfrak{S}(\tau, Q_2)$$

mit konstanten  $\alpha, \beta$  sein. Die gleiche Beziehung folgt aber durch Anwendung des Operators  $H$  auch für die Reihen mit den adjungierten Formen. Die numerischen Werte in (123) zeigen nun, dass in einer solchen Linearkombination die Reihe nur dann das konstante Glied 1 und im übrigen nur grade nicht-negative Koeffizienten haben kann, wenn  $\alpha = 1, \beta = 0$  oder  $\alpha = 0, \beta = 1$ . Weitere Formenklassen mit der Diskr.  $q = 29$  müssten also stets eine der beiden obigen Thetareihen haben. (Wie mir Herr BRANDT mitteilt, ist die Klassenzahl zur Diskr. 29 übrigens wirklich nur gleich 2). Die 4 Thetareihen bilden das vollständige Formensystem des Nebentypus, erzeugen also ein abgeschlossenes System. Die 4 kanonischen Produkte in der Schar der Dirichlet-Reihen sind erstens die beiden

$$(124) \quad \begin{cases} \frac{56}{3} \zeta(s) \cdot L(s-1, \chi) = 2\varphi(s, Q_1) + \varphi(s, Q_2) - 2\varphi(s, Q_1^*) - \varphi(s, Q_2^*) \\ \frac{56}{3} \zeta(s-1) \cdot L(s, \chi) = 2\varphi(s, Q_1) + \varphi(s, Q_2) - 58\varphi(s, Q_1^*) - 29\varphi(s, Q_2^*) \end{cases}$$

und zweitens, von den Spitzenformen herrührend,

$$(125) \quad P(s) = \frac{1}{4} \left( (-\varphi(s, Q_1) + \varphi(s, Q_2)) + \lambda (-\varphi(s, Q_1^*) + \varphi(s, Q_2^*)) \right)$$

mit

$$\lambda = 3 + 2i\sqrt{5}$$

und die Reihe  $\bar{P}(s)$  mit den konjugiert-komplexen Koeffizienten. Umgekehrt stellen sich die Reihen  $\varphi(s, Q)$  so dar:

$$(126) \left\{ \begin{array}{l} \varphi(s, Q_1) = \frac{q}{3} \zeta(s-1) \cdot L(s, \chi) - \frac{1}{3} \zeta(s) \cdot L(s-1, \chi) \\ \qquad \qquad \qquad + \frac{4}{3} \frac{\bar{\lambda}}{\lambda - \bar{\lambda}} P(s) - \frac{4}{3} \frac{\lambda}{\lambda - \bar{\lambda}} \bar{P}(s) \\ \\ \varphi(s, Q_2) = \frac{q}{3} \zeta(s-1) \cdot L(s, \chi) - \frac{1}{3} \zeta(s) \cdot L(s-1, \chi) \\ \qquad \qquad \qquad - \frac{8}{3} \frac{\bar{\lambda}}{\lambda - \bar{\lambda}} P(s) + \frac{8}{3} \frac{\lambda}{\lambda - \bar{\lambda}} \bar{P}(s) \\ \\ \varphi(s, Q_1^*) = \frac{1}{3} \zeta(s-1) \cdot L(s, \chi) - \frac{1}{3} \zeta(s) \cdot L(s-1, \chi) \\ \qquad \qquad \qquad - \frac{4}{3} \frac{1}{\lambda - \bar{\lambda}} P(s) + \frac{4}{3} \frac{1}{\lambda - \bar{\lambda}} \bar{P}(s) \\ \\ \varphi(s, Q_2^*) = \frac{1}{3} \zeta(s-1) \cdot L(s, \chi) - \frac{1}{3} \zeta(s) \cdot L(s-1, \chi) \\ \qquad \qquad \qquad + \frac{8}{3} \frac{1}{\lambda - \bar{\lambda}} P(s) - \frac{8}{3} \frac{1}{\lambda - \bar{\lambda}} \bar{P}(s). \end{array} \right.$$

Die Zahl  $-\bar{\lambda}$  ist der Eigenwert von  $P(s)$  bei dem Operator  $T_q^q$  und hat in Übereinstimmung mit Satz 61 die Eigenschaft

$$\lambda \cdot \bar{\lambda} = 29.$$

**Beispiel 8.**  $f = 4$ , Nebentypus der Stufe  $q = 37$ . Ebenso wie bei  $q = 29$  gibt es genau zwei verschiedene Reihen zu Formen mit Diskr. 37. Die vier Formen

$$Q_1 = \frac{1}{2} \sum_1^4 x_i^2 + \frac{9}{2} \left( \sum_1^4 x_i \right)^2$$

$$Q_2 = \frac{1}{2} \sum_1^4 x_i^2 + \frac{1}{2} (5x_1 + 3x_2 + x_3 + x_4)^2$$

$$Q_1^* = \frac{37}{2} \sum_1^4 x_i^2 - \frac{9}{2} \left( \sum_1^4 x_i \right)^2$$

$$Q_2^* = \frac{37}{2} \sum_1^4 x_i^2 - \frac{1}{2} (5x_1 + 3x_2 + x_3 + x_4)^2$$

liefern die 4 unabhängigen Reihen

$$(127) \quad \begin{cases} \mathfrak{S}(\tau, Q_1) = 1 + 12z + 6z^2 + 24z^3 + 12z^4 + \dots \\ \mathfrak{S}(\tau, Q_2) = 1 + 6z + 8z^2 + 30z^3 + 24z^4 + \dots \\ \mathfrak{S}(\tau, Q_1^*) = 1 + 2z^2 + 2z^8 + (z^{13}) \\ \mathfrak{S}(\tau, Q_2^*) = 1 + 2z^5 + 2z^8 + (z^{13}). \end{cases}$$

Die kanonischen Produkte zu den Spitzenformen sind

$$(128) \quad P(s) = \frac{1}{6} (\varphi(s, Q_1) - \varphi(s, Q_2)) + \lambda (\varphi(s, Q_1^*) - \varphi(s, Q_2^*))$$

mit

$$\lambda = 1 + 6i$$

und die Reihe  $\bar{P}(s)$  mit den konjugiert-komplexen Koeffizienten. Die Zahl  $-\bar{\lambda}$  ist der Eigenwert von  $P(s)$  bei dem Operator  $T_q^q$  und

$$\lambda \cdot \bar{\lambda} = 37 = q.$$

**Beispiel 9.**  $f = 6$ , Nebentypus der Stufe  $q = 7$  oder  $11$ .

Hier gibt es nur eine Spitzenform, sie gehört zur irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  (Rest) und lässt sich durch die binäre Reihe mit Größencharakteren 2. Grades darstellen:

$$(129) \quad \mathfrak{S}_k(\tau) = \sum_{\mu}^7 \mu^{k-1} z^{\mu\bar{\mu}}. \quad (k = 3)$$

$\mu$  durchläuft hier alle ganzen Zahlen aus dem Körper  $K(\sqrt{-q})$ . Die quadratischen Formen in 6 Variabeln mit

Diskr.  $-q$  ergeben aber Theta-Reihen, welche nach Satz 54 zu der andern irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Nichtrest) gehören. Also sind sie gleich der entsprechenden Eisenstein-Reihe, d. h. für jede Form  $Q_6$  in 6 Variabeln mit Diskr.  $-7$  oder  $-11$  ist

$$(130) |A_3(q)| \cdot \varphi(s, Q_6) = q^2 \zeta(s-2) L(s, \chi) - \zeta(s) \cdot L(s-2, \chi).$$

Jetzt gibt es aber Formen mit Diskr.  $-q^3$ , welche auch noch zur Stufe  $q$  gehören. Ist  $Q_6$  eine solche Form (etwa eine Summe von drei binären Formen der Diskr.  $-q$ ), so besteht also eine Gleichung

$$\mathfrak{S}(\tau, Q_6) = E(\tau) + \alpha \mathfrak{S}_3(\tau)$$

mit konstantem  $\alpha$ . Dabei hat die Eisenstein-Reihe

$$E(\tau) = \frac{1}{|A_3(q)|} (qE_1(\tau) - E_2(\tau))$$

bei  $z$  keinen ganzen Koeffizienten, und daher ist  $\alpha \neq 0$ . Mithin gibt es in dem Geschlecht von  $Q_6$  nach dem Hauptsatz der Theorie von Herrn SIEGEL noch mindestens eine weitere von  $\mathfrak{S}(\tau, Q_6)$  verschiedene Thetareihe. Es gibt also für  $q = 7, 11$  genau je zwei linear unabhängige Theta-Reihen dieses Typus mit Diskr.  $-q^3$ ; sie bilden aber kein abgeschlossenes System. Für  $q = 11$  erhält man übrigens die erwähnten Formen als Summe der binären Form und der quaternären Form aus Beispiel 2.

**Beispiel 10.**  $f = 6$ , Nebentypus der Stufe  $q = 19$ . Hier gibt es zur Darstellung  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Nichtrest) eine Spitzenform, dagegen zu der andern Darstellung ausser der binären Reihe  $\mathfrak{S}_3$  mit  $q = 19$  ebenfalls noch eine Spitzenform. Eine quadratische Form mit Diskr.  $-19$  ist

$$Q(x) = \frac{1}{2} \sum_1^6 x_i^2 + \frac{3}{2} \left( \sum_1^6 x_i \right)^2$$

mit der Reihe

$$(131) \quad \mathfrak{S}(\tau, Q) = 1 + 30z + 102z^2 + 260z^3 + 450z^4 + \dots$$

Da

$$(132) \quad S(\tau) = \frac{11}{6} \left[ \mathfrak{S}(\tau, Q) - \frac{q^2 E_1 - E_2}{11} \right] = -5z + 6z^2 - 6z^3 + 45z^4 + \dots$$

eine Spitzenform zu  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Nichtrest) ist, so ist für jede weitere Form  $X$  mit Diskr.  $-19$

$$\mathfrak{S}(\tau, X) = \mathfrak{S}(\tau, Q) + \alpha S(\tau)$$

mit konstantem  $\alpha$ . Durch den Operator  $H$  folgt hieraus

$$\mathfrak{S}(\tau, X^*) = \mathfrak{S}(\tau, Q^*) + \alpha S^*(\tau),$$

wo

$$\mathfrak{S}(\tau, Q^*) = 1 + 2z^3 + 12z^8 + (z^9)$$

$$(133) \quad S^*(\tau) = \frac{11}{6} \left[ \mathfrak{S}(\tau, Q^*) - \frac{E_1 - E_2}{11} \right] = -z^2 + z^3 + 5z^8 + (z^9).$$

Derselbe Schluss wie in Beispiel 7 ergibt  $\alpha = 0$  oder  $-2$ . Da endlich nach dem erwähnten Hauptsatz von Herrn SIEGEL noch mindestens eine von  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  verschiedene Reihe  $\mathfrak{S}(\tau, X)$  existieren muss, so gibt es eine quadratische Form  $X$  mit Diskr.  $-19$ , wofür

$$(134) \quad \begin{cases} \mathfrak{S}(\tau, X) = \mathfrak{S}(\tau, Q) - 2S(\tau) \\ \mathfrak{S}(\tau, X^*) = \mathfrak{S}(\tau, Q^*) - 2S^*(\tau). \end{cases}$$

Es muss also diese Form  $X^*$  die Zahl 2 darstellen, anders als  $Q^*$ . Ein systematisches Verfahren nach Satz 31 führt dann zur Aufstellung einer solchen Form:

$$(135) \quad X = \frac{1}{2} \left( \sum_1^6 x_i^2 + \left( 3x_1 + 3x_2 + \sum_3^6 x_i \right)^2 \right) - (x_1 + x_2)^2 + 2x_1^2.$$

Ihre Thetareihe ist durch (134) bereits völlig bekannt. Die beiden Spitzenformen  $S(\tau), S^*(\tau)$  führen auf zwei kanonische Euler-Produkte mit konjugiert-komplexen Koeffizienten aus dem Körper  $K(\sqrt{-13})$ , so erhält man schliesslich

$$(136) \quad \begin{cases} \varphi(s, Q) = \frac{q^2 \zeta(s-2) \cdot L(s, \chi) - \zeta(s) L(s-2, \chi)}{11} + \frac{3 \bar{\lambda} P(s) - \lambda \bar{P}(s)}{11 \sqrt{-13}} \\ \varphi(s, Q^*) = \frac{\zeta(s-2) L(s, \chi) - \zeta(s) L(s-2, \chi)}{11} - \frac{3 P(s) - \bar{P}(s)}{11 \sqrt{-13}}. \end{cases}$$

Hier ist

$$\lambda = 6 + 5\sqrt{-13},$$

und das kanonische Produkt  $P(s)$  ist die Dirichlet-Reihe zu

$$\frac{S + \lambda S^*}{-5} = \frac{1}{10} \{ \mathfrak{S}(\tau, X) - \mathfrak{S}(\tau, Q) + \lambda \mathfrak{S}(\tau, X^*) - \lambda \mathfrak{S}(\tau, Q^*) \}.$$

Die Zahl  $\bar{\lambda}$  ist der Eigenwert von  $P(s)$  bei  $T_q^a$  und

$$\lambda \cdot \bar{\lambda} = 19^2.$$

Das System der 4 Formen  $Q, X, Q^*, X^*$  ist also wieder abgeschlossen. Hier gibt es aber zu diesem Typus  $(-3, 19, \chi)$  noch quadratische Formen mit Diskr.  $-19^3$ , z. B. die Summe von drei binären Formen. Deren Dirichlet-Reihen erfordern ausser  $P(s), \bar{P}(s)$  und  $\zeta(s-2)L(s), \zeta(s)L(s-2)$  noch ein fünftes kanonisches Produkt. Dies geht aus folgender Identität hervor (in der Bezeichnung (129) mit  $q = 19$ )

$$\mathfrak{S}_1^3 = \frac{qE_1 - E_2}{11} - \frac{24}{11 \cdot 13} \left( 3S + 3 \cdot 19 S^* - \frac{11}{2} \mathfrak{S}_3 \right).$$

Die Reihenentwicklung

$$(137) \quad \frac{1}{2} \mathfrak{S}_3 = z + 4z^4 + (z^5)$$

zeigt übrigens mit Rücksicht auf (132), (133), dass hier das interessante Faktum vorliegt, dass die drei existierenden Spitzenformen  $S, S^*, \mathfrak{S}_3$  nicht durch die ersten drei Glieder ihrer Potenzreihe festgelegt werden können, sondern dass hierzu die ersten vier Glieder nötig sind.

**Beispiel 11.**  $f = 8$ , Stufe  $q = 11$ . Es gibt vier Modulformen des Typus  $(-4, 11, 1)$ , darunter zwei Spitzenformen. In der Bezeichnung von (118) (129) können wir letztere als

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_1^2 j &= z + 2z^2 - 5z^3 - 2z^4 + \dots \\ j^2 &= z^2 - 4z^3 + 2z^4 + \dots \end{aligned}$$

darstellen. Die Spitzenformen mit kanonischem Produkt sind

$$F = \mathfrak{S}_1^2 j + (-1 + \sqrt{3})j^2, \quad F' = \mathfrak{S}_1^2 j + (-1 + \sqrt{3})j^2$$

mit den Dirichlet-Reihen  $P(s)$  und  $P'(s)$ . Sie sind offenbar durch Thetas zu Formen mit Diskr.  $q^4$  (Summe von zwei quaternären Formen aus Beispiel 2) darstellbar. Umgekehrt stellen also die drei Funktionen  $F, F'$  und die zugehörige Eisenstein-Reihe

$$\frac{1}{\rho_4} \frac{q^2 - 1}{q^4 - 1} G_4(\tau) + \frac{1}{\rho_4} \frac{q^4 - q^2}{q^4 - 1} G_4(q\tau) = \frac{120}{61} (G_4(\tau) + q^2 \cdot G_4(q\tau))$$

alle Thetareihen zu Formen mit  $f = 8$ , Diskr.  $q^4$  linear dar, z. B. die sechs Reihen aus Beispiel 2

$$\mathfrak{S}_{rs} \cdot \mathfrak{S}_{ik}.$$

Nimmt man hier noch die imprimitive Form  $q \cdot Q_8$  mit Diskr.  $q^8$  hinzu, wobei  $Q_8$  die Form mit Diskr. 1 aus § 7

bedeutet, so ist also offenbar das System aller quadratischen Formen in 8 Variabeln mit Diskr.  $q^4$  oder  $q^8$  der Stufe  $q = 11$  ein abgeschlossenes System. Es führt auf die vier kanonischen Produkte

$$P(s), P'(s), \zeta(s) \cdot \zeta(s-3)(1-q^{-s}), \zeta(s) \cdot \zeta(s-3)(1-q^{3-s}).$$

Da hiermit schon alle Modulformen dieses Typus erschöpft sind, so sind die Reihen zu Formen dieses Typus mit Diskr.  $q^2$  oder  $q^6$  bereits durch obige Reihen zur Diskr.  $q^4$  und  $q^8$  darstellbar. Es ist wichtig, dass auch das Umgekehrte gilt:

Die Formen mit Diskr.  $q^2$  und ihre Adjungierten mit Diskr.  $q^6$  erzeugen auch grade vier unabhängige Reihen, und zwar gibt es genau vier verschiedene (drei unabhängige) Thetareihen zur Diskr.  $q^2$  und ebensoviele zur Diskr.  $q^6$ .

Das geht aus folgender Überlegung hervor:

Sei  $Q$  eine Form des Typus  $(-4, 11, 1)$  mit Diskr.  $q^6 = 11^6$ , dann besteht eine Gleichung

$$(138) \quad \mathfrak{S}(\tau, Q) = E(\tau) + \alpha \mathfrak{S}_1^2 j + \beta j^2$$

mit konstantem  $\alpha, \beta$  und

$$(139) \quad \left\{ \begin{aligned} E(\tau) &= \frac{1}{\rho_4} \frac{q-1}{q^4-1} G_4(\tau) + \frac{1}{\rho_4} \frac{q^4-q}{q^4-1} G_4(q\tau) \\ &= \frac{10}{61} (G_4(\tau) + 11 \cdot 133 G_4(q\tau)). \end{aligned} \right.$$

Stellt man jetzt die Bedingungen für  $\alpha, \beta$  auf, damit die rechte Seite in (138) eine Reihe mit nicht-negativen graden Koeffizienten darstellt, so findet man, dass mit ganzem  $x, y$  sein muss

$$(140) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{122x-10}{61}, & \beta = \frac{122y-70}{61} \\ x \geq 0, & y \geq -2x, & 5x+4y \leq 5, & x-y \leq 2. \end{cases}$$

Für  $x, y$  ergeben sich hieraus nur die vier Möglichkeiten

$$(x, y) = (1, -1); \quad (1, 0); \quad (0, 1); \quad (0, 0).$$

Das gibt die Werte

$$\begin{aligned} 61\alpha &= 7 \cdot 16; & 7 \cdot 16; & -10; & -10. \\ 61\beta &= -12 \cdot 16; & -7 \cdot 10; & 4 \cdot 13; & -7 \cdot 10. \end{aligned}$$

Hiervon wird die erste durch die Form  $Q_2 + Q_6^*$  realisiert, wo  $Q_2$  die binäre Form und  $Q_6$  die Form in 6 Variabeln mit Diskr.  $-11$  aus dem Beispiel 9 ist. Da nun nach dem Siegelschen Hauptsatz die obige Reihe  $E(\tau)$  aus den verschiedenen Thetareihen zur Diskr.  $-11^6$  linear darstellbar sein muss, so müssen mindestens drei der Möglichkeiten  $(\alpha, \beta)$  durch die  $\mathfrak{S}(\tau, Q)$  in (138) realisiert sein. Da die erwähnte Darstellung von  $E(\tau)$  aber positive Koeffizienten haben muss, so ist auch die vierte Möglichkeit für  $\alpha, \beta$  realisiert, weil man aus dreien offenbar eine solche Darstellung von  $E(\tau)$  nicht erreichen kann.

Wir können also zusammenfassend sagen: Die Thetareihen des Typus  $(-4, 11, 1)$  mit den Diskr.  $q^r, q^s$  erzeugen ein abgeschlossenes System wenn  $r, s$  irgend zwei verschiedene der Zahlen 2, 4, 6, 8 sind. Dieses abgeschlossene System ist stets auch das volle System aller Modulformen dieses Typus.

**Beispiel 12.**  $f = 4, v = 2, \text{ Stufe } q = 11$ . Die beiden Spitzenformen aus dem vorigen Beispiel kann man nun auch durch die quaternären Thetareihen mit Kugelfunktionen 2. Grades erzeugen. Die Rechnung zeigt nämlich,

dass bei jeder der drei quaternären Formen  $Q_{ik}$  aus (119) die Reihen  $\mathfrak{A}(\tau, P_2, Q_{ik})$  für alle Kugelfunktionen 2. Ordnung  $P_2$  bis auf einen konstanten Faktor nur je eine einzige Funktion sind. Unter den drei so entstehenden Funktionen befinden sich aber tatsächlich zwei unabhängige, und das Multiplikationstheorem lässt sich folgendermassen formulieren: Bei passender Wahl der drei Kugelfunktionen  $P_{ik}$  zu  $Q_{ik}$  ist die Matrix

$$\Phi(s) = \begin{pmatrix} \varphi(s, P_{11}, Q_{11}), & \varphi(s, P_{12}, Q_{12}) \\ 2\varphi(s, P_{12}, Q_{12}), & \varphi(s, P_{22}, Q_{22}) \end{pmatrix}$$

ein kanonisches Euler-Produkt.

**Beispiel 13.**  $f = 10$ , Nebentypus der Stufe  $q = 11$ . Es gibt zwei Spitzenformen zur irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  (Rest) und eine zur  $\mathfrak{G}'_{\frac{q+1}{2}}$  (Nichtrest). Thetareihen zur  $\mathfrak{G}_{\frac{q+1}{2}}$  (Rest) erhält man nach Satz 54 aus den quadratischen Formen der Diskr.  $-11$  in 10 Variablen

$$(141) \quad \begin{cases} Q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} x_i^2 + \frac{1}{2} \left( \sum_1^{10} x_i \right)^2 \\ B = Q_2 + Q_8, \end{cases}$$

wo  $Q_8$  die Form mit Diskr. 1 und  $Q_2$  die binäre Form bedeutet. Zwischen diesen beiden Thetareihen, der Spitzenform (129)

$$\frac{1}{2} \mathfrak{A}_5 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \mu^4 z^{\mu\bar{\mu}} = z + 7z^3 + 16z^4 + \dots$$

und der zugehörigen Eisenstein-Reihe

$$E(\tau) = \frac{11}{1275} (q^4 E_1(\tau) + E_2(\tau))$$

besteht die einzige Relation

$$(142) \quad 1275 E(\tau) + 15 \cdot 11 \mathfrak{S}(\tau, B) - 15 \cdot 96 \mathfrak{S}(\tau, Q) - 16 \cdot 11^3 \mathfrak{S}_5 = 0.$$

Nach dem Siegelschen Satz ist  $E(\tau)$  durch die Reihen zur Diskr.  $-11^3$  darstellbar; es existiert also mindestens noch eine weitere Thetareihe dieser Art. Die Anwendung des Operators  $H$  zeigt dann, dass aus diesen drei Formen und ihren Adjungierten alle 5 unabhängigen Modulformen des Typus erzeugbar sind.

Das System der quadratischen Formen dieses Typus mit Diskr.  $-11$  und ihrer Adjungierten (Diskr.  $-11^9$ ) ist also abgeschlossen, und durch deren Thetareihen sind alle 5 Modulformen dieses Typus darstellbar.

Das gleiche gilt aber auch für das Paar von Diskr.  $-11^3, -11^7$ . Zunächst entstehen aus den drei unabhängigen Funktionen  $\mathfrak{S}(\tau, Q_8^{(i)})$  ( $i = 1, 2, 3$ ) mit Diskr.  $q^2$  (aus Beispiel 11) drei unabhängige Reihen unseres Typus

$$(143) \quad \mathfrak{S}(\tau, Q_2 + Q_8^{(i)}) = \mathfrak{S}_1 \cdot \mathfrak{S}(\tau, Q_8^{(i)}). \quad i = 1, 2, 3.$$

Ist ferner  $Q_6$  eine Form mit  $f = 6$ , Diskr.  $-q$  und  $j(\tau)$  wieder durch (121) definiert, so ist

$$f(\tau) = \mathfrak{S}(\tau, Q_6) \cdot j(\tau)$$

ebenfalls in der Schar der Thetas zur Diskr.  $-q^3$  enthalten, aber linear unabhängig von den drei Funktionen (143). Andernfalls müsste sie durch  $\mathfrak{S}_1$  teilbar sein. Da aber  $\mathfrak{S}_1(\tau)$  in beiden Spitzen von  $\Gamma_0(11)$  von 0 verschieden ist, während  $j(\tau) = \sqrt[12]{\Delta(\tau) \cdot \Delta(11\tau)}$  nur in den Spitzen verschwindet, so müsste

$$\frac{\mathfrak{S}(\tau, Q_6)}{\mathfrak{S}_1} = \alpha \mathfrak{S}_1^2 + \beta j$$

eine Form des Typus  $(-2, 11, 1)$  sein. Aus dem Verhalten bei dem Operator  $H$  sieht man, dass dies nicht möglich

ist. Mithin haben wir in  $f(\tau)$  und den drei Funktionen (143) vier unabhängige Thetas zur Diskr.  $-11^3$ . Die fehlende Eisenstein-Reihe wird dann durch die adjungierten Formen geliefert, und damit ist alles bewiesen.

**Beispiel 14.**  $f = 12$ , Stufe  $q = 11$ . In allen bisherigen Beispielen traten bei den kanonischen Produkten keine höheren Irrationalitäten als solche vom 2. Grade auf. Ich teile deshalb hier noch einen anderen Fall mit. Die Funktionen vom Haupttypus  $(-6, 11, 1)$  lassen sich leicht alle durch Thetareihen darstellen. Es gibt hier vier Spitzenformen. Die Matrix  $\lambda(2)$  für das System dieser Spitzenformen habe ich berechnet. Für ihre charakteristische Funktion finde ich

$$|\lambda(2) - xE| = (x + 4)(x^3 - 90x + 4 \cdot 47).$$

Das kubische Polynom hat die Diskr.

$$4^3 \cdot 90^3 - 4^4 \cdot 47^2 \cdot 27 = 4^4 \cdot 3^3 \cdot 19 \cdot 239.$$

Die Wurzeln sind also reelle nicht-Abelsche Zahlen.

---

Zum Schluss beweise ich für einige Werte der Stufe  $q$  noch einen allgemeineren Vollständigkeitssatz: Jede Modulform eines reellen Typus der Stufe  $q = 11$  ist durch die Thetareihen des betr. Typus linear darstellbar. Der Beweis erfolgt durch vollständige Induktion. Für die ersten Werte der Dimension  $-k$  ist der Satz durch die obigen Beispiele erledigt. Daraus zeigt man zunächst, dass man jede Modulform eines reellen Typus durch Addition einer passenden Thetareihe in eine Spitzenform überführen kann. Eine solche ist aber durch  $j(\tau)$  teilbar, weil  $j(\tau) = \sqrt[12]{\Delta(\tau) \cdot \Delta(11\tau)}$

nur in den beiden Spitzen, und zwar von 1. Ordnung verschwindet. Jene Spitzenform hat also die Gestalt  $j(\tau) \cdot F(\tau)$ , wo  $F(\tau)$  eine Form der Dimension  $-(k-2)$  ist, woraus die Behauptung folgt.

Der gleiche Satz mit einem ähnlichen Beweis gilt aber auch für die Stufen

$$q = 3, 5, 7, 11, 23.$$

Das sind die Primzahlen  $q$ , wo  $q+1$  ein Teiler von 24 ist und daher

$$q+1 \sqrt{\Delta(\tau) \cdot \Delta(q\tau)}$$

eine Modulform ganzzahliger Dimension  $-\frac{24}{q+1}$  ist, die nur in den Spitzen, und von 1. Ordnung, verschwindet. Der interessanteste Fall ist  $q = 23$ , wo das Geschlecht  $p_0$  von  $\Gamma_0(q)$  gleich 2 ist und bereits zur Dimension  $-1$  zwei Formen des reellen Typus existieren.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass die Kenntnis einzelner Koeffizienten der kanonischen Produkte zu gegebenem Typus  $(-k, N, \varepsilon(n))$  erlaubt, die Darstellungszahlen  $a(n, Q)$  für jede Form  $Q$  dieses Typus für unendlich viele  $n$  explizit anzugeben. Zunächst ist ja der asymptotische Wert von  $a(n, Q)$  schon durch die klassische Theorie bekannt — es ist der Koeffizient einer durch das Geschlecht von  $Q$  bestimmten Eisenstein-Reihe — sodass nur noch das Fehlerglied  $\omega(n)$  interessiert. Sobald nun in den kanonischen Produkten  $\sum_1^{\infty} c(n) n^{-s}$  dieses Typus für eine Primzahl  $p$  die Koeffizienten  $c(p)$  bekannt sind, lässt sich  $c(p^r)$  und damit auch  $\omega(p^r)$  für alle ganzen  $r$  angeben. Denn

$$(144) \quad \sum_{r=0}^{\infty} c(p^r) x^r = \frac{1}{1 - xc(p) + p^{k-1} \varepsilon(p) x^2}.$$

Geht  $p$  in der Stufe  $N$  auf, so ist

$$\varepsilon(p) = 0, \quad c(p^r) = c(p)^r.$$

Weiterhin sei  $p$  kein Teiler der Stufe  $N$ . Dann ist nach Herrn PETERSSON

$$c(p) \sqrt{\varepsilon(p)} \text{ reell.}$$

Daher hat der Nenner in (144) eine Doppelwurzel, wenn

$$(145) \quad \left\{ \begin{array}{l} |c(p)|^2 = 4p^{k-1}, \text{ dann ist} \\ c(p^r)^* = (r+1)\alpha^r \text{ mit } \alpha = p^{\frac{k-1}{2}} \sqrt{\varepsilon(p)} = \frac{1}{2} c(p). \end{array} \right.$$

Ist dagegen

$$|c(p)|^2 \neq 4p^{k-1},$$

so seien  $\alpha, \alpha'$  die beiden verschiedenen Wurzeln von

$$x^2 - c(p)x + p^{k-1}\varepsilon(p) = 0.$$

Damit ergibt sich

$$c(p^r) = \frac{\alpha^{r+1} - \alpha'^{r+1}}{\alpha - \alpha'}.$$

Nun ist  $\sqrt{\varepsilon(p)}$  gleich 1 oder  $i$ , und  $\beta = \alpha\sqrt{\varepsilon(p)}, \beta' = \alpha'\sqrt{\varepsilon(p)}$  sind die Wurzeln des reellen Polynoms

$$y^2 - c(p)\sqrt{\varepsilon(p)}y + p^{k-1} = 0.$$

Diese Wurzeln sind reell und dann von verschiedenem Betrage, wenn

$$(146) \quad |c(p)|^2 > 4p^{k-1}.$$

Die grössere von ihnen, etwa  $\beta$ , hat

$$|\beta| = |\alpha| > p^{\frac{k-1}{2}}.$$

Dagegen sind  $\beta, \beta'$  konjugiert-komplex und von gleichem Betrage:

$$(147) \quad |\beta| = |\beta'| = |\alpha| = |\alpha'| = p^{\frac{k-1}{2}}, \text{ wenn } |c(p)|^2 < 4p^{k-1}.$$

Der asymptotische Wert von  $c(p^r)$  für  $r \rightarrow \infty$  gibt also Aufschluss über das Bestehen der Ungleichungen (146), (147). In allen mir bekannten Fällen habe ich gefunden, dass  $\beta, \beta'$  nicht reell sind, also (147) gilt. Das beste bekannte Resultat ist nach RANKIN<sup>1</sup>  $c(n) = O\left(n^{\left(\frac{k}{2} - \frac{1}{5}\right)}\right)$ .

<sup>1</sup> Siehe oben S. 89, Note 2.