

# INTENSITÄTSVERHÄLTNISSE IM CÄSIUMSPEKTRUM



C. C. JONKER

BIBLIOTHEEK  
GORLAELUS LABORATORIA  
Postbus 9502  
2300 RA LEIDEN  
Tel: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



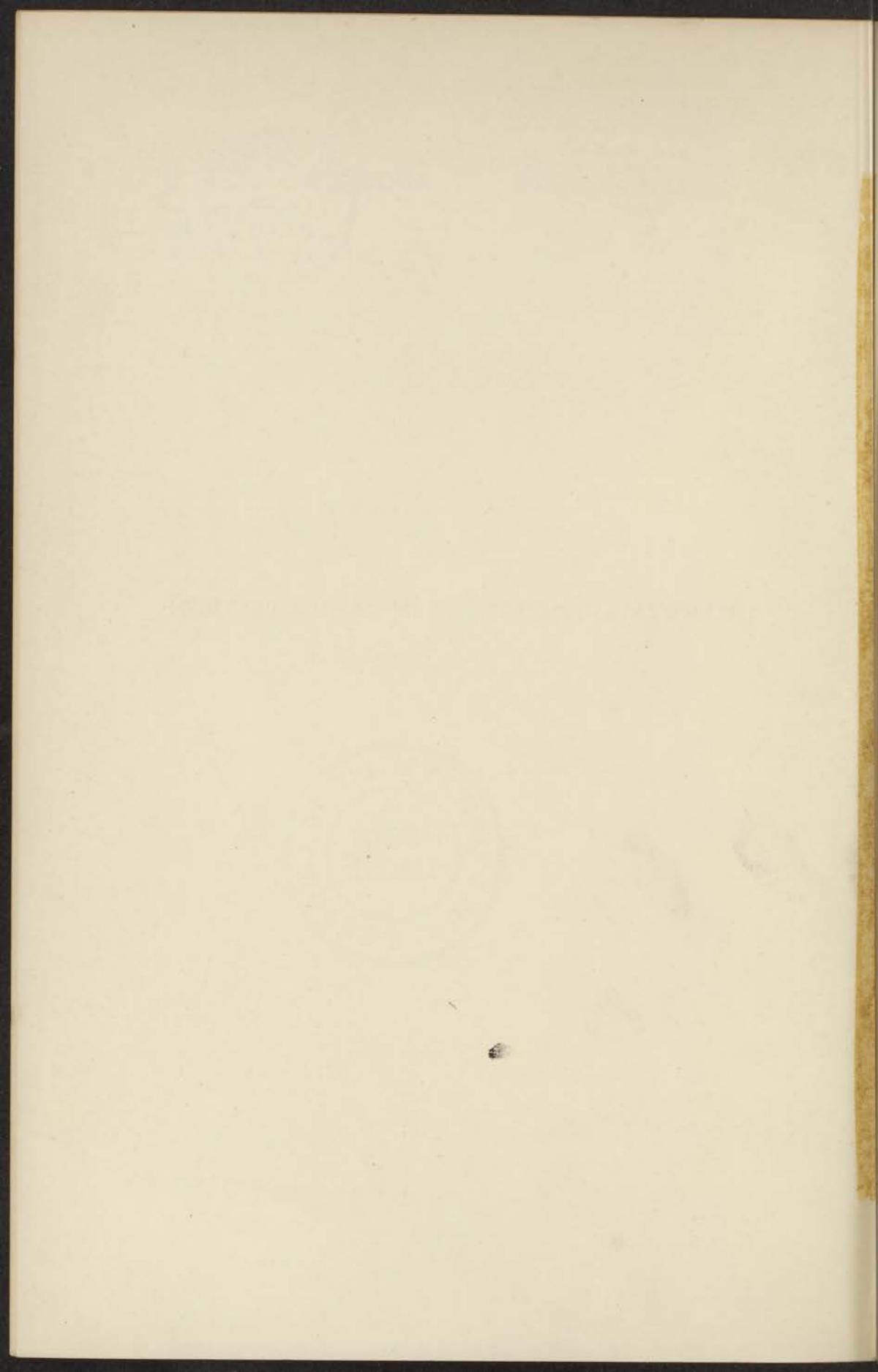
1 481 156 1



INTENSITÄTSVERHÄLTNISSE IM CÄSIUMSPEKTRUM



kast dissertatūs





C. C. Jonker.

## STELLINGEN

### I.

De methode van het „selfconsistent field“ volgens HARTREE geeft een mogelijkheid om het potentiaalveld, de energieën en de golf-functies van een atoom a priori te berekenen; wil men echter het atomaire systeem als geheel beschrijven, dan heeft zij geen enkel voordeel boven de semi-experimentele methode om de golf-functies in eerste benadering te bepalen.

### II.

De methoden tot meting van de absolute sterkte van een spectraal-lijn zijn aldus naar afnemende nauwkeurigheid te rangschikken: bepaling uit de magnetische draaiing van het polarisatievlak, uit de anomale dispersie, uit de absorptie en uit de emissie.

### III.

Voor de meting van de absolute sterkte van absorptielijnen in kristallen is de methode van de magnetische draaiing van het polarisatievlak te verkiezen boven andere methoden.

### IV.

De fijnere resultaten van het onderzoek der atoomspectra kunnen van groot belang worden voor het onderzoek naar de nog onbekende eigenschappen van de relativistische wisselwerking tussen de electronen.

### V.

Hoewel het begrip gladde kromme mathematisch moeilijk te definieeren is, toch kan men bij vele toepassingen aangeven wanneer een kromme glad is.

# STILLBORN

## I

The first was the mother, who had been  
in the hospital for some time, and  
was now in a state of great anxiety,  
and was very ill. The doctor had  
said that she would not survive,  
and that the child would be stillborn.

## II

The second was the father, who had  
been in the hospital for some time,  
and was now in a state of great anxiety,  
and was very ill. The doctor had  
said that he would not survive,  
and that the child would be stillborn.

## III

The third was the child, who had  
been in the hospital for some time,  
and was now in a state of great anxiety,  
and was very ill. The doctor had  
said that it would not survive,  
and that it would be stillborn.

## IV

The fourth was the doctor, who had  
been in the hospital for some time,  
and was now in a state of great anxiety,  
and was very ill. The doctor had  
said that he would not survive,  
and that he would be stillborn.

The fifth was the nurse, who had  
been in the hospital for some time,  
and was now in a state of great anxiety,  
and was very ill. The nurse had  
said that she would not survive,  
and that she would be stillborn.

## VI.

Wenst men bij numerieke integratie van een gewone differentiaalvergelijking van de tweede orde, waarin de eerste afgeleide ontbreekt, in vijf decimalen te werken, dan is de methode van STÖRMER boven die van HARTREE te verkiezen.

C. STÖRMER: Méthode d'intégration numérique des équations différentielles ordinaires. C.R. Congrès international des mathématiciens, Strasbourg, 1920.

D. R. HARTREE: A practical method for the numerical solution of differential equations. Proc. Manch. Litt.a. Phil. Soc. 77, 91, 1933.

## VII.

De mening, dat de quantumtheorie aan de theïstische opvatting van Gods onderhouding der natuur een duidelijke achtergrond geeft, is ook van uit theïstisch standpunt te verwerpen.

B. BAVINK: Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften, 5e Auflage, 1933, blz. 214, 215.

## VIII.

Natuurwetenschap is *opbouw* van de „werkelijkheid” door middel van symbolische representatie, formalisering en rationalisering.

IV

The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work done during the year. It also contains a list of the names of the members of the committee and of the persons who have assisted them in their work.

V

The second part of the report deals with the financial situation of the country and the progress of the work done during the year. It also contains a list of the names of the members of the committee and of the persons who have assisted them in their work.

VI

The third part of the report deals with the administrative situation of the country and the progress of the work done during the year. It also contains a list of the names of the members of the committee and of the persons who have assisted them in their work.

# INTENSITÄTSVERHÄLTNISSE IM CÄSIUMSPEKTRUM

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
DR. J. VAN DER HOEVE, HOOGLEERAAR IN  
DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOOR  
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE  
TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 9 APRIL 1937,  
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

CHARLES CHRISTIAAN JONKER

GEBOREN TE WORMERVEER



AMSTERDAM — 1937  
N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMACHTSCHAAP

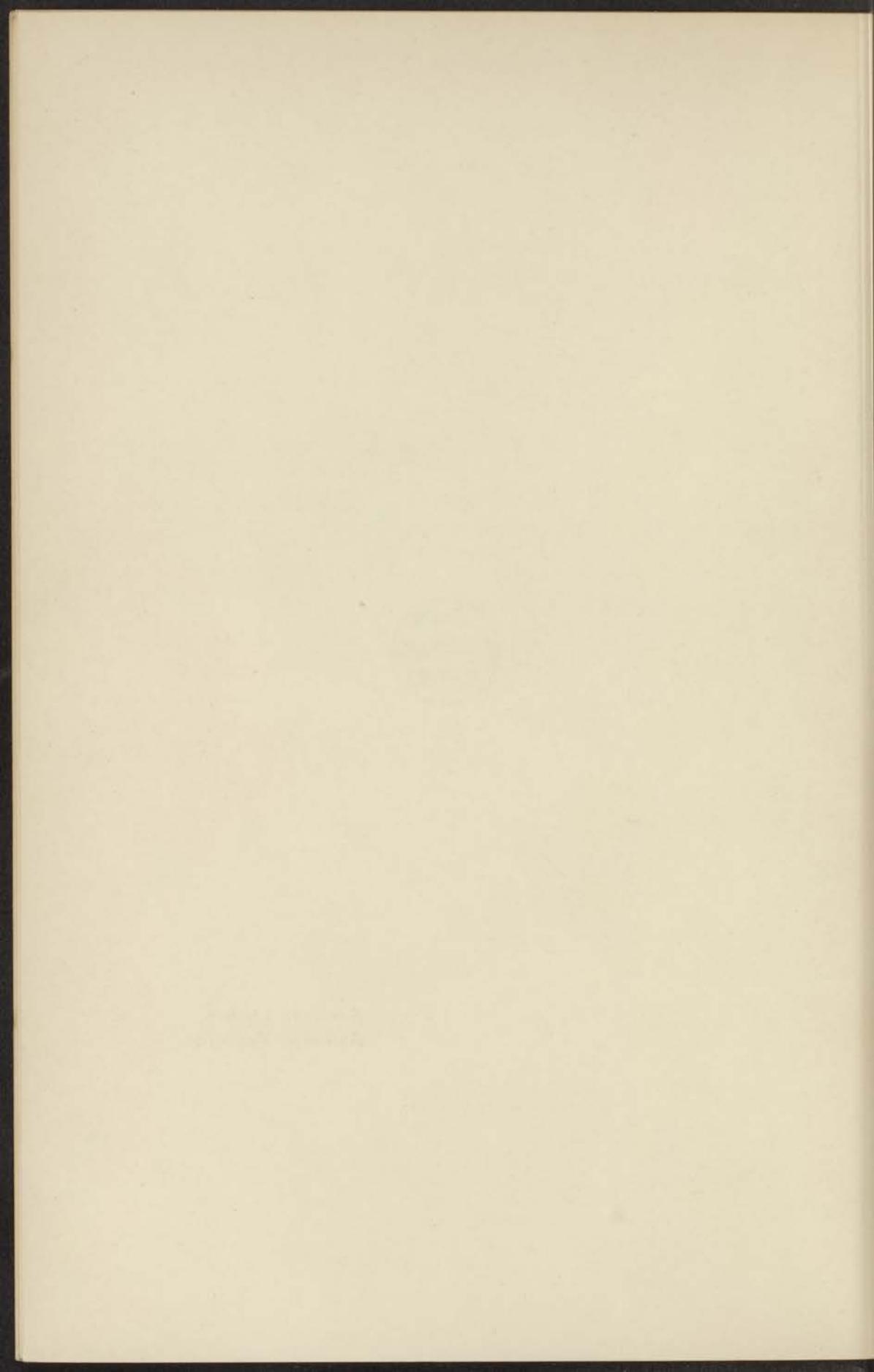
DEUTSCHLANDS  
MUSEUM

VERLAG  
MUSEUMSVERLAG  
MÜNCHEN



VERLAG  
MUSEUMSVERLAG  
MÜNCHEN

*Aan mijn Ouders.  
Aan mijn Verloofde.*



Bij het voltooien van dit proefschrift wil ik mijn dank uitspreken aan U, Hoogleraren in de Wiskunde en Natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, voor de wetenschappelijke opleiding, die ik van U ontving.

Hooggeleerde KRAMERS, Hooggeachte Promotor, de besprekingen met U over dit onderzoek zullen steeds in mijn herinnering blijven: zij stimuleerden telkens weer tot hernieuwde krachtsinspanning. Ten zeerste dank ik U voor het vertrouwen dat Gij in mij hebt gesteld.



# INHALTSVERZEICHNIS

	SEITE.
BEZEICHNUNGEN . . . . .	1
EINLEITUNG . . . . .	4
ABSCHNITT I. Herleitung der Formeln . . . . .	7
§ 1. Spinoren . . . . .	7
§ 2. Die Transformationseigenschaften der Wellengleichung von DIRAC, und die ihrer Lösungen . . . . .	8
§ 3. Die radialen Teile der Wellenfunktionen . . . . .	13
§ 4. Die Quantenmechanischen Intensitätsformeln . . . . .	18
ABSCHNITT II. Rechnungen . . . . .	27
§ 5. Bestimmung der Potentialfunktion des Cäsium-Atoms . . . . .	27
§ 6. Numerische Bestimmung der radialen Wellenfunktionen . . . . .	34
§ 7. Die Intensitätsverhältnisse $D_6^6$ und $D_6^7$ . . . . .	49
§ 8. Dublettaufspaltungen und Absolutstärken . . . . .	59
SAMENVATTING . . . . .	64



## BEZEICHNUNGEN

$(A, B)$	Spinor.
$\alpha_z^\mu$	Entwicklungskoeffizienten des $zS$ -Zustandes.
$\bar{\alpha}_z^\mu, \bar{A}_z^\mu$	Entwicklungskoeffizienten des $zP_{1/2}$ - bzw. $zP_{3/2}$ -Zustandes.
$c$	Lichtgeschwindigkeit.
${}_z C_j, {}_z^l C_j^f$	Konstanten des Zustandes $z$ , bzw. des Übergangs $\lambda \rightarrow z$ .
$D_z^l$	Intensitätsverhältnis des Dubletts $\lambda P - zS$ .
$E_0, E_1, E'_0, E'_1$	Energie eines Zustandes in erster und zweiter Annäherung bzw. für $j=l-\frac{1}{2}$ und $j=l+\frac{1}{2}$ .
$\mathcal{E}_0$	Ionisationsarbeit des Grundzustandes des Wasserstoffatoms.
$e$	Ladung des Elektrons.
$f_z^\lambda$	Absolutstärke des Übergangs $z \rightarrow \lambda$ .
$F_{z0}, F_{z1}, G_{z0}, G_{z1}$	Radiale Wellenfunktionen in erster und zweiter Annäherung für $j=l-\frac{1}{2}$ .
$f_{z0}, f_{z1}, g_{z0}, g_{z1}$	Radiale Wellenfunktionen in erster und zweiter Annäherung für $j=l+\frac{1}{2}$ .
$\varphi_z, \bar{\varphi}_z$	Radiale Wellenfunktionen in erster Annäherung für den $zS$ - und $zP$ -Zustand ( $\varphi_z = r f_{z0}$ ; $\bar{\varphi}_z = r^2 \bar{f}_{z0}$ ).
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$h$ : das Plancksche Wirkungsquantum.
$i$	$\sqrt{-1}$ .
$I_z^\lambda$	Intensität des Übergangs $\lambda - z$ .
$j$	Quantenzahl des totalen Impulsmoments.
$z, \lambda, \mu$	Werte der Hauptquantenzahl.
$l$	Azimutale Quantenzahl.
$m$	Masse des Elektrons.
$n$	Hauptquantenzahl.
$\nu_{z\lambda}$	Frequenz eines Übergangs $\lambda P_{1/2} - zS_{1/2}$ .
$\nu'_{z\lambda}$	Frequenz eines Übergangs $\lambda P_{3/2} - zS_{1/2}$ .

$v_z$	Termwert des ${}_zS$ -Zustandes, $z = 5, 6, \dots$
$\bar{v}_z$	Termwert des ${}_zP$ -Zustandes, $z = 5, 6, \dots$ , wenn die Dublettaufspaltung ausser Betracht gelassen wird.
$\bar{v}'_z, \bar{v}''_z$	Termwerte der ${}_zP_{3/2}$ - bzw. ${}_zP_{1/2}$ -Zustände, $z = 6, 7, \dots$
$\Delta \bar{v}_z$	Dublettaufspaltung des ${}_zP$ -Zustandes.
$P_{z\lambda}$	Matrizelement der Polarisation.
$P_l^m$	Kugelfunktion.
$r$	Radiusvektor.
$r_B$	Radius der ersten Bohrschen Kreisbahn.
$\varrho = \frac{r}{r_B}$	Dimensionslose Variable.
$R$	Rydbergkonstante.
$R_z^i$	$= \int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \varphi_z \varrho d\varrho.$
$s$	Spinkoordinate.
$\vec{\sigma}$	Symbolischer Vektor mit den Paulischen Operatoren als Komponenten.
$T$	$= ax + by + cz$ , mit $ a ^2 +  b ^2 +  c ^2 = 0$ .
$(u, v)$	Basisvektoren im Spinraum.
$U(r)$	$= -e V(r)$ .
$V(r)$	Potentialfunktion.
$\mathcal{V}(\varrho)$	Potentialfunktion in atomären Einheiten gemessen.
$W_{k,m}$	Whittakerfunktion.
$x, y, z$	Koordinaten im dreidimensionalen Raume.
$(X, Y)$	Spinor.
$(\xi, \eta)$	Spinor.
$\Psi$	Diracsche Wellenfunktion.
$\chi_1, \chi_2$	Komponenten von $\Psi$ .
$\psi_1, \psi_2; \psi_3, \psi_4$	Komponenten von $\chi_1$ bzw. $\chi_2$ .
(7)	Formel (7) des Abschnitts, in dem sie zitiert wird.

- (7. 1) Formel (7) des ersten Abschnitts.
- $\nabla$  Vektor mit Komponenten  $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ .
- $\sum' a_{\lambda}^{\lambda} f_{\lambda 0}$  Summation über zweimal auftretende Indizes,  $\lambda \neq \kappa$  zu nehmen.
- $\rightarrow$  deutet ein Vektor mit drei Komponenten an.
- \*
- deutet den komplex-konjugierten Wert an.
- über einer Funktion oder Grösse bedeutet, dass sie sich auf  $P$ -Zustände bezieht.
- Differentiation nach  $r$  oder  $\varrho$ .
- $\int dr$  Integration über alle Raumkoordinaten.
- $\int d\omega$  Integration über die Einheitskugel.



## EINLEITUNG.

Die Quantentheorie ermöglicht es das Intensitätsverhältnis der Komponenten enger Multipletts zu berechnen. Diese Formeln stimmen nicht genau wegen des endlichen Abstandes der Komponenten und Wegen störender Terme. Um die Grösse der Abweichung zu beurteilen stehen mehrere Wege offen. Die Intensität  $I_{\lambda\lambda}$  einer Spektrallinie, ausgesandt bei einem Übergang des Atoms von dem stationären Zustand  $\alpha$  in den Zustand  $\lambda$ , lässt sich nämlich durch folgende Formeln<sup>1)</sup> darstellen:

$$\begin{aligned}
 I_{\lambda\lambda} &= c_1 \nu_{\lambda\lambda}^4 |P_{\lambda\lambda}|^2 = c_2 \nu_{\lambda\lambda}^2 |P'_{\lambda\lambda}|^2 = c_3 |P''_{\lambda\lambda}|^2 = \\
 &= h \nu_{\lambda\lambda} A_{\lambda\lambda} = c_4 \nu_{\lambda\lambda}^4 B_{\lambda\lambda} = c_5 \nu_{\lambda\lambda}^3 \bar{f}_{\lambda\lambda}.
 \end{aligned}$$

Dabei bedeuten:  $c_1, c_2, c_3, c_4$  und  $c_5$  Konstanten;  $\nu_{\lambda\lambda}$  die Frequenz der Linie;  $P_{\lambda\lambda}$  das Matrixelement der Polarisation;  $P'_{\lambda\lambda}$  die Zeitabgeleitete von  $P_{\lambda\lambda}$ ;  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum;  $A_{\lambda\lambda}$  der Einsteinsche Koeffizient der spontanen Emission;  $B_{\lambda\lambda}$  der Koeffizient der negativen Einstrahlung;  $\bar{f}_{\lambda\lambda}$  die Stärke der Spektrallinie.

Weil die  $\nu_{\lambda\lambda}$ -Werte der verschiedenen Komponenten in einen engen Multiplett praktisch einander gleich sind, ist es gleichgültig ob man sagt dass die idealen Intensitätsregeln sich auf die  $I_{\lambda\lambda}$  selbst oder auf die Werte einer der Grössen  $|P_{\lambda\lambda}|^2, |P'_{\lambda\lambda}|^2, |P''_{\lambda\lambda}|^2, A_{\lambda\lambda}, B_{\lambda\lambda}$ , oder  $\bar{f}_{\lambda\lambda}$  beziehen. Wenn man aber die Abweichung von den idealen Regeln beschreiben will, macht es jedoch bei weiten Multipletts einen Unterschied für welche dieser sechs Grössen man das Verhältnis angibt.

Eine theoretisch nicht näher begründete Gewohnheit zieht oft die Quadrate der Matrixelemente der Polarisation vor. Wahrscheinlich auf Grund der nicht ausgesprochenen Vermutung, dass die Korrektion sich in erster Näherung in diesen Matrixelementen nicht fühlbar macht. Wenn die Abweichung von den Intensitätsregeln nur

<sup>1)</sup> Bequemlichkeitshalber schreiben wir die Formeln für den Fall eines linearen Problems hin.

dem endlichen Abstände der Linien zu verdanken ist (also nicht störenden Termen) so kann man im allgemeinen sagen, dass die Abweichung der idealen Intensitäten  $I_0$  von der Form  $I = I_0(1 + a \frac{\Delta\nu}{\nu'} + \dots)$  sein wird. Theoretisch besteht nicht der geringste Grund zur a priori Annahme, dass die zu verwendende Korrektur speziell im Falle der Polarisation erst Terme der zweiten oder höheren Ordnung in  $\frac{\Delta\nu}{\nu'}$  enthalten würde.

Es schien uns daher von Interesse in einem speziellen Fall die Grösse der Abweichung von den Intensitätsregeln für enge Multipletts theoretisch zu untersuchen. Nun ist die Aufspaltung eines Multipletts, wenigstens von RUSSEL—SAUNDERS Multipletts, eine prinzipiell relativistische Erscheinung. Da nun die relativistische Theorie des Mehrkörperproblems nur unvollkommen entwickelt ist, erschien es vernünftig ein Problem zu betrachten, dass wie ein Einkörperproblem aufzufassen war, und dass ausserdem die Möglichkeit experimenteller Prüfung nicht ausschloss. Daher wählten wir das erste Dublett der Hauptserie des Cäsiumspektrums. Es ist mit verhältnismässig guter Annäherung als ein Zentralproblem zu betrachten,  $\frac{\Delta\nu}{\nu'}$  ist von der Grössenordnung von 5% und störende Effekte sind fast ausschliesslich der endlichen Aufspaltung zu verdanken, im Gegensatz zu der bekannten Intensitätsstörung der höheren Serienglieder (FERMI<sup>1)</sup>). Diesem Problem legten wir die Diracsche Theorie, die uns in eindeutiger Weise ermöglicht die Abweichung von dem Intensitätsverhältnis 1:2 der engen Multipletts zu berechnen, zu grunde.

Das Hauptergebnis unserer Untersuchungen ist, dass die Abweichung von dem Verhältnis 1:2 in dem Ausdruck des Verhältnisses der Quadrate der Matrixelemente der Polarisation weit aus am kleinsten war (Abweichung  $1\frac{1}{2}\%$ ). Dieses Ergebnis ist jedoch mehr eine numerische Angelegenheit als etwas Prinzipielles, denn von einem folgerichtigen Verschwinden der Korrekturstermen  $\frac{\Delta\nu}{\nu'}$  ist gar nicht die Rede. Der praktische Wert dieses Ergebnisses wird

<sup>1)</sup> E. FERMI, Z. Phys. 59, 680, 1930.

durch den Umstand beeinträchtigt dass die Aufspaltung des Multipletts etwa 40 % von der nach dem Gesichtspunkte des Einkörperproblems zu erwartende Aufspaltung abweicht. Diese Abweichung selbst wäre theoretisch noch wohl einigermaßen zu bewältigen mittels der aus der Literatur bekannten Methoden für das Mehr-elektronenproblem (BETHE<sup>1</sup>), MELBA PHILIPS<sup>2</sup>), DAVID<sup>3</sup>)). Die damit parallel laufende Korrektur für die Intensitäten fordert aber soviel Arbeit dass wir vorläufig darauf verzichteten.

Es wäre von grossem Interesse in diesem speziellen Fall eine genaue Intensitätsmessung zu besitzen. Eine solche liegt aber zur Zeit der Abfassung noch nicht vor (vgl. § 7).

Ein zweites Ergebnis ist die Berechnung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten des zweiten Dubletts der Hauptserie. Es hat sich gezeigt, dass die Abweichung von dem Verhältnis 1:2 nicht nur der Störung durch das erste Dublett der Hauptserie (FERMI), sondern auch der Störung durch den im Rot gelegenen Übergang  $7P-7S$ , zu verdanken ist.

Eine von CARL STÖRMER gegebene Methode für numerische Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die bei den Rechnungen gebraucht wurde, wird diskutiert.

Zuletzt sind die Absolutstärken der Linien der beiden Dubletts berechnet worden.

Die Arbeit ist in zwei Abschnitte geteilt:

Im ersten Abschnitt werden mit Hilfe der Spinoranalyse die Lösungen der Diracschen Wellengleichung für ein Teilchen in einem Zentralfeld untersucht, und die Intensitätsformeln hergeleitet. Im zweiten Abschnitt werden die numerischen Rechnungen durchgeführt, und ein Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Werten angestellt.

<sup>1</sup>) H. BETHE, Handb. d. Physik. XXIV, 1, 273—560, 1933.

<sup>2</sup>) MELBA PHILIPS, Phys. Rev. **44**, 644, 1933.

<sup>3</sup>) E. DAVID, Zeits. Phys. **91**, 289, 1934.



## ABSCHNITT I.

### Herleitung der Formeln.

#### § 1. Spinoren.

Wir werden in den folgenden Paragraphen öfters die Transformationseigenschaften der Lösungen der Wellengleichung mit Hinsicht auf Drehungen des Koordinatensystems gebrauchen. Da diese sich am einfachsten mit Hilfe der Spinoranalyse hinschreiben lassen, setzen wir ohne Beweis die für uns wichtigsten Tatsachen und Formeln der Spinoranalyse kurz zusammen<sup>1)</sup>.

Es sei ein Nullvektor  $A$  gegeben, mit den komplexen Komponenten  $a$ ,  $b$  und  $c$  in Bezug auf ein orthogonales Koordinatensystem mit  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Achsen. Wir ordnen diesem Vektor einen „Spinor“  $(\xi, \eta)$  mit zwei komplexen Komponenten  $\xi$  und  $\eta$  in einer  $\xi, \eta$ -Ebene zu durch die Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \sqrt{a + ib} \\ \eta &= \sqrt{-a + ib} \end{aligned} \right\} (1a)$$
$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{\xi^2 - \eta^2}{2} \\ b &= \frac{\xi^2 + \eta^2}{2i} \\ c &= -\xi\eta \end{aligned} \right\} (1b)$$

Gehen wir vom  $x, y, z$ -System zu einem gedrehten Koordinatensystem  $x', y', z'$ , über durch die Transformationsformeln:

$$\begin{aligned} x &= a_{11} x' + a_{12} y' + a_{13} z' \\ y &= a_{21} x' + a_{22} y' + a_{23} z' \text{ mit } |a_{kl}| = 1 \\ z &= a_{31} x' + a_{32} y' + a_{33} z' \end{aligned} \quad (2)$$

so transformiert der Spinor  $(\xi, \eta)$  linear mittels der unitären Transformation:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \alpha \xi + \beta \eta \\ \eta' &= -\beta^* \xi + \alpha^* \eta \end{aligned} \right\} (3a) \text{ mit } \begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta^* & \alpha^* \end{vmatrix} = 1 \quad (3b)$$

<sup>1)</sup> Siehe für eine eingehende Behandlung: H. C. BRINKMAN, Zur Quantenmechanik der Multipolstrahlung. Kap. 1. oder: B. L. VAN DER WAARDEN, Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik. Kap. 3.

( $a$  und  $\beta$  sind komplexe Zahlen<sup>1)</sup>), also ist  $\xi\xi^* + \eta\eta^*$  invariant. Sind  $(\xi_k, \eta_k)$  und  $(\xi_l, \eta_l)$  zwei Spinoren so ist offenbar auch  $(\xi_k \eta_l - \eta_k \xi_l)$  invariant. Also transformiert  $(\eta, -\xi)$  sich gerade so wie  $(\xi^*, \eta^*)$  und kontragredient zu  $(\xi, \eta)$ .

Bildet man aus dem Spinor  $(\xi, \eta)$  die  $2j + 1$  Monome:  $\xi^{j+m} \eta^{j-m}$  ( $m = j, j-1, \dots, -j+1, -j$ ), wo  $j$  ganz- oder halbzahlig ist, so induzieren diese eine irreduzible Darstellung vom Grade  $2j + 1$  der Raumdrehungsgruppe. Für  $j = \frac{1}{2}$  erhält man die Darstellung durch die Transformationen (3). Diese Darstellungen und die ihr äquivalenten sind die einzigen endlichen irreduziblen Darstellungen der Raumdrehungsgruppe.

Ist das Koordinatensystem  $x', y', z'$  in Bezug auf das Koordinatensystem  $x, y, z$  durch die Eulerschen Winkel  $\vartheta, \varphi$  und  $\psi$  definiert, so ist:

$$\alpha = + \cos \frac{\vartheta}{2} e^{-\frac{i}{2}(\varphi + \psi)}$$

$$\beta = -i \sin \frac{\vartheta}{2} e^{-\frac{i}{2}(\varphi - \psi)}$$

Wir benutzen jetzt den Nullvektor  $A$  zur Bildung des harmonischen gegen Drehungen des Achsenkreuzes invarianten Polynoms:

$$T^l = (ax + by + cz)^l = \left( \frac{\xi^2 - \eta^2}{2} x + \frac{\xi^2 + \eta^2}{2i} y - \xi \eta z \right)^l \quad (4)$$

Führen wir Polarkoordinaten ein, so ergibt eine leichte Rechnung, dass die Koeffizienten von  $\frac{(-1)^m}{(l-m)!} \xi^{l-m} \eta^{l+m}$  bis auf einen Zahlen-

faktor die tesseralen Laplaceschen Kugelfunktionen  $Q_l^m$  sind, multipliziert mit  $r^l$ , wenn  $r$  der Radiusvektor des Punktes  $x, y, z$  ist. Da nun ebenso wie  $T^l$  auch  $(\xi\xi^* + \eta\eta^*)^{2l}$  invariant ist, so transformieren die Funktionen  $P_l^m = r^l Q_l^m$  bei Drehungen des Achsenkreuzes genau so wie die  $2l + 1$  Monome:

$$\binom{2l}{l+m} \xi^{l-m} \eta^{l+m} \quad \text{oder} \quad (-1)^{l-m} \binom{2l}{l+m} \xi^{l+m} \eta^{l-m}. \quad (5)$$

## § 2. Die Transformationseigenschaften der Wellengleichung von DIRAC und die ihrer Lösungen.

Die zeitunabhängige Differentialgleichung für die Diracsche

<sup>1)</sup> Mit \* bezeichnen wir immer den komplexkonjugierten Wert einer Grosse.

Wellenfunktion  $\psi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}$  in einem elektrostatischen Kraftfeld mit Potential  $V(r)$ , lautet:

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{E + eV}{c} - mc \right) \chi_1 + \hbar i (\nabla, \vec{\sigma}) \chi_2 &= 0 \\ \left( \frac{E + eV}{c} + mc \right) \chi_2 + \hbar i (\nabla, \vec{\sigma}) \chi_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Hierbei bedeuten  $e$  und  $m$  bzw. Ladung und Masse des Elektrons,  $\chi_1$  und  $\chi_2$  sind beide Funktionen der Raumkoordinaten  $x, y, z$  und einer Spinkoordinate  $s$ , die nur zwei Werte annehmen kann, nämlich  $s_1 = +\frac{1}{2}\hbar$  oder  $s_2 = -\frac{1}{2}\hbar$ . Weiter ist  $\nabla$  der symbolische Vektor:  $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ , während die Komponenten von  $\vec{\sigma}$  folgende Operatoren sind, die nur auf die Spinvariable wirken:

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Es sind  $\chi_1$  und  $\chi_2$  je einem Paare von Funktionen von  $x, y, z$  gleichwertig:

$$\psi_1 = \chi_1(x, y, z, s_1) ; \psi_2 = \chi_1(x, y, z, s_2)$$

und

$$\psi_3 = \chi_2(x, y, z, s_1) ; \psi_4 = \chi_2(x, y, z, s_2).$$

Die zwei Funktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  (und ebenso  $\psi_3$  und  $\psi_4$ ) können wir als Komponenten eines Vektors in einem zweidimensionalen Vektorraum, dem „Spinraum“ auffassen. Führen wir nun in diesem Vektorraum die zwei Basisvektoren  $u$  und  $v$  ein<sup>1)</sup>,

$$\begin{aligned} u(s_1) &= 1 & u(s_2) &= 0 \\ v(s_1) &= 0 & v(s_2) &= 1 \end{aligned}$$

so lassen sich  $\chi_1$  und  $\chi_2$  folgendermassen darstellen:

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= \psi_1 u + \psi_2 v \\ \chi_2 &= \psi_3 u + \psi_4 v \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

<sup>1)</sup>  $u$  und  $v$  sind also Eigenfunktionen des Operators  $\sigma_z$ .

Betrachtet man Zustände positiver Energie, mit  $E$  nahe an  $mc^2$ , so ist in (6)  $E + eV + mc^2$  sehr gross im Vergleich mit  $E + eV - mc^2$  und daher muss  $\chi_2$  sehr klein gegenüber  $\chi_1$  sein. Man kann daher  $\chi_1$  als der Wellenfunktion der nicht-relativistischen Paulischen Theorie entsprechend betrachten,  $\chi_2$  stellt dann gewissermassen die Relativitätskorrektur dar. Es ist  $\psi_1\psi_1^* + \psi_3\psi_3^*$  der Wahrscheinlichkeit proportional, dass das Elektron mit einem der positiven  $z$ -Achse parallel gerichteten Spin in einem Punkte angetroffen wird, während  $\psi_2\psi_2^* + \psi_4\psi_4^*$  der Wahrscheinlichkeit proportional ist, dass man es dort mit entgegengesetzten Spin antrifft.

Die Gleichungen (6) sind bekanntlich der Form nach invariant bei Drehungen des Koordinatensystems<sup>1)</sup>. Dann transformieren  $x, y, z$  und  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  beide nach (2), und gehen in  $x', y', z'$  und  $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z$  über. Man erreicht, dass die neuen Operatoren  $\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z$  dieselben sind als  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  wenn man  $u$  und  $v$  wie ein Spinor nach (3), und  $\psi_1, \psi_2$  und  $\psi_3, \psi_4$  kontragredient zu  $u$  und  $v$  transformiert, also:

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= \psi_1 u + \psi_2 v \rightarrow \chi'_1 = \psi'_1 u' + \psi'_2 v' \\ \chi_2 &= \psi_3 u + \psi_4 v \rightarrow \chi'_2 = \psi'_3 u' + \psi'_4 v' \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Ausserdem bleiben die Gleichungen (6) invariant bei der als Spiegelung an dem Koordinatenursprung aufzufassenden Transformation:

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z \quad (9)$$

wenn man setzt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x'} &= -\frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial y'} = -\frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial}{\partial z'} = -\frac{\partial}{\partial z}; \quad \vec{\sigma}' = \vec{\sigma} \\ \chi'_1 &= \chi_1 \quad \chi'_2 = -\chi_2 \\ u' &= u \quad v' = v \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Wegen der Drehungsinvarianz von (6) ist, wenn von zufälliger Entartung abgesehen wird, jeder stationäre Zustand  $(2j + 1)$ -fach entartet, wo  $j$  jeweils die für den Zustand charakteristische Quantenzahl des totalen Impulsmoments ist.

<sup>1)</sup> Die Invarianz der Lorentzgruppe gegenüber, haben wir ausser Betracht gelassen, da wir sie für die späteren Anwendungen nicht brauchen.

Im folgenden Paragraphen werden wir mit Hilfe eines von KRAMERS<sup>1)</sup> gegebenen Verfahrens gewisse Matrixelemente, die sich auf Übergänge zwischen solche Zustände beziehen, berechnen. Dazu brauchen wir nicht die explizite Form der Eigenfunktionen  $\chi_1$  und  $\chi_2$  zu kennen. Es genügt sie so zu schreiben, dass man sofort sehen kann, wie die  $2j + 1$  Lösungen  $\psi^{(m)}$  ( $m = j, j-1, \dots, -j$ ), die zu demselben Energieniveau gehören bei Koordinatendrehung unter einander linear transformieren. Diese Transformationen induzieren bekanntlich eine irreduzible Darstellung der Raumdrehungsgruppe vom Grade  $2j + 1$ . Man kann die  $2j + 1$  Funktionen  $\chi_1^{(m)}(x, y, z, s)$  und  $\chi_2^{(m)}(x, y, z, s)$  so wählen, dass sie sich beide transformieren wie die  $2j + 1$  Monome:  $X_1^{j+m} Y_1^{j-m}$ , bzw. wie  $X_2^{j+m} Y_2^{j-m}$  wenn  $(X_k, Y_k)$   $k = 1, 2$  ein Spinor, und  $X_k^{j+m} Y_k^{j-m}$  eine symbolische Darstellung der Funktionen  $\chi_k^{(m)}$  ist. Man kann sie jeweils zusammenfassen in dem symbolischen invarianten Ausdruck:  $(AY_k - BX_k)^{2j}$ , wo  $(A, B)$  ein beliebiger konstanter Spinor ist.

Jedes der Monome  $X_k^{j+m} Y_k^{j-m}$  besitzt nun zwei Komponenten  $\psi_1^{(m)}$  und  $\psi_2^{(m)}$  für  $\chi_1^{(m)}$ , und  $\psi_3^{(m)}$  und  $\psi_4^{(m)}$  für  $\chi_2^{(m)}$  in dem von  $u$  und  $v$  aufgespannten Spinraum. Diese Komponenten denken wir uns entwickelt nach den Funktionen  $P_l^m$  (vgl. § 1) mit Koeffizienten, die Funktionen des Radiusvektors  $r$  sind. Schreiben wir für die Funktionen  $P_l^m$  symbolisch nach (5):  $(-1)^{l-m} \binom{2l}{l+m} \xi^{l+m} \eta^{l-m}$ , und für  $(u, v)$ :  $(\xi', \eta')$  so entsteht durch die oben genannte Entwicklung ein invariantes Polynom in den Spinoren  $(\xi, \eta)$ ,  $(\xi', \eta')$  und  $(A, B)$ . Dieses Polynom ist daher als ein Polynom in den Grundinvarianten:  $(A\eta - B\xi)$ ;  $(B\xi' - A\eta')$  und  $(\eta\xi' - \xi\eta')$  zu schreiben. (Satz von TURNBULL<sup>2)</sup>.) Da alle Funktionen  $P_l^m$  denselben Entwicklungskoeffizient haben, folgt:

$$(AY_k - BX_k)^{2j} = \sum_{l, l', l''} F_k^{l, l', l''}(r) (A\eta - B\xi)^l (B\xi' - A\eta')^{l'} (\eta\xi' - \xi\eta')^{l''}.$$

1) H. A. KRAMERS, Proc. Kon. Acad. Amst. XXXIII, 953, 1930.

2) Für den Beweis siehe: TURNBULL: Proc. Kon. Akad. Amst. XXXIV, 413, 1931, oder H. C. BRINKMAN, loc. cit. Kap. I, § 3.

Wegen (7) muss das Polynom vom ersten Grade in  $(\xi', \eta')$  sein, und es gibt also nur die Möglichkeiten:

$$\begin{array}{lll} l=2j & l'=0 & l''=1 \text{ oder} \\ l=2j-1 & l'=1 & l''=0. \end{array}$$

Schreiben wir statt  $(\xi', \eta')$  wieder  $(u, v)$  so kommt, wenn wir als Entwicklungskoeffizienten  $F(r)$ ,  $G(r)$ ,  $f(r)$  und  $g(r)$  einsetzen:

$$\left. \begin{array}{l} \chi_1 = F(r)(A\eta - B\xi)^{2j}(\eta u - \xi v) + f(r)(A\eta - B\xi)^{2j-1}(Bu - Av) \\ \chi_2 = g(r)(A\eta - B\xi)^{2j}(\eta u - \xi v) + G(r)(A\eta - B\xi)^{2j-1}(Bu - Av) \end{array} \right\} \quad (11)$$

Führen wir jetzt noch Spiegelungen ein, so muss jeder stationäre Zustand (wenn keine zufällige Entartung auftritt) entweder Spiegelungscharakter  $+1$  oder  $-1$  haben. Der Spiegelungscharakter von  $u$  und  $v$  ist  $+1$ . Die Ordnung  $l$  der Kugelfunktionen in  $F(r)(A\eta - B\xi)^{2j}(\eta u - \xi v)$  ist  $j + \frac{1}{2}$  und bestimmt der Spiegelungscharakter als  $(-1)^l$ , aber  $f(r)(A\eta - B\xi)^{2j-1}(Bu - Av)$  hat Kugelfunktionen der Ordnung  $l = j - \frac{1}{2}$  und ist also vom entgegengesetzten Spiegelungscharakter. Man bekommt Lösungen mit eindeutigem Spiegelungscharakter und in Einklang mit (10), wenn man setzt:

$$\psi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{cases} F(r)(A\eta - B\xi)^{2j}(\eta u - \xi v) \\ G(r)(A\eta - B\xi)^{2j-1}(Bu - Av) \end{cases} \quad \text{mit } l = j + \frac{1}{2} \quad (12a)$$

oder:

$$\psi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{cases} f(r)(A\eta - B\xi)^{2j-1}(Bu - Av) \\ g(r)(A\eta - B\xi)^{2j}(\eta u - \xi v) \end{cases} \quad \text{mit } l = j - \frac{1}{2} \quad (12b)$$

Wegen der Formeln (4) und (5) steht:

$$(A\eta - B\xi)^{2j} \text{ für: } \left( \frac{A^2 - B^2}{2} x + \frac{A^2 + B^2}{2i} y - ABz \right)^j = T^j$$

und hat man explizite:

$$\psi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{cases} F(r) \left( u \frac{\partial}{\partial A} + v \frac{\partial}{\partial B} \right) \frac{T^l}{2l} \\ G(r) (uB - vA) T^{l-1} \end{cases} \quad \left. \begin{array}{l} j = l - \frac{1}{2} \\ l = 1, 2, 3, \dots \end{array} \right\} \quad (12c)$$

oder:

$$\psi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{cases} f(r) (uB - vA) T^l \\ g(r) \left( u \frac{\partial}{\partial A} + v \frac{\partial}{\partial B} \right) \frac{T^{l+1}}{2l+2} \end{cases} \begin{matrix} j=l+\frac{1}{2} \\ l=0, 1, 2, \dots \end{matrix} \quad (12d)$$

Damit ist das Problem der Bestimmung der Eigenfunktionen jeweils auf die Bestimmung von zwei Funktionen von  $r$ :  $F(r)$ ,  $G(r)$  oder  $f(r)$ ,  $g(r)$  zurückgeführt.

### § 3. Die radialen Teile der Wellenfunktionen.

Zur Bestimmung der Differentialgleichungen der Funktionen  $F(r)$ ,  $G(r)$ ,  $f(r)$  und  $g(r)$  setzen wir die Lösungen (12c) und (12d) in die Gleichungen (6) ein.

Wir berechnen  $(\nabla, \vec{\sigma}) F(r) \left( u \frac{\partial}{\partial A} + v \frac{\partial}{\partial B} \right) \frac{T^l}{2l}$ , und schreiben für die Paulischen Matrices:

$$\sigma_x = u \frac{\partial}{\partial v} + v \frac{\partial}{\partial u}; \sigma_y = -iu \frac{\partial}{\partial v} + iv \frac{\partial}{\partial u}; \sigma_z = u \frac{\partial}{\partial u} - v \frac{\partial}{\partial v} \quad (13)$$

und

$$(\nabla, \vec{\sigma}) = \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) v \frac{\partial}{\partial u} + \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) u \frac{\partial}{\partial v} + \frac{\partial}{\partial z} \left( u \frac{\partial}{\partial u} - v \frac{\partial}{\partial v} \right) \quad (14)$$

Man findet:

$$\begin{aligned} & (\nabla, \vec{\sigma}) F(r) \left( u \frac{\partial}{\partial A} + v \frac{\partial}{\partial B} \right) \frac{T^l}{2l} = \\ & = \frac{\dot{F}(r)}{r} (\vec{r}, \vec{\sigma}) \left( u \frac{\partial}{\partial A} + v \frac{\partial}{\partial B} \right) \frac{T^l}{2l} + F(r) (\nabla, \vec{\sigma}) \left( u \frac{\partial}{\partial A} + v \frac{\partial}{\partial B} \right) \frac{T^l}{2l} = \left. \begin{aligned} & = -\frac{1}{2} r \dot{F}(r) (uB - vA) T^{l-1} - (l + \frac{1}{2}) F(r) (uB - vA) T^{l-1} \end{aligned} \right\} (15a) \end{aligned}$$

$$(\nabla, \vec{\sigma}) G(r) (uB - vA) T^{l-1} = -\frac{2}{r} \dot{G}(r) \left( u \frac{\partial}{\partial A} + v \frac{\partial}{\partial B} \right) \frac{T^l}{2l} \quad (15b)$$

und  $F(r)$ ,  $G(r)$ ,  $f(r)$  und  $g(r)$  genügen den Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{E+eV}{c} - mc\right) F - \frac{2i\hbar}{r} \dot{G} &= 0 \\ \left(\frac{E+eV}{c} + mc\right) G - \hbar i \left\{ \frac{r\dot{F}}{2} + \left(l + \frac{1}{2}\right) F \right\} &= 0 \\ j = l - \frac{1}{2} \quad l = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \right\} \quad (16a)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{E+eV}{c} - mc\right) f - i\hbar \left\{ \frac{r\dot{g}}{2} + \left(l + \frac{3}{2}\right) g \right\} &= 0 \\ \left(\frac{E+eV}{c} + mc\right) g - \frac{2i\hbar}{r} \dot{f} &= 0 \\ j = l + \frac{1}{2} \quad l = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (16b)$$

Zur Lösung dieser Gleichungen entwickeln wir  $F(r)$ ,  $G(r)$ ,  $f(r)$  und  $g(r)$  nach Potenzen von  $\frac{1}{c}$ . Ist  $E$  nahe an  $mc^2$ , so sind  $G(r)$  und  $g(r)$  sehr klein gegen bzw.  $F(r)$  und  $f(r)$ . Multipliziert man weiter die Gleichungen (16a) mit  $c$ , so ist sofort ersichtlich, dass, wenn  $F(r)$  gerade in  $c$  ist,  $G(r)$  ungerade in  $c$  sein muss. Also:

$$\left. \begin{aligned} F &= -2i \left( F_0 + \frac{F_1}{c^2} + \dots \right); \\ G &= \frac{G_0}{c} + \frac{G_1}{c^3} + \dots; \\ &\quad \text{mit } E - mc^2 = E_0 + \frac{E_1}{c^2} + \dots \\ f &= -i \left( f_0 + \frac{f_1}{c^2} + \dots \right); \\ g &= 2 \left( \frac{g_0}{c} + \frac{g_1}{c^3} + \dots \right); \\ &\quad \text{mit } E - mc^2 = E_0 + \frac{E_1}{c^2} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Setzen wir noch:

$$eV = -U.$$

und tragen (17) in (16) ein, so kommt:

$$\ddot{F}_0 + \frac{2l+2}{r} \dot{F}_0 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - U) F_0 = 0 \quad (18a)$$

$$G_0 = -\frac{\hbar}{2m} \{r \dot{F}_0 + (2l+1) F_0\} \quad (18b)$$

$$j = l - \frac{1}{2}; \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ddot{f}_0 + \frac{2l+2}{r} \dot{f}_0 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - U) f_0 = 0. \quad (18c)$$

$$g_0 = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\dot{f}_0}{r} \quad (18d)$$

$$j = l + \frac{1}{2}; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Wie zu erwarten war, finden wir  $F_0 = f_0$  und  $E_0 = E'_0$ . Die stationären Zustände sind also in erster Annäherung für  $j = l \pm \frac{1}{2}$  nicht unterschieden.  $F_1$  und  $f_1$  sind aus folgenden inhomogenen Gleichungen zu bestimmen:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{F}_1 + \frac{2l+2}{r} \dot{F}_1 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - U) F_1 = \\ = -\frac{\dot{U} \dot{F}_0}{2m} - \left\{ \frac{2l+1}{2mr} \dot{U} + \frac{(E_0 - U)^2}{\hbar^2} + \frac{2m E_1}{\hbar^2} \right\} F_0 \end{aligned} \right\} \quad (19a)$$

$$j = l - \frac{1}{2}; \quad l = 1, 2, \dots$$

$$\left. \begin{aligned} \ddot{f}_1 + \frac{2l+2}{r} \dot{f}_1 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - U) f_1 = \\ = -\frac{\dot{U} \dot{f}_0}{2m} - \left\{ \frac{E_0 - U}{\hbar^2} + \frac{2m E_1}{\hbar^2} \right\} f_0 \end{aligned} \right\} \quad (19b)$$

$$j = l + \frac{1}{2}; \quad l = 0, 1, \dots$$

Die üblichen Methoden der Störungsrechnung ermöglichen uns, diese Gleichungen durch Entwicklung von  $F_1(r)$  und  $f_1(r)$  nach

den Eigenfunktionen  $f_0(r)$  der Gleichung (18c) zu lösen. Wir entwickeln folgendermassen:

$$f_{\lambda 1}(r) = \sum'_{\lambda=1}^{\infty} \alpha_{\lambda}^{\lambda} f_{\lambda 0} \quad (l=0) \quad (20a)$$

$$\bar{f}_{\lambda 1}(r) = \sum'_{\lambda=1}^{\infty} \bar{\alpha}_{\lambda}^{\lambda} \bar{f}_{\lambda 0} \quad (l=1) \quad (20b)$$

$$\bar{F}_{\lambda 1}(r) = \sum'_{\lambda=1}^{\infty} \bar{A}_{\lambda}^{\lambda} \bar{f}_{\lambda 0} \quad (l=1) \quad (20c)$$

Hierbei entspricht dem Funktionssymbol

$$f(r) \text{ immer } l=0,$$

und

$$\bar{f}(r), \bar{F}(r) \text{ immer } l=1 \quad ^2).$$

Weiter ist der Index 0, 1, ... der sich auf die Reihenentwicklung nach Potenzen von  $\frac{1}{c}$  bezieht, nach dem Index  $\lambda, \lambda, \dots$ , der sich auf die Eigenfunktion bezieht, geschrieben. Die Summation ist über alle Eigenfunktionen des diskreten und kontinuierlichen Spektrums zu erstrecken.

Setzen wir die Formeln (20) in (19) ein, so erhalten wir nach Integration über  $r$ , für  $\alpha_{\lambda}^{\lambda}$ ,  $\bar{\alpha}_{\lambda}^{\lambda}$  und  $\bar{A}_{\lambda}^{\lambda}$ :

$$\alpha_{\lambda}^{\lambda} = \frac{\hbar^2 \int_0^{\infty} f_{\lambda 0} \dot{f}_{\lambda 0} \dot{U} r^2 dr + \frac{1}{2m} \int_0^{\infty} (E_{\lambda 0} - U)^2 f_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^2 dr}{(E_{\lambda 0} - E_{\lambda 0}) \int_0^{\infty} f_{\lambda 0}^2 r^2 dr} \quad (21a)$$

$$\bar{\alpha}_{\lambda}^{\lambda} = \frac{\hbar^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} \dot{\bar{f}}_{\lambda 0} \dot{U} r^4 dr + \frac{1}{2m} \int_0^{\infty} (\bar{E}_{\lambda 0} - U)^2 \bar{f}_{\lambda 0} \bar{f}_{\lambda 0} r^4 dr}{(\bar{E}_{\lambda 0} - \bar{E}_{\lambda 0}) \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0}^2 r^4 dr} \quad (21b)$$

<sup>1)</sup>  $\Sigma'$  bedeutet:  $\lambda \neq \lambda$ .

<sup>2)</sup> Wir beschränkten uns in Hinsicht auf die folgenden Anwendungen auf  $l=0$  oder  $l=1$ .

$$\bar{A}_{\nu}^{\lambda} = \frac{\hbar^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} \frac{d}{dr} (\bar{f}_{\nu 0} r^3) \dot{U} r dr + \frac{1}{2m_{\nu}} \int_0^{\infty} (\bar{E}_{\nu 0} - U)^2 \bar{f}_{\lambda 0} \bar{f}_{\nu 0} r^4 dr}{(\bar{E}_{\lambda 0} - \bar{E}_{\nu 0}) \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0}^2 r^4 dr} \quad (21c)$$

Die Energiestörung  $E_{\nu 1}$  wird als Mittelwert der Störungsenergie über den ungestörten stationären Zustand berechnet. Für  $l=1$  ist die Dublettaufspaltung gegeben durch:

$$\bar{E}_{\nu 1} - \bar{E}'_{\nu 1} = \frac{-3\hbar^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\nu 0}^2 \dot{U} r^3 dr}{4m^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\nu 0}^2 r^4 dr} \quad (22)$$

Diese Formel rührt von dem ersten Term innerhalb der geschweiften Klammern in (19a) her.

Zur Diskussion der unrelativistischen Schrödingergleichung (18) für  $f_{\nu 0}(r)$  oder  $F_{\nu 0}(r)$  (vgl. 15), führen wir in wohlbekannter Weise mittels:

$$f_{\nu 0}(r) = \frac{\varphi_{\nu}(r)}{r} \quad ; \quad \bar{f}_{\nu 0}(r) = \frac{\bar{\varphi}_{\nu}(r)}{r^2} \quad (23)$$

zwei neue Funktionen ein, und gehen sodann zum Gebrauch dimensionsloser Variablen über. Die neue Energieeinheit  $\mathcal{E}_0$  ist die Ionisationsarbeit, die zu dem Grundzustand des Wasserstoffatoms gehört:  $\mathcal{E}_0 = \frac{e^2}{2r_B}$  wo  $r_B = \frac{\hbar^2}{e^2 m}$  der Radius der ersten Bohrschen Kreisbahn ist. Zwischen den alten und neuen Einheiten gelten also die Beziehungen:

$$r = \varrho r_B \quad U(\varrho) = \mathcal{V}(\varrho) \mathcal{E}_0 \quad E_{\nu 0} = -\frac{\nu_{\nu}}{R} \mathcal{E}_0 \quad (24)$$

$R = \frac{e^4 m}{4\pi \hbar^3 c} = 109736,7 \text{ cm}^{-1}$  ist die Rydberg-Konstante,  $\nu_{\nu}$  ist der Termwert in Wellenzahlen.

Die Gleichungen (18) und (21) erhalten nun die Form:

$$\ddot{\varphi}_z(\varrho) - \left\{ \frac{v_z}{R} + \mathcal{V}(\varrho) \right\} \varphi_z(\varrho) = 0 \quad \text{für } l=0 \quad (25a)$$

$$\ddot{\bar{\varphi}}_z(\varrho) - \left\{ \frac{\bar{v}_z}{R} + \mathcal{V}(\varrho) + \frac{2}{\varrho^2} \right\} \bar{\varphi}_z(\varrho) = 0 \quad \text{für } l=1 \quad (25b)$$

$$a_z^\lambda = \frac{e^4 R}{4 \hbar^2 (v_z - v_\lambda)} \cdot \frac{\int_0^\infty \varphi_\lambda \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\varphi_z}{\varrho} \right) \dot{\mathcal{V}} \varrho d\varrho + \int_0^\infty \left( \frac{v_z}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_\lambda \varphi_z d\varrho}{\int_0^\infty \varphi_\lambda^2 d\varrho} \quad (26a)$$

$$\bar{a}_z^\lambda = \frac{e^4 R}{4 \hbar^2 (v_z - \bar{v}_\lambda)} \cdot \frac{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\bar{\varphi}_z}{\varrho^2} \right) \dot{\mathcal{V}} \varrho^2 d\varrho + \int_0^\infty \left( \frac{\bar{v}_z}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \bar{\varphi}_\lambda \bar{\varphi}_z d\varrho}{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda^2 d\varrho} \quad (26b)$$

$$\bar{A}_z^\lambda = \frac{e^4 R}{4 \hbar^2 (v_z - \bar{v}_\lambda)} \cdot \frac{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \frac{d}{d\varrho} (\bar{\varphi}_z \varrho) \dot{\mathcal{V}} \frac{1}{\varrho} d\varrho + \int_0^\infty \left( \frac{\bar{v}_z}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \bar{\varphi}_\lambda \bar{\varphi}_z d\varrho}{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda^2 d\varrho} \quad (26c)$$

#### § 4. Die quantenmechanischen Intensitätsformeln.

Zur Berechnung der quantenmechanischen Intensitätsformeln benutzen wir wieder die Kramersche Methode, bei der die Einführung der magnetischen Quantenzahl sich erübrigt. Weiter haben wir aus den verschiedenen Möglichkeiten zur Berechnung der Intensitäten (vgl. S. 4) jene gewählt, der die Matrixelemente der Polarisation zu Grunde liegen, weil die Rechnungen sich so am einfachsten gestalten.

Die Matrixelemente der Polarisation sind definiert durch:

$$\vec{P}_{z\lambda} = -e \int \sum_{\mu=1}^4 \psi_\mu^{*z} \vec{r} \psi_\mu^\lambda d\tau^1) \quad (27)$$

1)  $\int d\tau$  bedeutet Integration über alle Raumkoordinaten.

$\vec{P}_{\nu\lambda}$  und  $\vec{r}$  sind Vektoren mit Komponenten:  $P_{\nu\lambda}^x, P_{\nu\lambda}^y, P_{\nu\lambda}^z$  bzw.  $x, y$  und  $z, \nu$  und  $\lambda$  kennzeichnen zwei stationäre Zustände des Atoms. Ist nun  $(X, Y)$  ein Spinor, so transformieren bei Drehungen des Koordinatensystems  $P_{\nu\lambda}^x + iP_{\nu\lambda}^y; -P_{\nu\lambda}^x + iP_{\nu\lambda}^y$ , und  $P_{\nu\lambda}^z$  wie die Monome  $X^2, Y^2$  und  $-XY$ . Mit Hilfe des konstanten Spinors  $(A_1, B_1)$  können wir die drei Komponenten von  $\vec{P}_{\nu\lambda}$  symbolisch in den Invariant  $(A_1 Y - B_1 X)^2$  zusammenfassen. Schreiben wir ebenso für  $x + iy; -x + iy$  und  $z: \xi^2, \eta^2$  und  $-\xi\eta$  so kommt nach einsetzen von (12c) in (27):

$$(A_1 Y - B_1 X)^2 = \\ = -e \int (A_1 \eta - B_1 \xi)^2 (AA^* + BB^*) \left( \frac{F'^* F r^2}{4} + G'^* G \right) T'^{\nu\lambda} T'^{-1} d\tau \quad (28) \\ l = 1, 2, \dots; \quad l' = 2, 3, \dots$$

Die gestrichenen Größen entsprechen immer dem stationären Zustand  $\nu$ , die ungestrichenen dem Zustand  $\lambda$ , während  $l' = j + \frac{1}{2}$  und  $l = j + \frac{1}{2}$  gewählt ist. Der Integrand in (28) ist eine Invariante gegenüber Raumdrehungen und wird über einen invarianten Bereich integriert. Das Resultat der Integration muss also eine Invariante sein und offenbar ein invariantes Polynom in den Grundinvarianten der konstanten Spinoren  $(A, B), (A^*, B^*)$  und  $(A_1, B_1)$ . Ist  $l' = l + 1$  so erhält man als einzige Möglichkeit:

$$(A_1 Y - B_1 X)^2 = \\ = (A_1 A^* + B_1 B^*)^2 (AA^* + BB^*)^{2l-1} C_{j=l-\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}} = \\ = -e (A_1 A^* + B_1 B^*)^2 (AA^* + BB^*)^{2l-1} \int_0^\infty D_1 \left( \frac{F'^* F r^2}{4} + G'^* G \right) r^2 dr \quad (29)$$

Die Konstante  $D_1$  berechnet man am einfachsten, indem man in (28) und (29) die Koeffizienten von  $A_1^2 A^{*2l+1} A^{2l-1}$  vergleicht. Schreibt man für  $\eta^2$  wieder  $(-x + iy)$  so findet man:

$$D_1 = \frac{1}{2^{2l-1}} \int (-x + iy)(x + iy)^l (x - iy)^{l-1} d\omega = \frac{-8\pi(l!)^2 r^{2l}}{(2l+1)!} \quad (30)$$

1)  $\int d\omega$  bedeutet Integration über die Einheitskugel.

und:

$$C_{j=l-\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}} = 8\pi e \frac{(l!)^2}{(2l+1)!} \int_0^\infty \left( \frac{F'^* F r^2}{4} + G'^* G \right) r^{2l+2} dr; l=1, 2, \dots \quad (31a)$$

In ähnlicher Weise findet man, in leicht verständlicher Bezeichnung, für  $l' = j' - \frac{1}{2}$ ,  $l = j - \frac{1}{2}$ ,  $l = 0, 1, \dots$  und  $l' = j' + \frac{1}{2}$ ,  $l = j - \frac{1}{2}$ ,  $l = 0, 1, \dots$

$$C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}} = 8\pi e \frac{\{(l+1)!\}^2}{(2l+3)!} \int_0^\infty \left( f'^* f + \frac{g'^* g r^2}{4} \right) r^{2l+4} dr \quad (31b)$$

$$C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}} = 8\pi e \frac{\{(l+1)!\}^2}{(2l+3)!} \int_0^\infty (F'^* f + G'^* g) r^{2l+4} dr \quad (31c)$$

Die Normierungsintegralen:  $N_{zz} = \int \sum_{\mu=1}^4 \psi_\mu^{*z} \psi_\mu^z \delta r$  lassen sich in ähnlicher Weise berechnen und man findet:

$$\left. \begin{aligned} N_{zz} &= (A A^* + B B^*)^{2l-1} C_{j=l-\frac{1}{2}} = \\ &= (A A^* + B B^*)^{2l-1} \int_0^\infty D_2 \left( \frac{F^* F r^2}{4} + G^* G \right) r^2 dr \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

und:

$$C_{j=l-\frac{1}{2}} = 4\pi \frac{\{(l-1)!\}^2}{(2l-1)!} \int_0^\infty \left( \frac{F^* F r^2}{4} + G^* G \right) r^{2l} dr \quad (33a)$$

während:

$$C_{j=l+\frac{1}{2}} = 4\pi \frac{(l!)^2}{(2l+1)!} \int_0^\infty \left( f^* f + \frac{g^* g r^2}{4} \right) r^{2l+2} dr \quad (33b)$$

Mit Hilfe der so definierten Grössen  $C_j^{j'}$  und  $C_j$  sind die Quantenmechanischen Intensitätsformeln einfach zu berechnen. BRINKMAN<sup>1)</sup> hat ausführlich angegeben, wie man dabei verfährt. Wir

<sup>1)</sup> H. C. BRINKMAN, *loc. cit.* S. 36—41.

nehmen hier seine Ergebnisse herüber, müssen jedoch darauf achten, dass wir noch zwischen den zwei Möglichkeiten  $j = l \pm \frac{1}{2}$  zu unterscheiden haben.

Wenn  $I_{j,l}^{j+1,l'}$  die totale Intensität der nicht durch Zeeman-effekt gespaltenen Linie, die zu dem Übergang  $j+1, l' \rightarrow j, l$  gehört, bedeutet, so gilt: <sup>1)</sup>

$$I_{j,l}^{j+1,l'} = \frac{2}{3} \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} (2l+2) \cdot \frac{|C_{j=l-\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}}|^2}{|C_{j'=l-\frac{1}{2}}^{j=l-\frac{1}{2}}| |C_{j=l-\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}}|}; l=1, 2, \dots \quad (34a)$$

oder:

$$I_{j,l}^{j+1,l'} = \frac{2}{3} \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} (2l+4) \frac{|C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}}|^2}{|C_{j'=l+\frac{1}{2}}^{j=l+\frac{1}{2}}| |C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}}|}; l=0, 1, \dots \quad (34b)$$

$$I_{j,l}^{j,l'} = \frac{2}{3} \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} \frac{(2l+3)(l+1)}{2l+1} \frac{|C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}}|^2}{|C_{j'=l-\frac{1}{2}}^{j=l+\frac{1}{2}}| |C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}}|}; l=0, 1, \dots \quad (34c)$$

Wir geben nun noch die explizite Formel an für das Intensitätsverhältnis der Komponenten eines Dubletts, dass entsteht durch Übergänge des Elektrons von den stationären Zuständen mit Quantenzahlen:  $n^2 = \lambda, j' = l' + \frac{1}{2}, l'$  oder  $n = \lambda, j' = l' - \frac{1}{2}, l'$  zu dem stationären Zustände  $n = \lambda, j = l + \frac{1}{2}, l$  mit  $l' = l + 1$ . Gemäss (34b) und (34c) erhält man für dieses Intensitätsverhältnis:

$$D_{\lambda}^{\lambda} = \frac{I_{j,l}^{j+1,l'}}{I_{j,l}^{j,l'}} = \frac{(2l+4)(\nu'_{\lambda,\lambda})^4 |{}_{\lambda}C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}}|^2 |{}_{\lambda}C_{j'=l-\frac{1}{2}}^{j=l-\frac{1}{2}}|}{(2l+3)(l+1)(\nu_{\lambda,\lambda})^4 |{}_{\lambda}C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}}|^2 |{}_{\lambda}C_{j'=l+\frac{1}{2}}^{j=l+\frac{1}{2}}|} \quad (35)$$

Ist  $l=0$  und  $l'=1$  so kommt durch einsetzen von (31b), (31c), (33a) und (33b):

$$D_{\lambda}^{\lambda} = \frac{4(\nu'_{\lambda,\lambda})^2 \left[ \frac{8\pi e}{6} \int_0^{\infty} (\bar{f}_{\lambda}^* f_{\lambda} + \bar{g}_{\lambda}^* g_{\lambda} \frac{r^2}{4}) r^4 dr \right]^2 \left[ 4\pi \int_0^{\infty} (\bar{F}_{\lambda}^* \bar{F}_{\lambda} \frac{r^2}{4} + \bar{G}_{\lambda}^* \bar{G}_{\lambda}) r^2 dr \right]^2}{3(\nu_{\lambda,\lambda})^2 \left[ \frac{8\pi e}{6} \int_0^{\infty} (\bar{F}_{\lambda}^* f_{\lambda} + \bar{G}_{\lambda}^* g_{\lambda}) r^4 dr \right]^2 \left[ \frac{4\pi}{6} \int_0^{\infty} (\bar{f}_{\lambda}^* \bar{f}_{\lambda} + \bar{g}_{\lambda}^* \bar{g}_{\lambda} \frac{r^2}{4}) r^4 dr \right]^2} \quad (36)$$

<sup>1)</sup> Da wir bei den folgenden Anwendungen wegen  $l=0$  oder  $1$  nur Übergänge  $j+1 \rightarrow j$  oder  $j \rightarrow j$  betrachten werden, sind die Formeln für den Fall:  $j-1 \rightarrow j, l' = l \pm 1$  fortgelassen.

<sup>2)</sup>  $n$  ist die Hauptquantenzahl.

Entwicklung der Integranden nach Potenzen von  $\frac{1}{c}$  (vgl. (17)) ergibt, wenn wir alles was klein gegen  $\frac{1}{c^2}$  ist vernachlässigen:

$$D_x^\lambda = \frac{2(v_{\lambda x})^4 \left[ \int_0^\infty \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr + \frac{1}{c^2} \int_0^\infty (\bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 1} + \bar{f}_{\lambda 1} f_{\lambda 0} + \bar{g}_{\lambda 0} g_{\lambda 0} r^2) r^4 dr \right]^2}{(v_{\lambda x})^4 \left[ \int_0^\infty \bar{F}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr + \frac{1}{c^2} \int_0^\infty (\bar{F}_{\lambda 0} f_{\lambda 1} + \bar{F}_{\lambda 1} f_{\lambda 0} + \bar{G}_{\lambda 0} g_{\lambda 0}) r^4 dr \right]^2} \times \left. \begin{aligned} & \times \frac{\left[ \int_0^\infty \bar{F}_{\lambda 0}^2 r^4 dr + \frac{1}{c^2} \int_0^\infty (2\bar{F}_{\lambda 1} \bar{F}_{\lambda 0} r^2 + \bar{G}_{\lambda 0}^2) r^2 dr \right]}{\left[ \int_0^\infty \bar{f}_{\lambda 0}^2 r^4 dr + \frac{1}{c^2} \int_0^\infty (2\bar{f}_{\lambda 1} \bar{f}_{\lambda 0} + \bar{g}_{\lambda 0} r^2) r^4 dr \right]} \end{aligned} \right\} (37)$$

Da wegen (18a) und (18c):  $F_{\lambda 0} = \bar{f}_{\lambda 0}$  so kommt nach Division von Zähler und Nenner durch  $\left( \int_0^\infty \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr \right)^2 \cdot \int_0^\infty \bar{f}_{\lambda 0}^2 r^4 dr$ :

$$D_x^\lambda = \frac{2(v_{\lambda x})^4 \left[ 1 + \frac{2 \int_0^\infty (\bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 1} + \bar{f}_{\lambda 1} f_{\lambda 0} + \bar{g}_{\lambda 0} g_{\lambda 0} r^2) r^2 dr}{c^2 \int_0^\infty \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} + \frac{\int_0^\infty (2\bar{F}_{\lambda 1} \bar{f}_{\lambda 0} r^2 + \bar{G}_{\lambda 0}^2) r^2 dr}{c^2 \int_0^\infty \bar{f}_{\lambda 0}^2 r^4 dr} \right]}{(v_{\lambda x})^4 \left[ 1 + \frac{2 \int_0^\infty (\bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 1} + \bar{f}_{\lambda 1} f_{\lambda 0} + \bar{G}_{\lambda 0} g_{\lambda 0}) r^4 dr}{c^2 \int_0^\infty \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} + \frac{\int_0^\infty (2\bar{f}_{\lambda 1} \bar{f}_{\lambda 0} + \bar{g}_{\lambda 0}^2 r^2) r^4 dr}{c^2 \int_0^\infty \bar{f}_{\lambda 0}^2 r^4 dr} \right]} (38)$$

Betrachten wir weiter folgende Beziehungen:

$$\int_0^{\infty} \bar{F}_{\lambda 1} \bar{f}_{\lambda 0} r^4 dr = \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 1} \bar{f}_{\lambda 0} r^4 dr = 0 \text{ denn } \bar{F}_{\lambda 1} \text{ und } \bar{f}_{\lambda 1} \text{ sind wegen}$$

(20b) und (20c) ortogonal zu  $\bar{f}_{\lambda 0}$ ;

$$\int_0^{\infty} \bar{g}_{\lambda 0} g_{\lambda 0} r^6 dr = \frac{\hbar^2}{4m^2} \int_0^{\infty} \dot{\bar{f}}_{\lambda 0} \dot{f}_{\lambda 0} r^4 dr \text{ und } \int_0^{\infty} \bar{g}_{\lambda 0}^2 r^6 dr = \frac{\hbar^2}{4m^2} \int_0^{\infty} \dot{\bar{f}}_{\lambda 0}^2 r^4 dr$$

gemäss (18d);

$$\int_0^{\infty} \bar{G}_{\lambda 0}^2 r^2 dr = \frac{\hbar^2}{4m^2} \int_0^{\infty} (\dot{\bar{f}}_{\lambda 0} r + 3\bar{f}_{\lambda 0})^2 r^2 dr = \frac{\hbar^2}{4m^2} \int_0^{\infty} \dot{\bar{f}}_{\lambda 0}^2 r^4 dr$$

gemäss (18b);

$$\int_0^{\infty} \bar{G}_{\lambda 0} g_{\lambda 0} r^4 dr = \frac{\hbar^2}{4m^2} \int_0^{\infty} \left( \dot{\bar{f}}_{\lambda 0} \dot{f}_{\lambda 0} + \frac{3}{r} \bar{f}_{\lambda 0} \dot{f}_{\lambda 0} \right) r^4 dr$$

gemäss (18b) und (18d);

(38) vereinfacht sich nun zu:

$$D_{\lambda}^i = \frac{2(v'_{\lambda\lambda})^4 \left[ 1 + \frac{2 \int_0^{\infty} (\bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 1} + \bar{f}_{\lambda 1} f_{\lambda 0}) r^4 dr}{c^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} + L_{\lambda}^i + K^i \right]}{(v_{\lambda\lambda})^4 \left[ 1 + \frac{2 \int_0^{\infty} (\bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 1} + \bar{F}_{\lambda 1} f_{\lambda 0}) r^4 dr}{c^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} + M_{\lambda}^i + K^i \right]} \quad (39)$$

wenn:

$$K^{\lambda} = \frac{\hbar^2 \int_0^{\infty} \dot{\bar{f}}_{\lambda 0}^2 r^4 dr}{4 m^2 c^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} \quad (40a)$$

$$L_z^{\lambda} = \frac{\hbar^2 \int_0^{\infty} \dot{\bar{f}}_{\lambda 0} \dot{f}_{\lambda 0} r^4 dr}{2 m^2 c^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} \quad (40b)$$

$$M_z^{\lambda} = \frac{\hbar^2 \int_0^{\infty} (\dot{\bar{f}}_{\lambda 0} \dot{f}_{\lambda 0} + \frac{3}{r} \bar{f}_{\lambda 0} \dot{f}_{\lambda 0}) r^4 dr}{2 m^2 c^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} \quad (40c)$$

Die Entwicklungen:  $f_{\lambda 1} = \sum_{\mu=1}^{\infty} a_{\lambda}^{\mu} f_{\mu 0}$ ;  $\bar{f}_{\lambda 1} = \sum_{\mu=1}^{\infty} \bar{a}_{\lambda}^{\mu} \bar{f}_{\mu 0}$ ;  $F_{\lambda 1} = \sum_{\mu=1}^{\infty} \bar{A}_{\lambda}^{\mu} \bar{f}_{\mu 0}$   
nach (20) einsetzend:

$$D_z^{\lambda} = \frac{2 (v_{\lambda z}')^4 \left[ 1 + \frac{2 \int_0^{\infty} (\bar{f}_{\lambda 0} \sum' a_{\lambda}^{\mu} f_{\mu 0} + f_{\lambda 0} \sum' \bar{a}_{\lambda}^{\mu} \bar{f}_{\mu 0}) r^4 dr}{c^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} + L_z^{\lambda} + K^{\lambda} \right]}{(v_{\lambda z}')^4 \left[ 1 + \frac{2 \int_0^{\infty} (\bar{f}_{\lambda 0} \sum' a_{\lambda}^{\mu} f_{\mu 0} + f_{\lambda 0} \sum' \bar{A}_{\lambda}^{\mu} \bar{f}_{\mu 0}) r^4 dr}{c^2 \int_0^{\infty} \bar{f}_{\lambda 0} f_{\lambda 0} r^4 dr} + M_z^{\lambda} + K^{\lambda} \right]} \quad (41)$$

Führen wir jetzt noch die Funktionen  $\varphi(r)$  statt  $f(r)$  ein gemäss (23), so folgt nach Übergang auf dimensionslose Variablen gemäss (24):

$$D_z^{\lambda} = \frac{2(v'_{\lambda z})^4 \left[ 1 + \frac{2 \sum' \alpha_z'' \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\lambda} \varphi_{\mu} \varrho d\varrho + 2 \sum' \bar{\alpha}_z'' \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \varphi_z \varrho d\varrho}{c^2 \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\lambda} \varphi_z \varrho d\varrho} + L_z^{\lambda} + K^{\lambda} \right]}{(v'_{\lambda z})^4 \left[ 1 + \frac{2 \sum' \alpha_z'' \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\lambda} \varphi_{\mu} \varrho d\varrho + 2 \sum' \bar{A}_z'' \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \varphi_z \varrho d\varrho}{c^2 \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\lambda} \varphi_z \varrho d\varrho} + M_z^{\lambda} + K^{\lambda} \right]} \quad (42)$$

Es sei:

$$\int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\lambda} \varphi_{\mu} \varrho d\varrho = R_{\mu}^{\lambda} \quad (43)$$

und (42) wird:

$$D_z^{\lambda} = \frac{2(v'_{\lambda z})^4 \left[ 1 + \frac{2 \sum' \alpha_z'' R_{\mu}^{\lambda} + 2 \sum' \bar{\alpha}_z'' R_z^{\mu}}{c^2 R_z^{\lambda}} + L_z^{\lambda} + K^{\lambda} \right]}{(v'_{\lambda z})^4 \left[ 1 + \frac{2 \sum' \alpha_z'' R_{\mu}^{\lambda} + 2 \sum' \bar{A}_z'' R_z^{\mu}}{c^2 R_z^{\lambda}} + M_z^{\lambda} + K^{\lambda} \right]} \quad (44)$$

Nach partieller Integration, unter Berücksichtigung von (25a) und (25b), findet man für  $K_z^{\lambda}$ ,  $L_z^{\lambda}$  und  $M_z^{\lambda}$ , gleichfalls in dimensionslosen Variablen:

$$K^{\lambda} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2 r_B^2} \left[ -\frac{\bar{v}_{\lambda}}{R} - \frac{\int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\lambda}^2 \mathcal{V} d\varrho}{\int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\lambda}^2 d\varrho} \right] \quad (45a)$$

$$L_z^\lambda = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2r_B^2} \left[ -\frac{\bar{v}_z}{R} - \frac{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \varphi_\lambda \mathcal{V}_\varrho d\varrho}{R_z^\lambda} \right] \quad (45b)$$

$$M_z^\lambda = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2r_B^2} \left[ -\frac{v_z}{R} - \frac{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \varphi_\lambda \mathcal{V}_\varrho d\varrho - \int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \dot{\varphi}_\lambda d\varrho + \int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \varphi_\lambda \frac{1}{\varrho} d\varrho}{R_z^\lambda} \right] \quad (45c)$$

## ABSCHNITT II.

### Rechnungen.

#### § 5. Bestimmung der Potentialfunktion des Cäsium-Atoms.

Bevor wir zur Bestimmung der radialen Wellenfunktionen  $\varphi(\varrho)$  schreiten können, muss die in den Gleichungen (25. 1) <sup>1)</sup> auftretende Potentialfunktion  $\mathcal{V}(\varrho)$  bekannt sein.

Wir benutzen zur Bestimmung von  $\mathcal{V}(\varrho)$  die auf FUES und HARTREE zurückgehende Methode der Quantisierung des radialen Phasenintegrals <sup>2)</sup>. Ist  $\mathcal{V}(\varrho)$  bekannt, so bekommt man nämlich eine ziemlich gute Annäherung (vgl. unten) für die Eigenwerte  $\frac{v_n}{R}$  der Gleichungen (25. 1), wenn man fordert: <sup>3)</sup>

$$\int_{\varrho-\min}^{\varrho-\max} \frac{1}{\varrho} \sqrt{-\frac{v_n}{R} \varrho^2 - (l + \frac{1}{2})^2 - \varrho^2 \mathcal{V}(\varrho)} d\varrho = (n - l - \frac{1}{2}) \pi \quad (1)$$

$\varrho$ -min. und  $\varrho$ -max. sind die  $\varrho$ -Werte, die den Wurzelausdruck null machen. Wie bekannt ist die linke Seite von (1) das radiale Phasenintegral der klassischen Mechanik für ein Teilchen mit Impulsmoment  $(l + \frac{1}{2})\hbar$ . Sind umgekehrt die Eigenwerte  $\frac{v_n}{R}$  bekannt, so hat man in (1) ein Mittel um  $\mathcal{V}(\varrho)$  zu bestimmen. Der Potentialverlauf im Atominnern wird sodann bestimmt aus den experimentellen  $\frac{v_n}{R}$ -Werten für die Röntgenniveaus; der Verlauf für grosse  $\varrho$ -Werte wird an der Hand der optischen Termen bestimmt. Wir zeichnen für jedes Niveau die Parabeln, gegeben durch:  $\frac{v_n}{R} \varrho^2 + (l + \frac{1}{2})^2$  und versuchen so genau wie möglich eine glatte

<sup>1)</sup> Gleichung (25) des ersten Abschnittes wird als (25. 1) zitiert. Gleichungen des zweiten Abschnittes werden nur mit ihrer Nummer zitiert.

<sup>2)</sup> Vgl. A. ZWAAN, Intensitäten im Ca-Funkenspektrum. Diss. Utrecht

<sup>3)</sup> H. A. KRAMERS, Z. Phys. 39, 828, 1926.

Kurve  $q^2\mathcal{V}(q)$  zu zeichnen, die diese Parabeln so schneidet, dass die Bedingung (1) erfüllt ist. Für kleine  $q$ -Werte ist das Potentialfeld praktisch das Coulombfeld des Kerns mit Kernladung 55:

$$\mathcal{V}(q) = -\frac{110}{q} + C \quad (2)$$

$C$  ist bestimmt durch die äussere Abschirmung des  $K_I$ -Niveaus:

$$\frac{r_1}{R} = 2649.1 \quad C = 375.9.$$

Daher wird  $q^2\mathcal{V}(q)$  nahe am Kern zusammenfallen mit der Parabel:

$$-110q + 375.9q^2.$$

Y. SUGIURA und H. C. UREY<sup>1)</sup> haben für einen anderen Zweck das Potentialfeld des Cäsiums in dieser Weise berechnet. Sie korrigierten jedes Niveau, indem sie annähernd die Lage bestimmten, die das Niveau haben würde, wenn man den Einfluss der Sommerfeldschen Relativitätskorrektur und des Elektronen-Spins auf die Bindung der Elektronen vernachlässigt.

Wir nahmen für die Niveaus mit  $n = 1, 2$  und  $3$  ihre Ergebnisse über, und benutzten für die anderen Niveaus Angaben für die Termwerte aus den „International Critical Tables“. Für die 0-Terme sind die Abschirmungskonstanten ungenau bekannt. Die Korrektur haben wir hier unterlassen.

Die optischen  $P$ -Dubletts haben wir jeweils ersetzt durch ein Niveau, dessen Lage wir erhielten, indem wir  $\frac{1}{3}$  der Dublettaufspaltung zu dem Termwert des  $P_{3/2}$ -Niveaus addiert haben.

Wir erhielten mit den so korrigierten Termwerten folgende, in Tabelle (5.1) gegebene, Werte für die Phasenintegrale, wenn die in Figur 1 gegebene Funktion zu grunde gelegt wurde. In Tabelle (5.2) sind die daraus bestimmten Werte von  $\mathcal{V}(q)$  vereinigt.

In grosser Entfernung vom Kern ist das Potentialfeld das Coulombfeld einer Elementarladung; also  $\mathcal{V}(q) = -\frac{2}{q}$ . Die Punkte wo die Parabeln der  $O_I$  und  $O_{II}$ -Niveaus die Kurve  $q^2\mathcal{V}(q)$  schneiden sind ziemlich weit entfernt von den Schnittpunkten der Parabeln

<sup>1)</sup> Y. SUGIURA and H. C. UREY, On the quantumtheory explanation etc. Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-Phys. 13, 1926.

TABELLE (5. 1). PHASENINTEGRALE.

Niveau	$\frac{r}{R}$ -Exp.	$\frac{r}{R}$ -korr.	$n-1-\frac{1}{2}$
K <sub>I</sub>	2649.1	2536.4	0.50
L <sub>I</sub>	421.8	390.4	1.50
L <sub>II</sub>	394.9	363.5	0.50
L <sub>III</sub>	369.3		
M <sub>I</sub>	89.9		
M <sub>II</sub>	79.3	72.9	1.50
M <sub>III</sub>	74.4		
M <sub>IV</sub>	54.6		
M <sub>V</sub>	53.6		
N <sub>I</sub>	17.1	15.76	3.50
N <sub>II</sub>	13.6	12.26	2.50
N <sub>III</sub>	12.6		
N <sub>IV</sub>	6.04		
N <sub>V</sub>	5.73		
O <sub>I</sub> <sup>1)</sup>	1.9	1.9	4.46
O <sub>II</sub>	1.08	1.08	3.47
6S <sub>1/2</sub>	0.2862	0.2862	5.50
6P <sub>1/2</sub>	0.1843	0.1810	4.50
6P <sub>3/2</sub>	0.1793		
7S <sub>1/2</sub>	0.1173	0.1173	6.48
7P <sub>1/2</sub>	0.08784	0.08674	5.52
7P <sub>3/2</sub>	0.08619		
8S <sub>1/2</sub>	0.06459	0.06459	7.475
8P <sub>1/2</sub>	0.05190	0.05141	6.49
8P <sub>3/2</sub>	0.05116		

<sup>1)</sup> Die experimentellen  $\frac{r}{R}$ -Werte für die 0-Terme sind so ungenau, dass die Abweichung von  $n-1-\frac{1}{2}$  ganz belanglos ist.

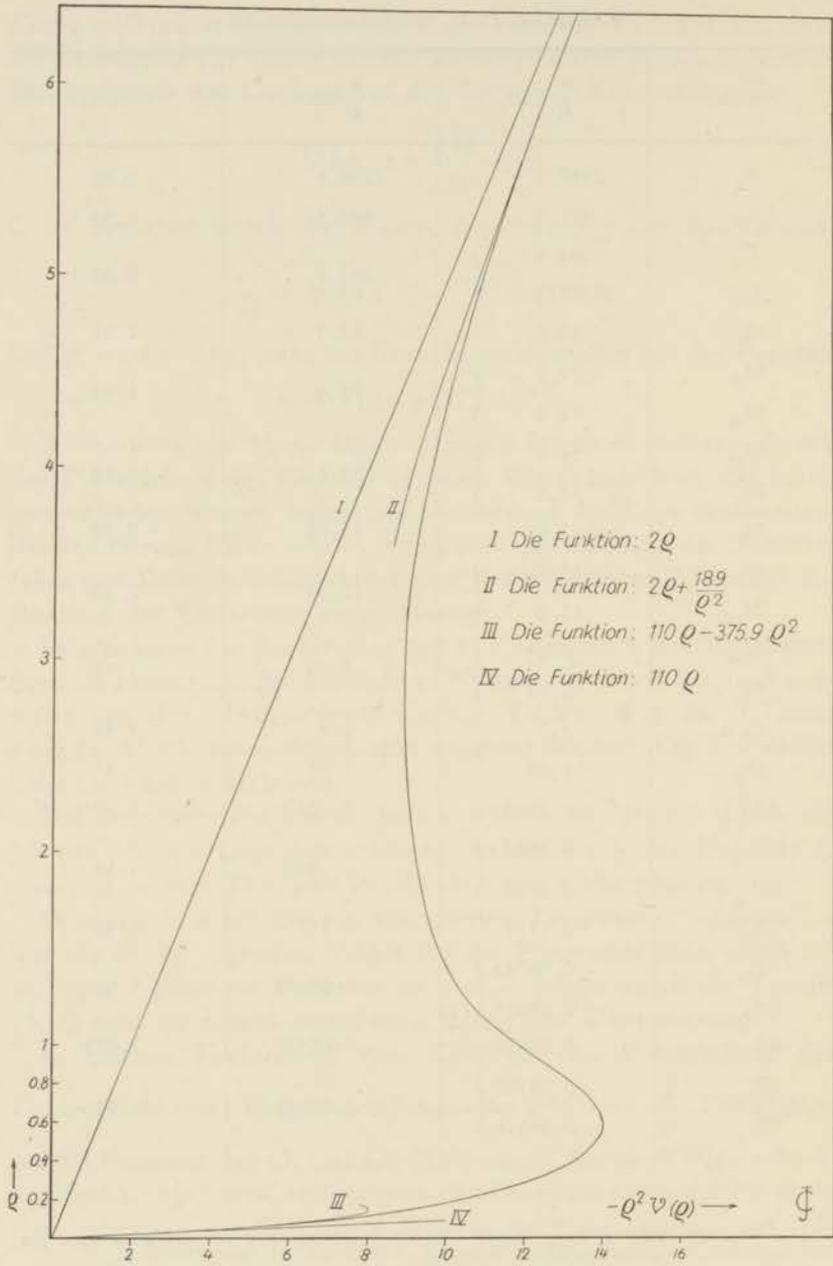


Fig. 1.

TABELLE (5.2). DIE POTENTIALFUNKTION  $\mathcal{V}(\varrho)$ .

$$\mathcal{V}(\varrho) = -\frac{110}{\varrho} + 375.9; \text{ für } \varrho < 0.055$$

$$\mathcal{V}(\varrho) = -\frac{2}{\varrho} - \frac{18.9}{\varrho^4}; \text{ für } \varrho > 6.$$

$\varrho$	$\mathcal{V}(\varrho)$	$\varrho$	$\mathcal{V}(\varrho)$	$\varrho$	$\mathcal{V}(\varrho)$
0	$-\infty$	0.40	- 83.00	2.80	- 1.14
0.01	-10620	0.45	- 67.13	3.00	- 0.992
0.02	- 5124	0.50	- 55.28	3.20	- 0.876
0.03	- 3291	0.55	- 46.14	3.40	- 0.784
0.04	- 2374	0.60	- 38.87	3.60	- 0.710
0.05	- 1824	0.70	- 28.14	3.80	- 0.650
0.06	- 1457	0.80	- 20.76	4.00	- 0.597
0.07	- 1198	0.90	- 15.57	4.20	- 0.554
0.08	- 1004	1.00	- 11.88	4.40	- 0.517
0.09	- 857.7	1.10	- 9.256	4.60	- 0.485
0.10	- 741.0	1.20	- 7.417	4.80	- 0.457
0.12	- 567.4	1.30	- 6.09	4.90	- 0.446
0.14	- 449.8	1.40	- 5.10	5.00	- 0.433
0.16	- 366.4	1.60	- 3.75	5.20	- 0.411
0.18	- 305.6	1.80	- 2.89	5.40	- 0.393
0.20	- 259.2	2.00	- 2.30	5.60	- 0.376
0.25	- 182.3	2.20	- 1.87	5.80	- 0.361
0.30	- 134.2	2.40	- 1.56	6.00	- 0.348
0.35	- 104.8	2.60	- 1.32		

der optischen Niveaus (von  $\varrho = 2.5$  bis  $\varrho = 7$ ). Anfangs versuchten wir in diesem Gebiet einen Anschluss herzustellen, indem wir ein Feld mit Potential:

$$\mathcal{V}(\varrho) = -\frac{2}{\varrho} - \frac{\alpha_0}{\varrho^4}$$

ansetzten. Der Term  $\frac{\alpha_0}{\varrho^4}$  entspricht der Polarisation des Atomrumpfes durch das Leuchtelektron;  $\alpha_0$  ist die Polarisationskonstante. BORN und HEISENBERG<sup>1)</sup> berechneten  $a = \alpha_0 r_B^3$  für Cäsium auf:  $2.79 \times 10^{-24}$ , oder in dimensionslosen Einheiten:  $\alpha_0 = 18.9$ . Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Annahme nur für  $\varrho > 6$  beizubehalten war. In dem Gebiet:  $\varrho = 2.5$  bis  $\varrho = 6$  versuchten wir beide Teile der Kurve so aneinander zu schliessen, dass die Phasenintegrale der 6S- und 6P-Niveaus stimmten (vgl. Tabelle 5. 1).

Da es schwierig ist den Fehler dieser Methode einigermaßen zu übersehen, haben wir versucht von dem so konstruierten Feld einen Eigenwert genau zu bestimmen. Wir bestimmten dazu mittels numerischer Integration (vgl. folgenden Paragraphen) eine Eigenfunktion der Gleichung (25. 1) von der Annahme ausgehend, dass der Termwert: 0.2862 des  $6S_{1/2}$ -Niveaus der richtige Eigenwert ist. Bei dieser Bestimmung erhielten wir zwei Funktionen. Die erste Funktion wurde von  $\varrho = 0$  aus berechnet. Es zeigte sich aber dass diese Funktion der Randbedingung bei  $\varrho = \infty$  nicht erfüllte. Die zweite Funktion wurde von  $\varrho = 30$  aus bestimmt und genügte nur der Randbedingung bei  $\varrho = \infty$ . Sie wurde berechnet bis zu ihrem grössten Nullpunkt. Wir können den genauen Eigenwert folgendermaßen bestimmen:

Wir suchen den Eigenwert  $\varepsilon$  und die Eigenfunktion  $\varphi(\varrho, \varepsilon)$  der Gleichung:

$$\ddot{\varphi}(\varrho, \varepsilon) - \{\varepsilon + \mathcal{V}(\varrho)\} \varphi(\varrho, \varepsilon) = 0 \quad (3)$$

Es sei  $\varepsilon_0$  ein Eigenwert der voraussichtlich nahe am richtigen Eigenwert  $\varepsilon$  liegt. Also:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \delta.$$

Die Lösung der Gleichung (3) mit dem falschen  $\varepsilon_0$ -Wert, die der Randbedingung bei  $\varrho = 0$  (bzw. bei  $\varrho = \infty$ ) genügt, aber nicht bei  $\varrho = \infty$  (bzw.  $\varrho = 0$ ) sei:  $\varphi_0(\varrho, \varepsilon_0)$  (bzw.  $\varphi_\infty(\varrho, \varepsilon_0)$ ). Es gilt:

$$\ddot{\varphi}(\varrho, \varepsilon) - \{\varepsilon_0 + \delta + \mathcal{V}(\varrho)\} \varphi(\varrho, \varepsilon) = 0 \quad (4)$$

$$\ddot{\varphi}_0(\varrho, \varepsilon_0) - \{\varepsilon_0 + \mathcal{V}(\varrho)\} \varphi_0(\varrho, \varepsilon) = 0 \quad (5)$$

<sup>1)</sup> BORN und W. HEISENBERG, Z. Phys. 23, 388, 1924.

Wir multiplizieren (4) mit  $\varphi_0(\varrho, \varepsilon_0)$  und (5) mit  $\varphi(\varrho, \varepsilon)$ , subtrahieren, integrieren über  $\varrho$  und erhalten:

$$\int_0^{\varrho} \ddot{\varphi}(\varrho', \varepsilon) \varphi_0(\varrho', \varepsilon_0) d\varrho' - \int_0^{\varrho} \ddot{\varphi}_0(\varrho', \varepsilon_0) \varphi(\varrho', \varepsilon) d\varrho' = \delta \int_0^{\varrho} \varphi(\varrho', \varepsilon) \varphi_0(\varrho', \varepsilon_0) d\varrho'$$

Nach partieller Integration und Division durch  $\varphi(\varrho, \varepsilon) \varphi_0(\varrho, \varepsilon_0)$  kommt ( $\varphi(\varrho, \varepsilon) \neq 0, \varphi_0(\varrho, \varepsilon_0) \neq 0$ ):

$$\frac{\dot{\varphi}(\varrho, \varepsilon)}{\varphi(\varrho, \varepsilon)} - \frac{\dot{\varphi}_0(\varrho, \varepsilon_0)}{\varphi_0(\varrho, \varepsilon_0)} = \frac{\delta}{\varphi(\varrho, \varepsilon) \varphi_0(\varrho, \varepsilon_0)} \int_0^{\varrho} \varphi(\varrho', \varepsilon) \varphi_0(\varrho', \varepsilon_0) d\varrho' \quad (6)$$

Bei Vernachlässigung aller Grössen der Ordnung  $\delta^2$ :

$$\frac{\dot{\varphi}(\varrho, \varepsilon)}{\varphi(\varrho, \varepsilon)} - \frac{\dot{\varphi}_0(\varrho, \varepsilon_0)}{\varphi_0(\varrho, \varepsilon_0)} = \frac{\delta}{\varphi_0^2(\varrho, \varepsilon_0)} \int_0^{\varrho} \varphi_0^2(\varrho', \varepsilon_0) d\varrho' \quad (7)$$

In ähnlicher Weise:

$$\frac{\dot{\varphi}(\varrho, \varepsilon)}{\varphi(\varrho, \varepsilon)} - \frac{\dot{\varphi}_\infty(\varrho, \varepsilon_0)}{\varphi_\infty(\varrho, \varepsilon_0)} = \frac{\delta}{\varphi_\infty^2(\varrho, \varepsilon_0)} \int_\varrho^\infty \varphi_\infty^2(\varrho', \varepsilon_0) d\varrho'. \quad (8)$$

Wir bestimmen  $\delta$  durch Subtraktion der Gleichungen (7) und (8):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\dot{\varphi}_\infty(\varrho, \varepsilon_0)}{\varphi_\infty(\varrho, \varepsilon_0)} - \frac{\dot{\varphi}_0(\varrho, \varepsilon_0)}{\varphi_0(\varrho, \varepsilon_0)} = \\ = \delta \left\{ \frac{1}{\varphi_0^2(\varrho, \varepsilon_0)} \int_0^{\varrho} \varphi_0^2(\varrho', \varepsilon_0) d\varrho' + \frac{1}{\varphi_\infty^2(\varrho, \varepsilon_0)} \int_\varrho^\infty \varphi_\infty^2(\varrho', \varepsilon_0) d\varrho' \right\} \end{aligned} \right\} (9)$$

Für  $\varepsilon_0 = 0.2862$  berechneten wir nach dieser Methode  $\delta$ , indem wir  $\dot{\varphi}_\infty(\varrho, \varepsilon_0)$ ,  $\dot{\varphi}_0(\varrho, \varepsilon_0)$  und die zwei Teile der Normierungsintegrale grafisch bestimmten für  $\varrho = 4, 5$  und  $6$ . Wir erhielten folgende Werte:

$\varrho = 4$	$\delta = -0.0153$
$\varrho = 5$	$\delta = -0.0146$
$\varrho = 6$	$\delta = -0.0145$

Hieraus geht offenbar hervor, dass der genaue Eigenwert des Feldes, konstruiert durch halbzahlige Quantisierung des radialen Phasenintegrals, etwa 5 % höher liegt, als der Energiewert von dem wir bei der Konstruktion des Feldes Gebrauch gemacht hatten.

MCDUGALL<sup>1)</sup> berechnete mit der Methode des „selfconsistent field“ die Termwerte von  $Si^{+3}$ , und erhielt Werte für die *S*- und *P*-Terme, die von 3 bis 7 % zu klein waren in Vergleich mit den experimentellen Daten. Die halbzahlige Quantisierung des radialen Phasenintegrals ergibt also ein Ergebnis, dass nicht wesentlich schlechter ist, als das der theoretisch viel besser begründeten Methode des „selfconsistent field“. Die halbzahlige Quantisierung hat aber den Vorteil, dass sie viel schneller zum Ziel zu führt, besonders wenn es sich um Atome mit hoher Rangnummer handelt, weshalb wir hier diese Methode bevorzugten.

#### § 6. Numerische Bestimmung der radialen Wellenfunktionen.

Im Anschluss an die Bestimmung des Potentialfeldes mit der Methode der halbzahligen Quantisierung des radialen Phasenintegrals, lag es nahe die radialen Wellenfunktionen mit der von BRILLOUIN<sup>2)</sup>, WENTZEL<sup>3)</sup> und KRAMERS<sup>4)</sup> angegebenen Metho-

<sup>1)</sup> J. MCDUGALL, The calculation of the terms of the optical spectrum of an atom with one series electron. Proc. R. Soc. A **138**, 550, 1932.

MCDUGALL bemerkt in dieser Arbeit, dass die Wellenfunktion, die bei der Berechnung des „selfconsistent field“ gefunden wird, eine bessere Annäherung für die Wellenfunktion des Leuchtelektrons ist, als die Wellenfunktion, die mit dem experimentellen Termwert in einem Felde, dass ausgehend von diesen Termwerten berechnet ist, bestimmt wird. Diese Behauptung begründet er dadurch, dass er bemerkt, dass eine genaue Berechnung der Energie, nach der Slaterschen Methode, unter Berücksichtigung von Austausch-Effekte in beiden Fällen eine Korrektur von derselben Ordnung ergeben wird, und also der Termwert für die Energie niemals aufrecht erhalten werden kann. Aus unserer Berechnung geht jedoch hervor, dass die Absolutwerte der Eigenwerte des unter Benutzung der experimentellen Termwerte berechneten Feldes, unterhalb dieser Termwerte liegen. Die Korrektur wird hier also ebensogut den Fehler in dem Eigenwert herabsetzen, als bei der Berechnung mittels des „selfconsistent field“, und eine Aussage über die Genauigkeit der Annäherung der Wellenfunktion ist hierauf nicht zu gründen.

<sup>2)</sup> L. BRILLOUIN, C. R. Paris, Juli 1926.

<sup>3)</sup> G. WENTZEL, Z. Phys. **38**, 518, 1926.

<sup>4)</sup> H. A. KRAMERS, l.c. S. 27.

de<sup>1)</sup>, zu berechnen. ZWAAN<sup>2)</sup> hat diese Methode ausführlich beschrieben, und wir verweisen für die Herleitung und Diskussion der Formeln, auf seine Arbeit.

Die B.W.K.-Lösung der Gleichung:

$$\ddot{\varphi}_x(\varrho) - \left\{ \frac{v_x}{R} + \mathcal{V}(\varrho) + \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right\} \varphi_x(\varrho) = 0 \quad (10)$$

ist, wenn wir

$$y = -\frac{v_x}{R} - \mathcal{V}(\varrho) - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}$$

setzen:

$$\begin{aligned} \varphi_x &= \frac{1}{2} |y^{-1/2}| \exp. \left\{ - \int_{\varrho < \varrho_1}^{\varrho} \sqrt{-y} d\varrho \right\} \leftrightarrow |y^{-1/2}| \cos \left\{ \int_{\varrho_1}^{\varrho_1 < \varrho < \varrho_2} \sqrt{y} d\varrho - \frac{\pi}{4} \right\} \equiv \\ & \equiv |y^{-1/2}| \cos \left\{ \int_{\varrho_1 < \varrho < \varrho_2}^{\varrho_2} \sqrt{y} d\varrho + \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4} \right\} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2} |y^{-1/2}| \exp. \left\{ - \int_{\varrho_2}^{\varrho > \varrho_2} \sqrt{-y} d\varrho \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

Hier sind  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  bzw. der erste und zweite Nullpunkt der  $y$ -Funktion. In den zwei letzten Gliedern gilt das obere oder untere Zeichen, je nachdem die Funktionswerte in  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben. Für  $\frac{v_x}{R}$  wird der experimentelle Termwert gebraucht.

Wir ersetzen mit KRAMERS<sup>3)</sup> für  $\varrho < \varrho_1$  diese Lösung durch die Besselfunktion der  $(2l+1)$ -Ordnung:

$$\sqrt{\pi \varrho} J_{2l+1}(\sqrt{8Z\varrho})^4).$$

1) Weiter zitiert als die B. W. K.-Methode.

2) A. ZWAAN, l.c.

3) H. A. KRAMERS, l.c. S. 27.

4)  $Z$  ist die Kernladungszahl.

Weiter gebrauchten wir anstatt  $y$ , die Funktion:

$$y_1 = -\frac{v_z}{R} - \mathcal{V}(\varrho) - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{\varrho^2}$$

der wir auch in dem radialen Phasenintegral (1) begegnet sind.

Die grösste Schwierigkeit dieser Annäherung liegt in dem Anschluss der zwei letzten Gliedern von (11). Zwischen den Gebieten, wo der Kosinus-Ausdruck noch richtig ist und wo der Exponentialverlauf anfängt, ist eine ziemlich grosse Lücke. Hier erreicht der Absolutwert von  $\varphi_z$  eben sein Maximum. Von den unterschiedenen Möglichkeiten<sup>1)</sup>, diese Lücke auszufüllen, haben wir folgende gewählt:

Für  $\varrho > 6$  ist  $\mathcal{V}(\varrho) = -\frac{2}{\varrho} - \frac{18.9}{\varrho^4}$  (vgl. S. 31) und (10) hat die Form:

$$\ddot{\varphi}_z(\varrho) - \left\{ \frac{v_z}{R} + \frac{2}{\varrho} + \frac{l(l+1)}{\varrho^2} + \frac{18.9}{\varrho^4} \right\} \varphi_z(\varrho) = 0 \quad (12)$$

Ist  $\varrho > 10$  so ist  $\frac{18.9}{\varrho^4}$  gegen die anderen Termen zu vernachlässigen, und (12) geht durch die Substitution:

$$z = 2 \sqrt{\frac{v_z}{R}} \varrho$$

über in eine Differential-Gleichung, die WHITTAKER ausführlich untersucht hat<sup>2)</sup>. Setzen wir noch:

$$k = \sqrt{\frac{R}{v_z}}, \quad m^2 = l(l+1) + \frac{1}{4}$$

so ist die Partikularlösung dieser Gleichung, die null ist bei  $\varrho = \infty$

<sup>1)</sup> Vgl.: A. ZWAAN, l.c. S. 38—54.

<sup>2)</sup> E. T. WHITTAKER and G. N. WATSON, Modern Analysis, S. 337, 4th ed.

die Whittakersche Funktion:  $W_{k,m}(z)$ , die für grosse Werte von  $z$  durch folgende asymptotische Reihe dargestellt wird:

$$W_{k,m}(z) \sim e^{-\frac{1}{2}z} z^k \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\{m^2 - (k - \frac{1}{2})^2\} \{m^2 - (k - \frac{3}{2})^2\} \dots \{m^2 - (k - n + \frac{1}{2})^2\}}{n! z^n} \right] \quad (13)$$

Erreichte nun der Absolutwert von  $\varphi_x$  sein Maximum für  $\varrho \geq 10$  so berechneten wir  $\varphi_x$  mit (13) für  $\varrho > \varrho_{max}$ . Der Anschluss zwischen dem Kosinusausdruck und  $W_{k,m}$  wurde hergestellt, indem  $W_{k,m}$  jeweils mit einem solchen Faktor multipliziert wurde, dass die Kurven sich grafisch so gut wie möglich aneinander schmiegen<sup>1)</sup>. Erreichte aber der Absolutwert von  $\varphi_x$  sein Maximum für  $\varrho < 10$ , so berechneten wir für  $\varrho$  ungefähr gleich 30 oder 40 fünf Werte von  $\varphi_x$  sehr genau mit  $W_{k,m}$ , und bestimmten  $\varphi_x$  von da aus bis zum Maximum durch numerische Integration (vgl. unten), und schlossen diese Funktion wieder grafisch an den Kosinus-Ausdruck an<sup>2)</sup>.

Um die Genauigkeit der B.W.K.-Lösung und der Methode der halbzahligen Quantisierung des radialen Phasenintegrals (vgl. § 5) zu prüfen, bestimmten wir die ganze Wellenfunktion  $\varphi_6$  des  $6S_{1/2}$ -Niveaus auch mittels numerischer Integration. Wir benutzten eine von STÖRMER<sup>3)</sup> gegebene Methode:

Die Funktion  $\varphi(\varrho)$  genügt die Differential-Gleichung:

$$\ddot{\varphi}(\varrho) + y \varphi(\varrho) = 0$$

Wir betrachten eine Reihe von  $\varrho$ -Werte:

$$\varrho_n = \varrho_0 + n \Delta \varrho$$

und führen folgende Bezeichnungen ein:

$$\begin{aligned} \varphi(n) &= \varphi(\varrho_n) & \ddot{\varphi}(n) &= (\Delta \varrho)^2 \ddot{\varphi}(\varrho_n) \\ \Delta \varphi(n) &= \varphi(n+1) - \varphi(n) & \Delta \ddot{\varphi}(n) &= \ddot{\varphi}(n+1) - \ddot{\varphi}(n) \\ \Delta^2 \varphi(n) &= \Delta \varphi(n+1) - \Delta \varphi(n) & \Delta^2 \ddot{\varphi}(n) &= \Delta \ddot{\varphi}(n+1) - \Delta \ddot{\varphi}(n) \end{aligned}$$

u. s. w.

<sup>1)</sup> Die von ZWAAN (l.c.) gegebene Methode zur Berechnung des Anschlussfaktors von  $W_{k,m}$  ist nicht benutzt worden.

<sup>2)</sup> Eine Ausnahme bilden die Funktionen  $\varphi_5$  und  $\overline{\varphi}_5$ . Hier wurde die Exponentialfunktion aus (11) grafisch mit dem Kosinus-Ausdruck verbunden.

<sup>3)</sup> CARL STÖRMER, Méthode d'intégration numérique des équations différentielles ordinaires. C. R. du Congrès International des Mathématiciens. Strasbourg, 1920.

Wir bekommen so folgende Tabelle 6. 1:

$\varrho$	$\varphi$	$\Delta\varphi$	$\Delta^2\varphi$	$\ddot{\varphi}$	$\Delta\ddot{\varphi}$	$\Delta^2\ddot{\varphi}$	$\Delta^3\ddot{\varphi}$	$\Delta^4\ddot{\varphi}$
$\varrho_{n-3}$	$\varphi(n-3)$		$\Delta^2\varphi(n-4)$	$\ddot{\varphi}(n-3)$		$\Delta^2\ddot{\varphi}(n-4)$		$\Delta^4\ddot{\varphi}(n-5)$
		$\Delta\varphi(n-3)$			$\Delta\ddot{\varphi}(n-3)$		$\Delta^3\ddot{\varphi}(n-4)$	
$\varrho_{n-2}$	$\varphi(n-2)$		$\Delta^2\varphi(n-3)$	$\ddot{\varphi}(n-2)$		$\Delta^2\ddot{\varphi}(n-3)$		
		$\Delta\varphi(n-2)$			$\Delta\ddot{\varphi}(n-2)$			
$\varrho_{n-1}$	$\varphi(n-1)$		$\Delta^2\varphi(n-2)$	$\ddot{\varphi}(n-1)$				
		$\Delta\varphi(n-1)$						
$\varrho_n$	$\varphi(n)$							

Entwickeln wir  $\ddot{\varphi}(n)$ ,  $\Delta\ddot{\varphi}(n-1)$ ,  $\Delta^2\ddot{\varphi}(n-2)$ ,  $\Delta^3\ddot{\varphi}(n-3)$  und  $\Delta^4\ddot{\varphi}(n-4)$  in eine Taylorsche Reihe, so können wir folgende Formel herleiten:

$$\Delta^2\varphi(n-1) = \left. \begin{aligned} &\ddot{\varphi}(n) + \frac{1}{1^2} \{ \Delta^2\ddot{\varphi}(n-2) + \Delta^3\ddot{\varphi}(n-3) + \Delta^4\ddot{\varphi}(n-4) - \frac{1}{2} \Delta^4\ddot{\varphi}(n-4) \} + \dots \end{aligned} \right\} (14)$$

Man findet leicht, dass, wenn  $\Delta\varrho$  klein ist von der ersten Ordnung, diese Formel genau ist bis auf Grössen der siebenten Ordnung.

Sind nun die in der Tabelle hingeschriebenen Grössen bekannt, so können wir, nach einsetzen von  $\varphi(n)$ ,  $\ddot{\varphi}(n)$  aus der Differentialgleichung berechnen. Durch Subtraktion in Tabelle (6. 1) finden wir  $\Delta\ddot{\varphi}(n-1)$  usw. Berechnen wir nun  $\Delta^2\varphi(n-1)$  aus (14), so finden wir durch Addition von  $\Delta^2\varphi(n-1)$  zu  $\Delta\varphi(n-1)$  auch  $\Delta\varphi(n)$  und daraus eine Annäherung für  $\varphi(n+1)$ ; und die Rechnung ist um einen Schritt weiter gerückt.

Das Integrationsintervall kann nach Bedürfnis verdoppelt, oder durch Interpolation halbiert werden.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass, wenn  $\Delta\varrho$  klein ist,  $\Delta^4\ddot{\varphi}$  verschwindet, wenn  $\ddot{\varphi}(\varrho)$  und also auch  $\varphi(\varrho)$  und  $\mathcal{V}(\varrho)$  nicht in

ungefähr fünf Dezimalstellen bekannt sind <sup>1)</sup>. Nun ist  $\mathcal{V}(\varrho)$  sicher nicht in fünf Ziffern bekannt, und also auch  $\varphi(\varrho)$  nicht. Wir ergänzten  $\mathcal{V}(\varrho)$  bis auf fünf Ziffern, in der Weise dass eine glatte Funktion erhalten wurde.

Damit wir die Rechnung für  $\varphi_6$  anfangen könnten, mussten fünf Werte von  $\varphi_6(\varrho)$  bekannt sein. Wir fingen die Integration an bei  $\varrho=0$ , und entwickelten  $\varphi_6(\varrho)$  in einer Umgebung von  $\varrho=0$  in eine Reihe. In diesem Gebiet ist  $\mathcal{V}(\varrho) = \frac{-110}{\varrho} + 375.9$  (vgl. S. 28).

Für  $\frac{\nu_6}{R}$  nahmen wir den experimentellen Termwert: 0.2862 (vgl. S. 32). Die Wellenfunktion  $\varphi_6(\varrho)$  genügt nun der Gleichung:

$$\ddot{\varphi}_6(\varrho) + \left( \frac{110}{\varrho} - 375.9 - 0.2862 \right) \varphi_6(\varrho) = 0 \quad (15)$$

Setzen wir:

$$\varphi_6 = \varrho + a_2 \varrho^2 + a_3 \varrho^3 + \dots a_n \varrho^n \dots$$

so finden wir durch einsetzen in (15):

$$n(n+1)a_{n+1} = 376,18 a_{n-1} - 110 a_n. \quad \dots \quad (16)$$

Aus (16) sind die  $a_n$  zu berechnen. Wir berechneten  $\varphi_6$  für  $\varphi = 0.002, 0.004, 0.006$  und  $0.008$  in fünf Ziffern und konnten die Terme von  $a_7$  an vernachlässigen.

Diese numerische Integration von  $\varrho=0$  aus wurde fortgesetzt bis sich herausstellte, dass diese Partikularlösung von (15) nicht null wurde bei  $\varrho = \infty$  (vgl. Fig. 2). Die erhaltene Funktion wurde so normiert, dass sie für sehr kleine  $\varrho$ -Werte mit der Bessel-Funktion des B.W.K.-Verfahrens zusammenfiel.

Eine zweite numerische Integration von  $\varrho=30$  aus anfangend (die Anfangswerte wurden mit  $W_{k,m}$  berechnet), wurde durchgeführt bis zu  $\varrho=4$ , und mit einem solchen Faktor multipliziert, dass sie für  $\varrho=5$  mit der ersten Partikularlösung zusammenfiel (vgl. Fig. 2).

<sup>1)</sup> HARTREE hat in "A Practical Method for the Numerical Solution of Differential Equations" (Proc. Manch. Litt. and Phil. Soc. 77, 91) eine Methode für numerische Integration gegeben, die eine Rechnung mit drei oder vier Ziffern gestattet. Seine Methode fordert aber bei jedem Schritt der Integration sowohl eine vorläufige Schätzung wie eine definitive Rechnung; wir haben die Störmersche Methode bevorzugt.

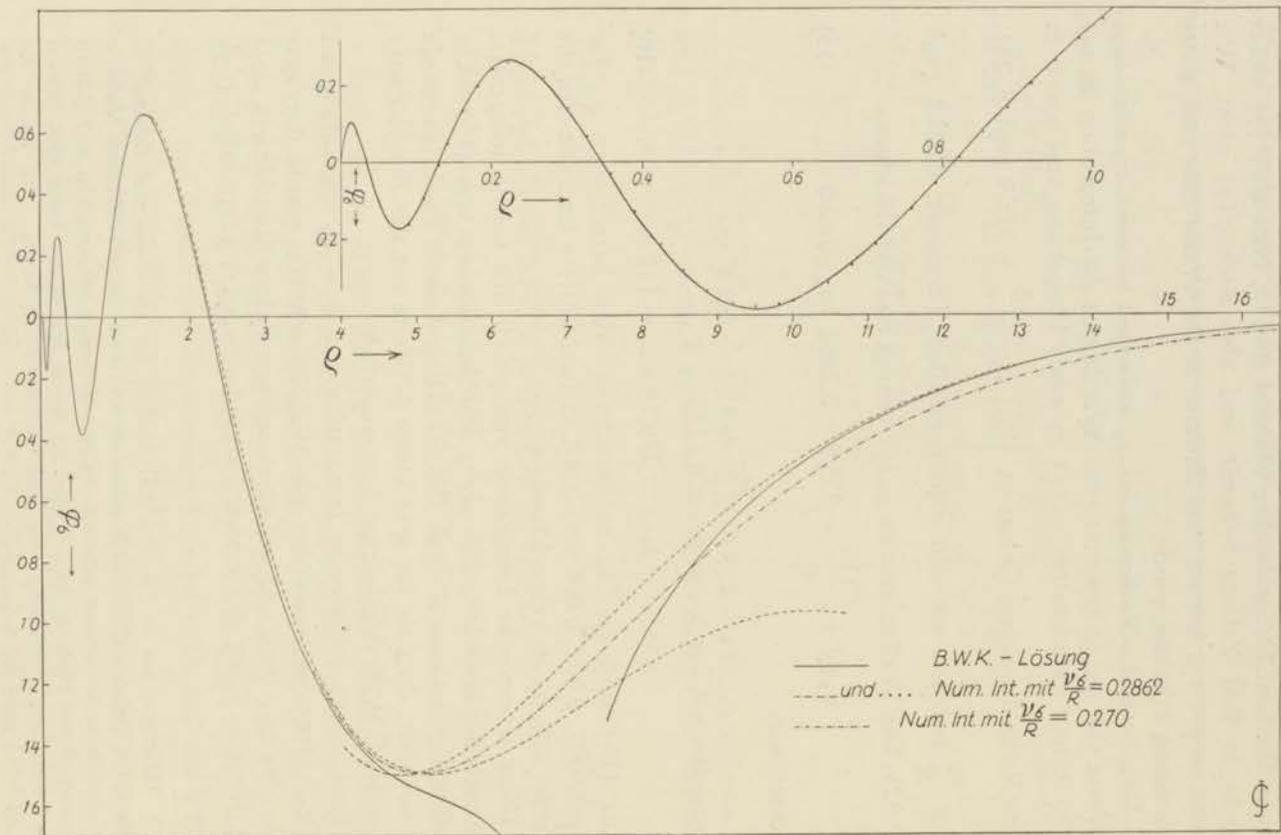


Fig. 2. Die radiale Wellenfunktion  $\varphi_6$ .

In Figur 2 ist ausser der zwei so erhaltenen Funktionen, gleichfalls die B.W.K.-Lösung angegeben. Wie aus dieser Figur hervorgeht, ist die B.W.K.-Lösung bis ungefähr  $\varrho = 4$  als eine ziemlich gute Annäherung zu betrachten, obgleich sie systematisch gegen die Lösung mittels numerischer Integration verschoben ist.

Nachher wurde, nachdem mit der eben gefundenen Lösung der Fehler in der Energie abgeschätzt war (vgl. § 5), nochmals mit  $\frac{\nu_6}{R} = 0.270$  eine numerische Integration von  $\varrho = 30$  aus durchgeführt. Der Anschliessungsfaktor wurde so gewählt, dass die Funktion wieder für  $\varrho = 5$  mit den früheren Lösungen zusammenfiel. Es stellte sich heraus, dass in dieser Weise ein sehr befriedigender Anschluss an die B.W.K.-Lösung erhalten wurde (vgl. Fig. 2). Der Anschluss an die numerische Integration von  $\varrho = 0$  aus ist erwartungsgemäss weniger genau.

Für die weiteren Rechnungen gebrauchten wir, um eine einheitliche Berechnung aller gebrauchten Wellenfunktionen zu erhalten, für  $\varphi_6$  von  $\varrho = 0$  bis  $\varrho = 4$ , die B.W.K.-Lösung und von  $\varrho = 4$  bis  $\varrho = 30$  die numerische Integration mit dem dem Felde angepassten Eigenwerte  $\frac{\nu_6}{R} = 0.270$ .

Für die radiale Wellenfunktion  $\bar{\varphi}_6$  des  $6P$ -Niveaus wurde eine numerische Integration von  $\varrho = 40$  aus durchgeführt mit dem experimentellen Termwert:  $\frac{\bar{\nu}_6}{R} = 0.1810$  und mit einem um 5% erniedrigten Termwert:  $\frac{\bar{\nu}_6}{R} = 0.165$ . Weder die erste, noch diese letzte Funktion liessen sich befriedigend an die B.W.K.-Lösung anschliessen. Es zeigte sich aber, dass eine dritte numerische Integration mit  $\frac{\bar{\nu}_6}{R} = 0.172$  einen besseren Anschluss gab; die so erhaltene Funktion wurde bei den weiteren Berechnungen beibehalten.

Auch für  $\varphi_7$ , die Wellenfunktion des  $7S$ -Niveaus wurde eine numerische Integration von  $\varrho = 30$  bis  $\varrho = 10$  durchgeführt; wir verzichteten auf eine Korrektur des Termwertes. In Figur 3 und 4 sind die erhaltenen Wellenfunktionen gezeichnet. In Tabelle 6.2 und 6.3 sind die gefundenen Funktionswerte vereinigt.

TABELLE 6.2. RADIALE WELLENFUNKTIONEN DER  $nS$ -ZUSTÄNDE.

$\rho$	$\varphi_8$	$\varphi_7$	$\varphi_6$	$\varphi_5$
0	0	0	0	0
0.002	0.0331			
0.004	0.0591			
0.006	0.0786			
0.008	0.0923			
0.010	0.100			
0.012	0.105			
0.016	0.102			
0.02	0.0894			$= \varphi_8$
0.025	0.0621			
0.03	0.0284			
0.035	-0.0072			
0.04	-0.0424			
0.05	-0.104	$= \varphi_8$	$= \varphi_8$	
0.06	-0.148			
0.07	-0.171			
0.08	-0.173			-0.169
0.09	-0.159			
0.10	-0.131			+0.117
0.11	-0.0929			
0.12	-0.0488			
0.13	-0.002			
0.15	+0.0904			+0.107
0.175	0.181			
0.20	0.242			0.246
0.225	0.265			

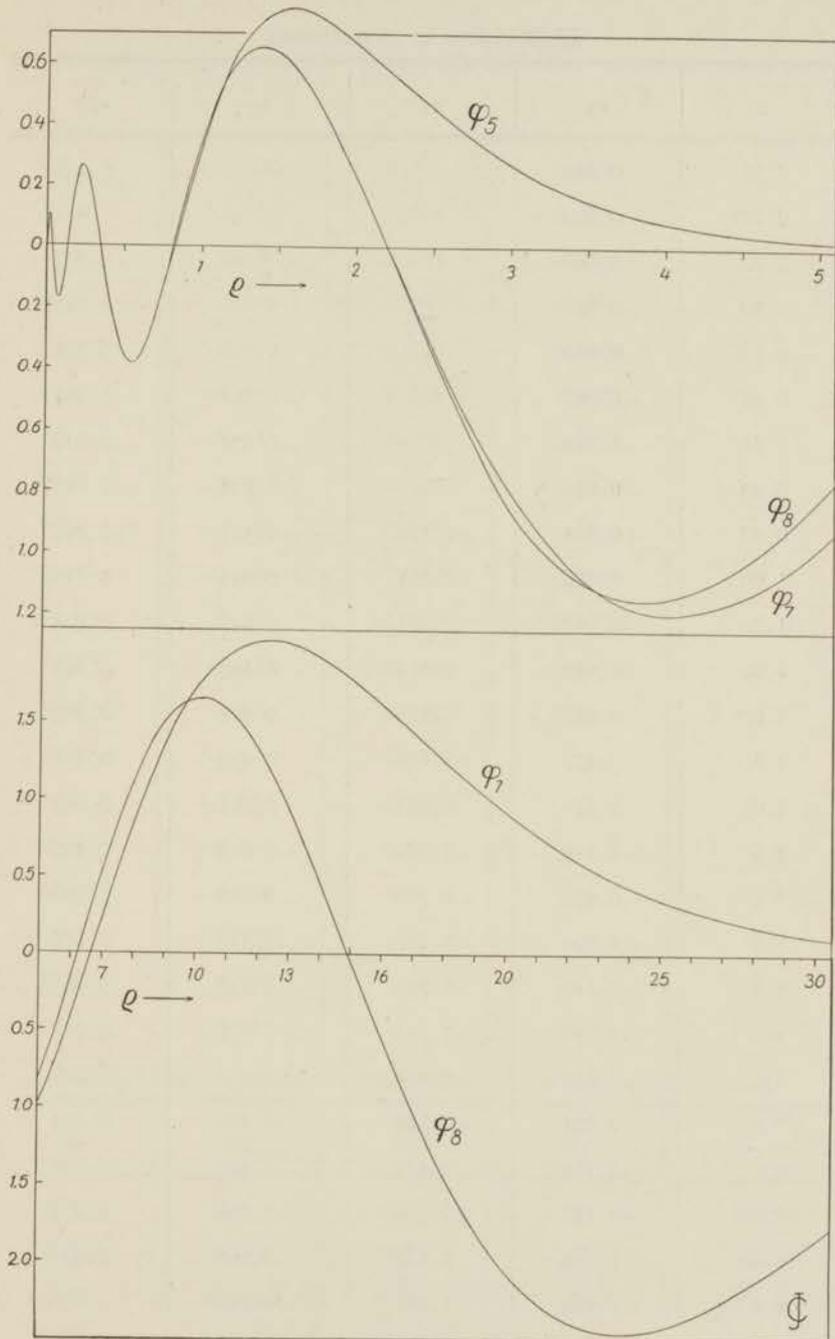


Fig. 3. Die radialen Wellenfunktionen  $\varphi_5$ ,  $\varphi_7$  und  $\varphi_8$ .

TABELLE 6.2. (Fortsetzung)

$\varrho$	$\varphi_8$	$\varphi_7$	$\varphi_6$	$\varphi_5$
0.25	0.245			0.236
0.275	0.200			
0.30	0.137		$\varphi_8$	0.122
0.40	-0.167	$\varphi_8$		-0.182
0.50	-0.359			-0.365
0.60	-0.362		-0.364	-0.363
0.70	-0.228		-0.231	-0.232
0.80	-0.031		-0.034	-0.041
0.90	+0.174	0.174	+0.171	+0.161
1.00	0.352	0.351	0.353	0.349
1.20	0.592	0.591	0.592	0.614
1.40	0.655	0.654	0.660	0.745
1.60	0.587	0.585	0.594	0.783
1.80	0.427	0.428	0.450	0.741
2.0	0.221	0.223	0.251	0.665
2.5	-0.346	-0.333	-0.295	0.455
3.0	-0.853	-0.796	-0.769	0.270
3.5	-1.099	-1.101	-1.116	0.150
4.0	-1.145	-1.195	-1.331	0.082
4.5	-1.040	-1.141	-1.445	0.047
5.0	-0.818	-0.974	-1.493	0.026
5.5	-0.521	-0.729	-1.469	0.015
6.0	-0.178	-0.432	-1.402	0.0070
7.0	+0.523	+0.216	-1.200	0.0021
8.0	1.110	0.823	-0.968	0.0004
9.0	1.495	1.345	-0.747	

TABELLE 6. 2. (Fortsetzung)

$\varrho$	$\varphi_8$	$\varphi_7$	$\varphi_6$	$\varphi_5$
10.0	1.645	1.720	-0.559	
11.0	1.580	1.918	-0.407	
12.0	1.327	2.020	-0.291	
13.0	0.941	2.010	-0.205	
14.0	0.472	1.923	-0.142	
16.0	-0.543	1.618	-0.0661	
18.0	-1.44	1.257	-0.0297	
20.0	-2.055	0.923	-0.0130	
22.0	-2.385	0.645	-0.0056	
24.0	-2.46	0.437	-0.0024	
26.0	-2.36	0.289	-0.00098	
28.0	-2.135	0.186	-0.00040	
30.0	-1.85	0.118	-0.00016	
33.0	-1.41	0.058		
36.0	-1.01	0.025		
40.0	-0.602	0.009		
45.0	-0.298			
50.0	-0.133			
55.0	-0.058			
60.0	-0.021			

TABELLE 6. 3. RADIALE WELLENFUNKTIONEN DER  $nP$ -ZUSTÄNDE.

$\varrho$	$\bar{\varphi}_8$	$\bar{\varphi}_7$	$\bar{\varphi}_6$	$\bar{\varphi}_5$
0	0	0	0	0
0.005	0.007	$\ \bar{\varphi}_8$	$\ \bar{\varphi}_8$	$\ \bar{\varphi}_8$
0.01	0.0264	$\ \bar{\varphi}_8$	$\ \bar{\varphi}_8$	$\ \bar{\varphi}_8$

TABELLE 6.3. (Fortsetzung).

$e$	$\bar{\varphi}_8$	$\bar{\varphi}_7$	$\bar{\varphi}_6$	$\bar{\varphi}_5$
0.02	0.0766			
0.03	0.124			
0.04	0.162			
0.05	0.181			
0.06	0.178			
0.07	0.161			
0.08	0.133			$=\bar{\varphi}_8$
0.09	0.096			
0.10	0.054			
0.12	-0.038			
0.14	-0.123			
0.16	-0.192		$=\bar{\varphi}_8$	
0.18	-0.239			
0.20	-0.265	$=\bar{\varphi}_8$		-0.264
0.25	-0.235			-0.224
0.30	-0.118			-0.100
0.35	0.033			+0.053
0.40	0.178			0.166
0.45	0.294			0.305
0.50	0.370			0.373
0.60	0.393			0.388
0.70	0.288			0.277
0.80	0.109		0.109	0.104
0.90	-0.074		-0.075	-0.087
1.00	-0.256		-0.257	-0.270
1.20	-0.548		-0.548	-0.566

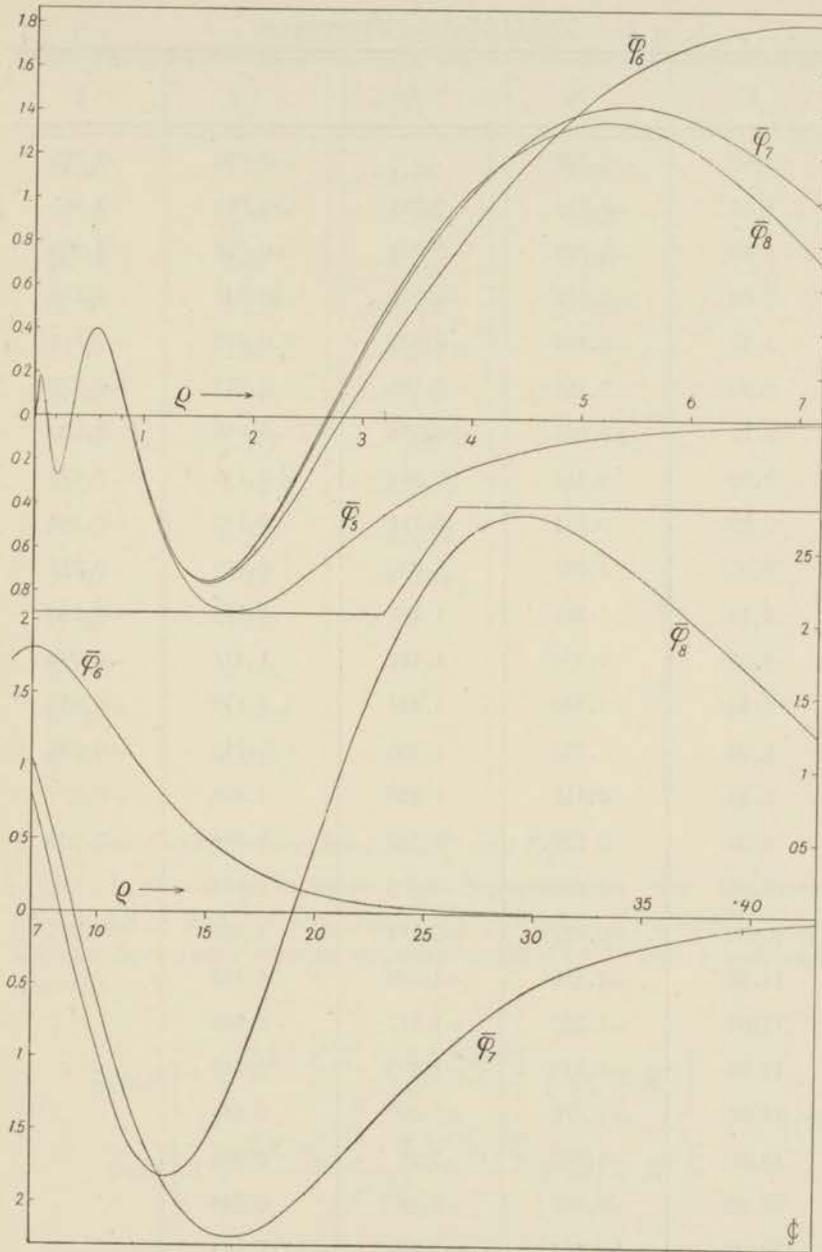


Fig. 4. Die radialen Wellenfunktionen  $\bar{\varphi}_5, \bar{\varphi}_6, \bar{\varphi}_7$  und  $\bar{\varphi}_8$ .



TABELLE 6.3. (Fortsetzung).

$e$	$\bar{\varphi}_8$	$\bar{\varphi}_7$	$\bar{\varphi}_6$	$\bar{\varphi}_5$
1.40	-0.707		-0.710	-0.755
1.60	-0.751	-0.751	-0.762	-0.861
1.80	-0.703	-0.707	-0.728	-0.890
2.00	-0.592	-0.599	-0.631	-0.878
2.25	-0.410	-0.420	-0.477	-0.815
2.50	-0.161	-0.185	-0.272	-0.720
2.75	+0.081	+0.054	-0.048	-0.620
3.00	0.316	0.294	+0.135	-0.520
3.50	0.741	0.715	0.510	-0.346
4.00	1.057	1.032	0.872	-0.222
4.50	1.261	1.271	1.178	-0.144
5.00	1.356	1.401	1.421	-0.094
5.50	1.340	1.427	1.598	-0.059
6.00	1.233	1.366	1.715	-0.038
7.00	0.815	1.050	1.808	-0.015
8.00	0.225	0.560	1.745	-0.006
9.00	-0.400	-0.005	1.601	
10.00	-0.922	-0.574	1.408	-0.001
11.00	-1.416	-1.080	1.198	
12.00	-1.705	-1.517	0.995	
13.00	-1.824	-1.835	0.810	
14.00	-1.776	-2.07	0.648	
16.00	-1.285	-2.24	0.398	
18.00	-0.461	-2.15	0.234	
20.00	+0.464	-1.89	0.133	
22.00	1.32	-1.565	0.074	

TABELLE 6.3. (Fortsetzung).

$\varrho$	$\bar{\varphi}_8$	$\bar{\varphi}_7$	$\bar{\varphi}_6$	$\bar{\varphi}_5$
24.00	2.01	-1.24	0.040	
26.00	2.46	-0.954	0.021	
28.00	2.69	-0.710	0.011	
30.00	2.735	-0.511	0.006	
32.00	2.61	-0.375		
34.00	2.415	-0.270		
36.00	2.175	-0.185		
40.00	1.64	-0.0805		
45.00	0.978	-0.0282		
50.00	0.551	-0.0096		
55.00	0.292			
60.00	0.144			
65.00	0.0705			
70.00	0.033			

§ 7. Die Intensitätsverhältnisse  $D_6^6$  und  $D_6^7$ .

Die Intensitätsverhältnisse der Komponenten der Dubletts:  $6P_{3/2} - 6S_{1/2}$ ,  $6P_{1/2} - 6S_{1/2}$ , und  $7P_{3/2} - 6S_{1/2}$ ,  $7P_{1/2} - 6S_{1/2}$  des Cäsium-Spektrums werden gegeben durch (44.1) mit  $z=6$  und bzw.  $\lambda=6,7$ :

$$D_6^{\lambda} = \frac{2(\nu'_{\lambda 6})^4 \left[ 1 + \frac{2 \sum' \alpha_6^{\mu} R_{\mu}^{\lambda} + 2 \sum' \bar{\alpha}_6^{\mu} R_6^{\mu}}{c^2 R_6^{\lambda}} + L_6^{\lambda} + K^{\lambda} \right]}{(\nu_{\lambda 6})^4 \left[ 1 + \frac{2 \sum' \alpha_6^{\mu} R_{\mu}^{\lambda} + 2 \sum' \bar{A}_6^{\mu} R_6^{\mu}}{c^2 R_6^{\lambda}} + M_6^{\lambda} + K^{\lambda} \right]} \quad (17)$$

Zuerst ist zu betonen, dass die Summationen in dieser Formel auch über die Röntgen-Niveaus ( $\mu \leq 5$ ) erstreckt werden müssen:

es hat sich aber gezeigt dass nur  $\mu = 5$  einen erheblichen Beitrag liefert (vgl. Tabelle 7. 8 und 7. 9).

Mit den in dem vorigen Paragraphen gegebenen Wellenfunktionen berechneten wir zuerst die Grössen  $R_\mu^\lambda = \int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \varphi_\mu \varrho d\varrho^1$ ). Die

Bestimmung dieser und der übrigen Integralen geschah immer graphisch. Die Areale der Kurven wurden bestimmt durch Zählung der Anzahl Quadratmillimeter. Die Ränder der Kurven wurden dabei durch kleine lineare Strecken ersetzt, deren Länge jeweils von der Krümmung abhängig war. Diese Methode war bequemer als Bestimmung mit dem Planimeter, und mindestens gleich genau.

Wir fanden:

TABELLE 7. 1.  $R_\mu^\lambda$

$\lambda \backslash \mu$	5	6	7	8
5	—	-0.394	- 0.164	—
6	3.02	-91.35	- 9.31	— 3.52
7	—	178.0	-599.6	(- 95)
8	—	57.97	865.0	(-2270)

Mit grösserem Rechenaufwand war die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten  $\alpha_6^\mu$ ,  $\bar{\alpha}_\lambda^\mu$  und  $\bar{A}_\lambda^\mu$  verbunden. Diese Koeffizienten sind gegeben durch (26. 1):

$$\alpha_6^\mu = \frac{e^4 R}{4 \hbar^2 (r_6 - r_\mu)} \cdot \frac{\int_0^\infty \varphi_\mu \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\varphi_6}{\varrho} \right) \dot{\mathcal{V}} \varrho d\varrho + \int_0^\infty \left( \frac{r_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_\mu \varphi_6 d\varrho}{\int_0^\infty \varphi_\mu^2 d\varrho} \quad (18a)$$

1) In  $R_\mu^\lambda$  wird die Hauptquantenzahl für das P-Niveau immer oben für das S-Niveau unten geschrieben.

$$\bar{a}_\lambda^\mu = \frac{e^4 R}{4\hbar^2(\bar{v}_\lambda - \bar{v}_\mu)} \cdot \frac{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\mu \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\bar{v}_\lambda}{\varrho^2} \right) \dot{\mathcal{V}} \varrho^2 d\varrho + \int_0^\infty \left( \frac{\bar{v}_\lambda}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \bar{\varphi}_\mu \bar{\varphi}_\lambda d\varrho}{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\mu^2 d\varrho} \quad (18b)$$

$$\bar{A}_\lambda^\mu = \frac{e^4 R}{4\hbar^2(\bar{v}_\lambda - \bar{v}_\mu)} \cdot \frac{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\mu \frac{d}{d\varrho} (\bar{\varphi}_\lambda \varrho) \dot{\mathcal{V}} \frac{1}{\varrho} d\varrho + \int_0^\infty \left( \frac{\bar{v}_\lambda}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \bar{\varphi}_\mu \bar{\varphi}_\lambda d\varrho}{\int_0^\infty \bar{\varphi}_\mu^2 d\varrho} \quad (18c)$$

Für die Normierungsintegrale:  $\int_0^\infty \varphi_\mu^2 d\varrho$  und  $\int_0^\infty \bar{\varphi}_\mu^2 d\varrho$  erhielten wir folgende Werte:

TABELLE 7. 2.

$\mu$	5	6	7	8
$\int_0^\infty \varphi_\mu^2 d\varrho$	0.797	10.43	37.77	89.51
$\int_0^\infty \bar{\varphi}_\mu^2 d\varrho$	1.30	21.34	58.41	128.36

Die Integralen  $\int_0^\infty \left( \frac{\bar{v}_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_\mu \varphi_6 d\varrho$  aus (18a) und  $\int_0^\infty \left( \frac{\bar{v}_\lambda}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \bar{\varphi}_\mu \bar{\varphi}_\lambda d\varrho$  aus (18b) und (18c) unterscheiden sich nur wenig für  $\mu=5, 6, 7, 8$ . Dies geht aus folgendem hervor: Für  $\varrho$  sehr klein ist  $\left( \frac{\bar{v}_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2$  sehr gross <sup>1)</sup> und nimmt mit wachsendem  $\varrho$  sehr stark ab, während

<sup>1)</sup>  $\frac{\bar{v}_6}{R}$  und  $\frac{\bar{v}_\lambda}{R}$  sind in diesem Gebiet völlig gegen  $\mathcal{V}$  zu vernachlässigen.

für  $\varrho < 0.6$   $\varphi_6 = \varphi_7 = \varphi_8$  (vgl. Tabelle 6.2 und Fig. 3) und für  $\varrho < 0.8$   $\bar{\varphi}_6 = \bar{\varphi}_7 = \bar{\varphi}_8$  (vgl. Tabelle 6.3 und Fig. 4) <sup>1)</sup>. Für  $\varrho > 2$  sind die Integrandi schon völlig zu vernachlässigen, wie aus folgen-

den Werten für  $\int_0^{\infty} \left( \frac{v_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_7 \varphi_6 d\varrho$  deutlich zu erkennen ist:

$$\int_0^{0.0346} \left( \frac{v_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_7 \varphi_6 d\varrho = 30440$$

$$\int_{0.0346}^{0.130} \left( \frac{v_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_7 \varphi_6 d\varrho = 2094$$

$$\int_{0.130}^{0.345} \left( \frac{v_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_7 \varphi_6 d\varrho = 382$$

$$\int_{0.345}^{0.820} \left( \frac{v_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_7 \varphi_6 d\varrho = 81$$

$$\int_{0.820}^{2.20} \left( \frac{v_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_7 \varphi_6 d\varrho = 10 \quad 2)$$

Also ist:

$$\int_0^{\infty} \left( \frac{v_6}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \varphi_7 \varphi_6 d\varrho = 33007 \quad (19a)$$

und

$$\int_0^{\infty} \left( \frac{v_\lambda}{R} + \mathcal{V} \right)^2 \bar{\varphi}_\mu \bar{\varphi}_\lambda d\varrho = 8516 \quad (19b)$$

<sup>1)</sup> Für  $\varphi_5$  gilt  $\varphi_5 = \varphi_6$  für  $\varrho < 0.08$  und  $\bar{\varphi}_5 = \bar{\varphi}_6$  für  $\varrho < 0.2$ . Wir haben jedoch die Integrale mit  $\varphi_5$  und  $\bar{\varphi}_5$  nicht besonders bestimmt, da  $a_6^5$  usw. immer mit kleinen Koeffizienten multipliziert werden.

<sup>2)</sup>  $\varrho = 0.0346, 0.130, 0.345, 0.820, \text{ und } 2.20$  sind die Nullpunkte von  $\varphi_6$ .

Für die Integrale  $\int_0^{\infty} \varphi_{\mu} \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\varphi_6}{\varrho} \right) \dot{\vartheta} \varrho d\varrho$ ,  $\int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\bar{\varphi}_2}{\varrho^2} \right) \dot{\vartheta} \varrho^2 d\varrho$   
 und  $\int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \frac{d}{d\varrho} (\bar{\varphi}_2 \varrho) \dot{\vartheta} \frac{1}{\varrho} d\varrho$  war es notwendig  $\dot{\vartheta}(\varrho)$  zu bestimmen.

Nun ist für  $\varrho \leq 0.055$ ,  $\vartheta(\varrho) = -\frac{110}{\varrho} + C$  (vgl. (2)) und also:

$\dot{\vartheta}(\varrho) = \frac{110}{\varrho^2}$ . Bei der numerischen Integration von  $\varphi_6$  wurden die Werte von  $\vartheta(\varrho)$  mit kleinen Intervallen tabuliert. Hieraus berechneten wir  $\dot{\vartheta}(\varrho)$  nach der Formel: <sup>1)</sup>

$$\Delta \varrho \dot{\vartheta}(n) = \frac{\Delta \vartheta(n) + \Delta \vartheta(n-1)}{2} - \frac{\Delta^3 \vartheta(n-1) + \Delta^3 \vartheta(n-2)}{2} \cdot \frac{1}{8} + \dots$$

wenn wir wieder die Schreibweise von Seite 38 gebrauchen.

Wir fanden:

TABELLE 7. 3.  $\dot{\vartheta}(\varrho)$ : DIE ABGELEITETE DER POTENTIALFUNKTION.

$$\dot{\vartheta}(\varrho) = \frac{110}{\varrho^2} \text{ für } \varrho < 0.055$$

$\varrho$	$\dot{\vartheta}(\varrho)$	$\varrho$	$\dot{\vartheta}(\varrho)$
0	$\infty$	0.14	4900
0.05	44000	0.15	4125
0.06	30560	0.16	3520
0.07	22230	0.17	3027
0.08	16680	0.18	2638
0.09	13080	0.19	2306
0.10	10630	0.20	2025
0.11	8650	0.21	1800
0.12	7023	0.22	1600
0.13	5856	0.23	1425

<sup>1)</sup> Man kann diese Formel genau so herleiten wie (14).

TABELLE 7.3. (Fortsetzung).

$\varrho$	$\dot{\vartheta}(\varrho)$	$\varrho$	$\dot{\vartheta}(\varrho)$
0.24	1286	0.55	162
0.25	1162	0.60	130
0.27	963	0.65	107
0.29	806	0.70	87.1
0.31	685	0.75	73.0
0.33	590	0.80	62.1
0.35	509	0.85	52.5
0.40	369	0.90	43.8
0.45	272	1.00	31.2
0.50	206		

Die drei Integrale sind wieder praktisch unabhängig von  $\mu$  und  $\lambda$ , wegen der raschen Abnahme von  $\dot{\vartheta}(\varrho)$  mit wachsendem  $\varrho$ . Die graphische Bestimmung wurde durchgeführt, indem wir z.B. bei

$\int_0^{\infty} \varphi_{\mu} \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\varphi_6}{\varrho} \right) \dot{\vartheta} \varrho d\varrho$  in das Diagramm  $\frac{\varphi_6}{\varrho}$  als  $x$ -Koordinate und  $\varphi_{\mu} \dot{\vartheta} \varrho$  als  $y$ -Koordinate einführten. Unsere Ergebnisse für diese Integrale sind:

$$\int_0^{\infty} \varphi_{\mu} \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\varphi_6}{\varrho} \right) \dot{\vartheta} \varrho d\varrho = -19130 \text{ für } \mu = 5, 6, 7, 8. \quad (20a)$$

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \frac{d}{d\varrho} \left( \frac{\bar{\varphi}_{\lambda}}{\varrho^2} \right) \dot{\vartheta} \varrho^2 d\varrho = \\ & = \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \dot{\vartheta} \bar{\varphi}_{\lambda} d\varrho - 2 \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \bar{\varphi}_{\lambda} \dot{\vartheta} \frac{1}{\varrho} d\varrho = 3495 - 2 \times 3375 = -3255 \end{aligned} \right\} (20b)$$

für  $\mu = 5, 6, 7, 8$ ;  $\lambda = 6, 7$ .

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \frac{d}{d\varrho} (\bar{\varphi}_{\lambda} \varrho) \dot{\varphi} \frac{1}{\varrho} d\varrho = \\ & = \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \dot{\varphi} \dot{\bar{\varphi}}_{\lambda} d\varrho + \int_0^{\infty} \bar{\varphi}_{\mu} \bar{\varphi}_{\lambda} \dot{\varphi} \frac{1}{\varrho} d\varrho = 3495 + 3375 = 6870 \end{aligned} \right\} (20c)$$

In (20b) und (20c) gilt  $\mu = 5, 6, 7, 8$ ;  $\lambda = 6, 7$ .

Für  $\frac{r_{\mu}}{R}$  und  $\bar{\frac{r_{\mu}}{R}}$  wurden die spektroskopischen Werte genommen (vgl. Tabelle 5.1), ausser für  $\mu = 6$ ; für diesen  $\mu$ -Werte wurde  $\frac{r_6}{R} = 0.270$ ,  $\bar{\frac{r_6}{R}} = 0.172$  gesetzt, wie bei der Bestimmung der Wellenfunktionen  $\varphi_6$  und  $\bar{\varphi}_6$  gefunden wurde (vgl. S. 41). Einsetzen in (18) ergibt folgende Werte:

TABELLE 7.4.

$\mu$	5	7	8
$\frac{\alpha_6^{\mu}}{c^2}$	-0.1417	0.03191	0.01001

TABELLE 7.5.

$\mu$	5	6	7	8
$\frac{\bar{\alpha}_6^{\mu}}{c^2}$	-0.05911		0.01401	0.004508
$\frac{\bar{\alpha}_7^{\mu}}{c^2}$	-0.05405	-0.03835		0.01539

TABELLE 7.6.

$\mu$	5	6	7	8
$\frac{\bar{A}_6^{\mu}}{c^2}$	-0.1729		0.04098	0.01318
$\frac{\bar{A}_7^{\mu}}{c^2}$	-0.1581	-0.1122		0.0450



Aus (17) bleiben nun nur noch zur Bestimmung übrig:  $K^{\lambda}$ ,  $L_6^{\lambda}$  und  $M_6^{\lambda}$ . Es stellte sich heraus, dass diese Größen alle gegen 1 zu vernachlässigen waren. Wir setzten die Werte der bereits berechneten Integrale in (45.1) ein und machten für die Übrigen eine grobe Schätzung. Wir fanden so z.B. für  $K^6 \approx 13 \times 10^{-6}$ ,  $L_6^6 \approx 10 \times 10^{-6}$   $M_6^6 \approx 7 \times 10^{-6}$ .

Bevor wir alle gefundenen Werte in (17) einsetzen, geben wir noch die Werte der einzelnen Summanden aus (17), um eine Beurteilung der Beiträge der unterschiedenen Niveaus zu erleichtern:

TABELLE 7.7.

$\mu$	5	7	8	
$\frac{\Sigma' \alpha_6^{\mu} R_6^{\mu}}{c^2 R_6^6} =$	+0.000611	-0.06218	-0.00635	= 0.0679 (21a)
$\frac{\Sigma' \alpha_6^{\mu} R_6^7}{c^2 R_6^7} =$	-0.00249	+2.055	-0.930	= 1.12 (21b)

TABELLE 7.8.

$\mu$	5	6	7	8	
$\frac{\Sigma' \bar{\alpha}_6^{\mu} R_6^{\mu}}{c^2 R_6^6} =$	+0.001954		+0.001427	+0.000174	= 0.00355 (22a)
$\frac{\Sigma' \bar{\alpha}_7^{\mu} R_6^{\mu}}{c^2 R_6^7} =$	+0.01752	-0.3763		+0.00582	= -0.353 (22b)
$\frac{\Sigma' \bar{A}_6^{\mu} R_6^{\mu}}{c^2 R_6^6} =$	+0.005716		+0.004176	+0.000508	= 0.0104 (23a)
$\frac{\Sigma' \bar{A}_7^{\mu} R_6^{\mu}}{c^2 R_6^7} =$	+0.0513	-1.101		+0.0170	= -1.03 (23b)

In (22 b) und (23 b) ist deutlich die von FERMI<sup>1)</sup> hervor- gehobene Intensitätsstörung der höheren Serienglieder zu sehen in den verhältnismässig grossen Werten, die für die Störung des 7P- Zustandes durch den 6P-Zustand gefunden sind. Ein weiterer Ver- gleich mit den von FERMI gegebenen Formeln zeigt, dass er die Störung des 6S-Zustandes völlig ausser Betracht gelassen hat. *Wie aus Tabelle 7.7 hervor geht, liefert aber die Entwicklung dieses Niveaus einen erheblichen Beitrag, der für unsere Ergebnisse ent- scheidend ist.* Weiter bemerken wir noch dass die Reihenentwick- lung bis  $\mu = 8$  in (21 a), (22 a) und (23 a) genügend zu sein scheint für unsere Hauptaufgabe: die Berechnung von  $D_6^6$ . In (21 b) ist die Entwicklung bis  $\mu = 8$  aber kaum genügend und muss für ein end- gültiges Ergebnis mindestens bis zu  $\mu = 9$  erweitert werden. Wir haben aber auf die Berechnung der dafür notwendigen Wellen- funktionen und Integralen verzichtet.

Setzen wir alle Ergebnisse in (17) ein so kommt:

$$D_6^6 = \frac{2 (v'_{66})^4 (1 - 0.129)}{(v_{66})^4 (1 - 0.115)} = \left( \frac{v'_{66}}{v_{66}} \right)^4 \cdot 1.97 \quad (24)$$

$$D_6^7 = \frac{2 (v'_{76})^4 (1 + 1.54)}{(v_{76})^4 (1 + 0.18)} = \left( \frac{v'_{76}}{v_{76}} \right)^4 \cdot 4.30 \quad (25)$$

Hierin ist  $\frac{v'}{v}$  das Verhältnis der Frequenzen der Komponenten der betreffenden Dubletts. Gebrauchen wir für die Aufspaltung der Dubletts (vgl. auch § 8) die spektroskopischen Werte  $554 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $181 \text{ cm}^{-1}$ , und für die Termwerte der 6S-, 6P- und 7P- Zustände:

$$\frac{v_6}{R} = 0.270 \quad (\text{vgl. S. 41})$$

$$\frac{\bar{v}_6}{R} = 0.172 \quad (\text{vgl. S. 41})$$

$$\frac{\bar{v}_7}{R} = 0.08674 \quad (\text{vgl. S. 29})$$

1) E. FERMI, Z. Phys. 59, 680, 1930.

so ist:

$$\frac{\nu'_{66}}{\nu_{66}} = 1.053$$

$$\frac{\nu'_{76}}{\nu_{76}} = 1.009$$

und

$$D_6^6 = 2.42 \quad (26)$$

$$D_6^7 = 4.46 \quad (27)$$

Aus (24) geht hervor, dass bei dem Verhältnis der Quadrate der Matrixelemente der Polarisation (vgl. Einleitung) die Abweichung von dem Verhältnis 1 : 2, das durch die idealen Intensitätsregeln für enge Multipletts gegeben wird, am kleinsten ist.

Vergleichen wir unsere Ergebnisse (26) und (27) noch mit den experimentellen Werten:

$D_6^6$  wurde von MINKOWSKI und MÜHLENBRUCH <sup>1)</sup> gemessen. Sie fanden für das Verhältnis der Absolutstärken der betreffenden Linien:  $2.1 \pm 0.2$ . Multiplizieren wir dieses Verhältnis mit dem spektroskopischen Wert für  $\frac{\nu'_{66}}{\nu_{66}} = 1.0496$ , so kommt für  $D_6^6 = 2.2 \pm 0.2$ .

Leider ermöglicht diese Messung keine scharfe Prüfung unserer Behauptung (vgl. oben).

Wie schon erwähnt wurde, ist  $D_6^7$  auch von FERMI <sup>2)</sup> berechnet. Er fand für das Verhältnis der Absolutstärken: 4.3. Es ist lauter Zufall, dass dieses Verhältnis so nahe an dem unsrigen liegt. Dies sieht man daran, dass FERMI für das Intensitätsverhältnis der beiden Übergänge  $6P \rightarrow 6S$  und  $7P \rightarrow 6S$  (ohne Berücksichtigung der Dublettausspaltung) den Wert 125 angenommen hat (dieser Wert wurde den Rechnungen von GENTILE und MAJORANA entnommen), während unserer theoretische Wert 51 ist, und MINKOWSKI und MÜHLENBRUCH <sup>1)</sup> das Verhältnis auf  $69 \pm 10$  bestimmten. Die Multiplikation mit  $\frac{\nu'_{76}}{\nu_{76}} = 1.0083$  (spektroskopischer Wert) hat hier kaum Sinn, und wir haben sie hier und bei dem Vergleich mit den experimentellen Daten unterlassen.

<sup>1)</sup> R. MINKOWSKI und W. MÜHLENBRUCH, Z. Phys. 63, 198, 1930.

<sup>2)</sup> E. FERMI, l.c.

Der berechnete Wert stimmt befriedigend mit dem gleichfalls von MINKOWSKI und MÜHLENBRUCH gemessenen Wert:  $4.27 \pm 0.12$ , der uns am zuverlässigsten erscheint.

Die Tabelle 7.9 enthält die uns bekannten neueren Messungen von  $D_6^7$ .

TABELLE 7.9.

$D_6^7$	Untersucher	Methode der Messung
$4.27 \pm 0.12$	MINKOWSKI u. MÜHLENBRUCH <sup>1)</sup>	Magnetische Rotation
3.6	SCHÜTZ <sup>2)</sup>	Magnetische Rotation
3.3	FÜCHTBAUER u. WOLF <sup>3)</sup>	Emission
4.0	JACOB <sup>4)</sup>	Emission
5.5	BLEEKER <sup>5)</sup>	Emission
5	SAMBURSKY <sup>6)</sup>	Emission
3.85	RASETTI <sup>7)</sup>	Anomale Dispersion
4.07	ROSCHDESTVENSKI <sup>8)</sup>	Anomale Dispersion

### § 8. Dublettaufspaltungen und Absolutstärken.

Die Dublettaufspaltung der  $P$ -Termen wird in erster Annäherung gegeben durch (22. 1):

$$\bar{E}_{x1} - \bar{E}'_{x1} = - \frac{3 \hbar^2 \int_0^\infty \bar{f}_{x0}^2 \dot{U} r^3 dr}{4 m^2 \int_0^\infty \bar{f}_{x0}^2 r^4 dr}$$

1) R. MINKOWSKI u. W. MÜHLENBRUCH, l.c.

2) W. SCHÜTZ, Z. Phys. **64**, 687, 1930.

3) CHR. FÜCHTBAUER u. H. W. WOLF, Ann. Physik. **3**, 359, 1929.

4) H. JACOB, Ann. Physik. **86**, 449, 1928.

5) W. BLEEKER, Z. Phys. **52**, 808, 1928.

6) S. SAMBURSKY, Z. Phys. **49**, 731, 1928.

7) H. RASETTI, Nuovo Cimento, **1**, 115, 1924.

8) D. S. ROSCHDESTVENSKI, Trans. opt. Inst. Leningrad, **2**, 13, 1921.

Setzen wir nach (17. 1) und (24. 1):

$$\frac{\bar{E}_{z1} - \bar{E}'_{z1}}{c^2} = -\frac{\Delta \bar{v}_x}{R} \mathcal{E}_0 \quad (28)$$

so kommt nach Übergang auf dimensionslose Variablen, unter Benutzung von (23. 1) und (24. 1):

$$\frac{\Delta \bar{v}_x}{R} = \frac{3 e^4}{4 \hbar^2 c^2} \frac{\int_0^\infty \bar{\varphi}_x^{-2} \dot{\varphi} \frac{1}{\varrho} d\varrho}{\int_0^\infty \bar{\varphi}_x^{-2} d\varrho} \quad (29)$$

Nun ist nach (20b)  $\int_0^\infty \bar{\varphi}_\lambda \bar{\varphi}_\mu \dot{\varphi} \frac{1}{\varrho} d\varrho = 3375$ , und wie da erwähnt wurde, ist dieses Integral sehr wenig abhängig von  $\lambda$  und  $\mu$ ;

also ist  $\int_0^\infty \bar{\varphi}_x^{-2} \dot{\varphi} \frac{1}{\varrho} d\varrho = 3375$  ( $x = 6, 7, 8$ ) zu nehmen. Entnehmen

wir  $\int_0^\infty \bar{\varphi}_x^{-2} d\varrho$  Tabelle 7. 2 so kommt:

TABELLE 8. 1.

	Berechnet	Experimentell
$\Delta \bar{v}_6$	744 cm <sup>-1</sup>	554 cm <sup>-1</sup>
$\Delta \bar{v}_7$	252 cm <sup>-1</sup>	181 cm <sup>-1</sup>
$\Delta \bar{v}_8$	115 cm <sup>-1</sup>	80.6 cm <sup>-1</sup>

GENTILE und MAJORANA <sup>1)</sup> berechneten gleichfalls  $\Delta \bar{v}_6$  und  $\Delta \bar{v}_7$ . Wenn sie für das radiale Potentialfeld, das statistische Potential von FERMI gebrauchten, fanden sie  $\Delta \bar{v}_6 = 1020$  cm<sup>-1</sup>. Sie geben

<sup>1)</sup> G. GENTILE e. E. MAJORANA, Atti R. Accad. naz. Lincei 6, 8, 229, 1928.

auch noch an, dass ein Potentialfeld existiert bei dem genau den experimentellen Wert herauskommt. Dieses Resultat hat wohl kaum eine tiefe Bedeutung.

Der Umstand, dass die berechneten Dublettaufspaltungen oberhalb der Wirklichen liegen, ist ein neues Beispiel einer bei den Alkalien wohlbekannteren Erscheinung. Bei Lithium scheint man dieses Effekt erklären zu können, wenn man Austausch-Effekte in Betracht zieht<sup>1)</sup>. Bei höheren Atomnummern, und auch bei Cäsium, rührt der Fehler nicht so stark von der Vernachlässigung der Austausch-Effekte her, als von der Annahme, dass die Wellenfunktion des ganzen Systems aus Einteilchen-Wellenfunktionen zusammengestellt werden kann. Wir verzichteten auf eine Korrektur des theoretischen Wertes nach der Methode von MELBA PHILLIPS<sup>2)</sup>.

Wenn wir jetzt zur Berechnung der Absolutstärken der Übergänge von den Niveaus  $6P_{3/2}$ ,  $6P_{1/2}$ ,  $7P_{3/2}$ ,  $7P_{1/2}$  nach  $6S_{1/2}$  schreiten, so bemerken wir, dass die totale pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie dieser Übergänge gegeben wird durch die Formeln (34b. 1) und (34c. 1). Diese Energie ist aber gleichfalls gegeben durch<sup>3)</sup>:

$$\frac{16 \pi^3 e^2 \hbar \nu_{\lambda, \lambda'}^3}{m c^3} f_{\lambda}^{\lambda'} \quad (30)$$

wenn  $f_{\lambda}^{\lambda'}$  die Stärke der Spektrallinie  $\lambda P - \lambda' S$  ist.

Aus (34b. 1), (34c. 1) und (30) folgt nun:

$$2 f_{\lambda, 1/2}^{\lambda', 3/2} = \frac{8 \pi m \nu_{\lambda, \lambda'}}{3 \hbar e^2} \frac{\left| \begin{smallmatrix} \lambda \\ \lambda' \end{smallmatrix} C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}} \right|^2}{\left| \begin{smallmatrix} \lambda \\ \lambda' \end{smallmatrix} C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}} \right| \left| \begin{smallmatrix} \lambda \\ \lambda' \end{smallmatrix} C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}} \right|} \quad (31a)$$

$$2 f_{\lambda, 1/2}^{\lambda', 1/2} = \frac{2 \pi m \nu_{\lambda, \lambda'}}{\hbar e^2} \frac{\left| \begin{smallmatrix} \lambda \\ \lambda' \end{smallmatrix} C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}} \right|^2}{\left| \begin{smallmatrix} \lambda \\ \lambda' \end{smallmatrix} C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l-\frac{1}{2}} \right| \left| \begin{smallmatrix} \lambda \\ \lambda' \end{smallmatrix} C_{j=l+\frac{1}{2}}^{j'=l+\frac{1}{2}} \right|} \quad (31b)$$

mit  $l' = 1$  und  $l = 0$ .

Der Faktor 2 in den ersten Gliedern von (31a) und (31b) rührt von der doppelten Entartung des  $6S_{1/2}$ -Niveaus her. Führen wir jetzt wieder die Beziehungen (31b. 1), (31c. 1), (33a. 1) und

1) E. DAVID, Z. Phys. 91, 289, 1934.

2) MELBA PHILLIPS, Phys. Rev. 44, 644, 1933.

3) Vgl. A. ZWAAN, l.c., S. 66.

(33b.1) ein und wiederholen weiter die auf Seite 21 bis 25 gemachte Rechnung, so finden wir für die Stärken folgende Ausdrücke: 1)

$$2 \bar{f}_{z, 1/2}^{z, 1/2} = \frac{4(\nu_z - \bar{\nu}'_z)}{9R} \frac{[R_z^z + \frac{1}{c^2} \{ \Sigma' \alpha_z^\mu R_\mu^z + \Sigma' \bar{\alpha}_z^\mu R_\mu^z \}]^2}{\int_0^\infty \bar{\varphi}_z^2 d\varrho \int_0^\infty \varphi_z^2 d\varrho} \quad (32a)$$

$$2 \bar{f}_{z, 1/2}^{z, 1/2} = \frac{2(\nu_z - \bar{\nu}'_z)}{9R} \frac{[R_z^z + \frac{1}{c^2} \{ \Sigma' \alpha_z^\mu R_\mu^z + \Sigma' \bar{A}_z^\mu R_\mu^z \}]^2}{\int_0^\infty \bar{\varphi}_z^2 d\varrho \int_0^\infty \varphi_z^2 d\varrho} \quad (32b)$$

Hier sind  $\frac{\bar{\nu}'_z}{R}$  und  $\frac{\bar{\nu}''_z}{R}$  die Termwerte bzw. des  $\lambda P_{1/2}$ - und  $\lambda P_{1/2}$ -Niveaus.

Einsetzen der Grössen aus den Tabellen (7.1), (7.2), (7.4), (7.5) und (7.6) ergibt, wenn wir die auf Seite 57 gegebenen Werte für  $\frac{\nu_6}{R}$ ,  $\frac{\bar{\nu}'_z}{R}$  und  $\frac{\bar{\nu}''_z}{R}$  benutzen:

TABELLE 8.2. ABSOLUTSTÄRKEN.

$\bar{f}_{6, 1/2}^{6, 1/2} = 0.345$	$\bar{f}_{6, 1/2}^{6, 3/2} = 0.738$
$\bar{f}_{6, 1/2}^{7, 1/2} = 0.0034$	$\bar{f}_{6, 1/2}^{7, 3/2} = 0.018$

Die Summe dieser Stärken ist 1.104. Ziehen wir den negativen  $\bar{f}$ -Wert des Übergangs  $5P - 6S_{1/2}$  (wir fanden in erster Annäherung  $\bar{f}_{6, 1/2}^5 = -0.18$ ) ab, so kommt 0.92. Wäre der Summensatz von THOMAS-KUHN genau richtig, so würde die Summe der Absolutstärken der nicht berechneten Spektrallinien  $nP - 6S_{1/2}$  und der kontinuierlichen Absorption 0.08 sein. Soviel werden aber diese Übergänge wohl nicht zu dieser Summe beitragen. Man bedenke aber, dass der Summensatz in der Diracschen Theorie nicht mehr genau erfüllt zu sein braucht 2).

1) Die auch hier auftretenden Grössen  $K^z$ , usw. sind fortgelassen, (vgl. S. 56).

2) H. A. KRAMERS, C. C. JONKER und T. KOOPMANS, Z. Phys. 80, 178, 1933.

Vergleichen wir die gefundenen  $f$ -Werte noch mit den von FÜCHTBAUER-JOOS <sup>1)</sup> und von MINKOWSKI-MÜHLENBRUCH <sup>2)</sup> gemessenen Werten:

TABELLE 8.3.

$\lambda$ in Å	Übergang	Berechnet	FÜCHTBAUER—JOOS	MINKOWSKI—MÜHLENBR.
8943	$6S_{1/2}-6P_{1/2}$	0.345		0.32 ± 0.03
8521	$6S_{1/2}-6P_{3/2}$	0.738	0.59	0.66 ± 0.07
4593	$6S_{1/2}-7P_{1/2}$	0.0034		0.00269 ± 0.0003
4555	$6S_{1/2}-7P_{3/2}$	0.018	0.0095	0.0115 ± 0.001

Die Gesamtstärke des  $6S-7P$  Dubletts kommt nach der Theorie 50 % grösser heraus als nach dem Experiment. Der Unterschied liegt vielleicht an unserer nicht genügend genauen Rechnung. Ohne nähere Rechnung kann man einsehen, dass die theoretische Gesamtstärke erniedrigt wird, wenn man den störenden Einfluss des  $9S$ -Terms in Betracht ziehen würde, während das Intensitätsverhältnis der Komponenten sich dabei weniger ändern würde.

Bei der Beurteilung unserer Ergebnisse sind Fehler zweierlei Ursprungs in Betracht zu ziehen:

Erstens die nicht näher zu schätzenden theoretischen Fehler, die ihren Grund in dem Umstand haben, dass wir das Cäsium-Atom als ein Einkörperproblem berechneten. Diese Fehler treten besonders schroff in den Berechnungen der Dublettaufspaltungen zu Tage. Sie werden sich aber auch in der Berechnung der Intensitäten fühlbar machen.

Zweitens die Fehler der numerischen Arbeit. Diese werden einen Wert von 2 bis 3 % nicht übersteigen <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> CHR. FÜCHTBAUER und JOOS, Phys. Z. 23, 73, 1922.

<sup>2)</sup> R. MINKOWSKI und W. MÜHLENBRUCH, l.c.

<sup>3)</sup> Wir berechneten zur Kontrolle unserer Rechnungen die Differenz der Termwerte  $\frac{\nu_6}{R}$  und  $\frac{\bar{\nu}_6}{R}$ . Als unserem Felde angepassten Wert gebrauchten wir immer

$$\frac{\nu_6 - \bar{\nu}_6}{R} = 0.0980. \text{ Wir berechneten } \frac{\nu_6 - \bar{\nu}_6}{R} = 0.0954.$$

## SAMENVATTING.

In dit onderzoek is voor een speciaal geval, het zeer wijde, eerste doublet uit de hoofdsérie van het Caesium spectrum, de afwijking van de intensiteitsregels, die voor enge multiplets gelden, theoretisch onderzocht. De afwijking is hier bijna uitsluitend te wijten aan de eindige splitsing van het doublet en niet aan storende termen. Voor de beoordeling van deze afwijking bestaan verschillende mogelijkheden:

Voor de quantumtheoretische beschrijving van de lichtuitzending van een atoom heeft men de keuze tussen verschillende theoretische grootheden: Men kan de kwadraten van de matrixelementen van het elektrisch moment, van de elektrische stroom en van de versnelling kiezen; of een der Einsteinsche coëfficiënten  $A$  en  $B$ , of eindelijk de sterkte van de spectraallijn (vgl. de formules op blz. 4 van de Inleiding). Is het multiplet zeer nauw, dan maakt het practisch weinig verschil of men zegt, dat de ideale intensiteitsregels betrekking hebben op de verhoudingen der intensiteiten zelf, of op één van de genoemde grootheden. Is het multiplet echter wijd, dan zal de verhouding van de frequenties der lijnen aanzienlijk van 1 kunnen afwijken. Het maakt dan een groot verschil of men b.v. de verhouding van de kwadraten der matrixelementen van het elektrisch moment berekent of die van de matrixelementen van de versnelling. Er werd nu theoretisch onderzocht voor welk der genoemde grootheden de verhouding het dichtste bij de door de ideale regels verlangde waarde 2 : 1, lag.

De lichtuitzending van het Caesium atoom werd beschreven als een éénlichaam-probleem, waarop DIRAC's relativistische theorie van het electron werd toegepast.

In het eerste hoofdstuk worden de benodigde formules afgeleid. Na een korte inleiding over spinoren worden met behulp hiervan de transformatie-eigenschappen van de oplossingen van de vergelijking van DIRAC voor een deeltje in een centraalveld onderzocht. De differentiaalvergelijkingen voor de radiale delen der golffuncties worden afgeleid en hun oplossing voorbereid. Hierop volgt de

berekening van de intensiteitsverhouding van de doubletlijnen, volgens de door KRAMERS gegeven methode tot berekening van relatieve waarden van matrixelementen.

In het tweede hoofdstuk worden de numerieke berekeningen uitgevoerd. Eerst wordt het potentiaalveld bepaald uit de experimentele termwaarden, met behulp van de halfvallige quantisatie van de radiale faseintegralen. Eén eigenwaarde van het zo verkregen veld wordt nauwkeurig bepaald. Daarna worden de radiale golfkunties berekend volgens de B.W.K.-methode, waarbij in enkele gevallen de „staart” van de golfkunties vanaf het maximum (minimum) door numerieke integratie van de differentiaalvergelijking wordt berekend. De golfkuntie van het grondniveau ( $6S_{1/2}$ ) wordt geheel door numerieke integratie berekend en het resultaat wordt vergeleken met de B.W.K.-oplossing. Hierbij is een korte samenvatting opgenomen van de gebruikte integratiemethode, die aan CARL STÖRMER ontleend werd. In § 7 worden de benodigde integralen berekend.

Er wordt gevonden, dat de verhouding van de kwadraten der matrixelementen van het elektrisch moment het dichtste bij 2 : 1 ligt. Verder is voor de intensiteitsverhouding van het tweede doublet der hoofdserie ( $7P-6S$ ) 4.46 gevonden. Uit deze berekening blijkt, dat de bekende intensiteitsstoring van dit doublet, niet alleen aan de storing door het eerste doublet (theorie van FERMI) te danken is, maar dat de storing door het rode doublet  $7P-7S_{1/2}$  evenzeer een grote invloed heeft.

In de laatste paragraaf worden de doubletsplitsingen berekend. Deze berekening geeft, zoals ook bij de andere Alkalieën gevonden is, een te grote waarde, als gevolg van het feit, dat het systeem als een éénlichaam-probleem behandeld is. Hierna worden de absolute sterkten der lijnen berekend en met de experimentele waarden vergeleken.

Tenslotte wordt de nauwkeurigheid der bereikte resultaten besproken.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a document.

Section of faint, illegible text, possibly a sub-section or a specific paragraph.

Section of faint, illegible text, possibly a sub-section or a specific paragraph.

Section of faint, illegible text, possibly a sub-section or a specific paragraph.

Section of faint, illegible text, possibly a sub-section or a specific paragraph.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or a signature.

