



Zur Quantenmechanik der Multipolstrahlung

<https://hdl.handle.net/1874/308458>

9 dec. 192, 1932

ZUR QUANTENMECHANIK DER MULTIPOLSTRAHLUNG

H. C. BRINKMAN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

s.
cht
2

ZUR QUANTENMECHANIK
DER MULTIPOLSTRAHLUNG

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2492 663 0

Diss Utrecht 1932

ZUR QUANTENMECHANIK DER MULTIPOLSTRAHLUNG

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE Utrecht, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS DR. L. S. ORNSTEIN, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP MAANDAG 18 APRIL 1932, DES
NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HENRI COENRAAD BRINKMAN

GEBOREN TE AMSTERDAM

P. NOORDHOFF N.V. — 1932 — GRONINGEN-BATAVIA

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS

Het beeindigen van dit proefschrift geeft mij een welkome gelegenheid U, Hoogleraren in de Fakulteiten der Wis- en Natuurkunde aan de Universiteiten te Utrecht en Leiden, voor Uw lessen te bedanken.

Hooggeleerde Kramers, door Uw voorbeeld leert Gij Uw leerlingen niet alleen theoretiese Natuurkunde, maar ook volharding en liefde tot Uw vak. Mijn Utrechtse jaren zijn de mooiste van mijn studietijd geweest.

Hooggeleerde Wolff, door Uw boeiende uiteenzettingen van de denkmethoden der wiskunde hebt Gij mij doen inzien, dat de wiskunde niet uitsluitend een moeilijk, maar bovenal een mooi vak is.

De Nederlands- Amerikaanse Fundatie dank ik ten zeerste, dat zij mij in staat stelde in de zomermaanden van 1931 de kolleges in de theoretiese Natuurkunde te volgen aan de University of Michigan te Ann Arbor, waar ik met de studie van het in dit proefschrift behandelde onderwerp een aanvang maakte.

KAPITEL I.

DIE TRANSFORMATIONSEIGENSCHAFTEN DER WELLENFUNKTIONEN.

§ 1. *Einführung der Spinvektoren.*

Die Transformationseigenschaften der Lösungen der Wellengleichung mit Hinsicht auf Drehungen des Koordinatensystems spielen bei vielen physikalischen Anwendungen eine wichtige Rolle. In diesem Kapitel wollen wir diese Transformationen untersuchen.

Wir definieren im euklidischen dreidimensionalen Raum ein Koordinatensystem mit x , y , und z -Achsen. In diesem Koordinatensystem sei ein Vektor \mathbf{A} der Länge Null gegeben mit den Komponenten a , b und c . Es besteht also die Relation:

$$a^2 + b^2 + c^2 = 0 \quad \dots \quad (1)$$

Diese Forderung besagt, dass mindestens eine der Zahlen a , b , c nicht reell ist. Die Relation (1) zerfällt in zwei Teile: reeller Teil von $a^2 + b^2 + c^2$ gleich Null (1a) und imaginärer Teil von $a^2 + b^2 + c^2$ gleich Null (1b). Dieser Vektor \mathbf{A} definiert ein orthogonales Achsenkreuz d. h. drei gleichlange zueinander senkrechte Vektoren \mathbf{X} , \mathbf{Y} und \mathbf{Z} von denen die zwei reellen Vektoren \mathbf{X} und \mathbf{Y} durch:

$$\begin{array}{ll} X_x = \Re(a) & Y_x = \Re(ia) = -\Im(a) \\ X_y = \Re(b) & Y_y = \Re(ib) = -\Im(b) \\ X_z = \Re(c) & Y_z = \Re(ic) = -\Im(c) \end{array} \quad \dots \quad (2)$$

gegeben sind.

Hier bedeutet $\Re(a)$ reeller Teil von a , $\Im(a)$ imaginärer Teil von a . Die Bedingungen (1a) und (1b) lassen sich jetzt schreiben als:

$$X_x^2 + X_y^2 + X_z^2 = Y_x^2 + Y_y^2 + Y_z^2 = r^2 \quad (1a')$$

$$X_x Y_x + X_y Y_y + X_z Y_z = 0 \quad \dots \quad (1b')$$

Die Vektoren \mathbf{X} und \mathbf{Y} sind also tatsächlich zueinander senkrecht und haben die gleiche Länge r . Wir definieren den Vektor \mathbf{Z} senkrecht zu \mathbf{X} und \mathbf{Y} und mit der gleichen Länge r .

Ein neuer Vektor \mathbf{A}' der Länge Null entsteht aus \mathbf{A} , indem

man die Komponenten mit einem Phasenfaktor e^{ia} multipliziert: $\mathbf{A}' = e^{ia} \mathbf{A}$. Aus der Bemerkung dass $\mathbf{B} = \Re \mathbf{A} e^{2\pi i \omega t}$ einer gleichmässigen Kreisbewegung mit der Frequenz ω des Punktes \mathbf{B} in der x, y -Ebene entspricht, erkennt man unmittelbar, dass Multiplikation der Komponenten von \mathbf{A} mit einem Phasenfaktor e^{ia} einer Drehung des Achsenkreuzes um den Winkel a um die z -Achse herum entspricht.

Wir können die Komponenten der Vektoren \mathbf{X} und \mathbf{Y} in den Eulerschen Winkeln ϑ, φ, ψ zwischen Achsenkreuz und Koordinatensystem ausdrücken:

$$\begin{aligned} X_x &= r \{ \cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \sin \psi \cos \vartheta \} \\ X_y &= r \{ \cos \varphi \sin \psi + \sin \varphi \cos \psi \cos \vartheta \} \\ X_z &= r \{ \sin \varphi \sin \vartheta \}. \\ Y_x &= r \{ -\sin \varphi \cos \psi - \cos \varphi \sin \psi \cos \vartheta \} \\ Y_y &= r \{ \cos \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi \cos \vartheta \} \\ Y_z &= r \{ \cos \varphi \sin \vartheta \}. \end{aligned} \quad (3)$$

Für a und b findet man sodann:

$$\begin{aligned} a + ib &= X_x - iY_x + i(X_y - iY_y) = r(\cos \vartheta + 1)e^{i(\varphi+\psi)} \\ -a + ib &= -X_x + iY_x + i(X_y - iY_y) = r(\cos \vartheta - 1)e^{i(\varphi-\psi)} \end{aligned} \quad (4)$$

Wir ordnen dem Vektor \mathbf{A} im x, y, z -Raum einen Vektor (ξ, η) mit zwei komplexen Komponenten ξ und η in einer ξ, η -Ebene zu in folgender Weise:

$$\begin{aligned} \xi &= \sqrt{a+ib} \quad \dots \quad (5a) & b &= \frac{\xi^2 - \eta^2}{2i} \quad \dots \quad (5b) \\ \eta &= \sqrt{-a+ib} \quad \dots \quad (5a) & c &= -\xi\eta \end{aligned}$$

Wir nennen einen Vektor dieser Art einen Spinvektor. Durch die Formeln (5a) ist der Spinvektor (ξ, η) vierreitig definiert. Die letzte Relation (5b) legt aber, nach der Wahl von ξ aus zwei möglichen Werten, den Wert von η fest. Der Vektor (ξ, η) ist hierdurch nur noch zweideutig. Seine Komponenten sind bis auf einen Faktor ± 1 definiert. Es ist also dem im vorigen Paragrafen besprochenen Achsenkreuz ein Vektor (ξ, η) zugeordnet. Eine Drehung des Achsenkreuzes um einen Winkel a entspricht offenbar einer Multiplikation der Komponenten mit $e^{1/2ia}$.

Es wird nach (4):

$$\begin{aligned} \xi &= \sqrt{2r} \cdot \cos \frac{\vartheta}{2} \cdot e^{\frac{i}{2}(\varphi+\psi)} \\ \eta &= \sqrt{2r} \cdot i \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} \cdot e^{\frac{i}{2}(\varphi-\psi)} \end{aligned} \quad \dots \quad (6)$$

Wenn das Achsenkreuz mit dem Koordinatensystem zusammenfällt, also wenn $\vartheta = \varphi = \psi = 0$, wird $\xi = \sqrt{2r}$ und $\eta = 0$.

§ 2. Die unitären Transformationen.

Wir fragen nun wie ξ und η sich transformieren bei einem Übergang vom x, y, z -Koordinatensystem zu einem gedrehten orthogonalen Koordinatensystem x', y', z' . Die Komponenten a, b, c des Vektors \mathbf{A} gehen bei dieser Transformation über in a', b', c' und es gilt:

$$\begin{aligned} a' &= a_{11}a + a_{12}b + a_{13}c \\ b' &= a_{21}a + a_{22}b + a_{23}c \quad |a_{kl}| = 1. \dots \\ c' &= a_{31}a + a_{32}b + a_{33}c \end{aligned} \quad (7)$$

Da die a_{ik} reell sind, werden auch $\Re(a)$, $\Re(b)$ und $\Re(c)$ sowie $\Im(a)$, $\Im(b)$ und $\Im(c)$ sich wie die Komponenten eines Vektors transformieren. Damit ist die Definition des Achsenkreuzes in § 1 ge-rechtfertigt. Weiter folgt hieraus, dass auch a^*, b^*, c^* ¹⁾ die Komponenten eines Nullvektors sind und dass nicht nur $a^2 + b^2 + c^2$ sondern auch $|a|^2 + |b|^2 + |c|^2$ eine Invariante dieser Transformation ist.

Es ist leicht zu sehen, dass der betrachteten Raumdrehung eine lineare Transformation der Komponenten des Vektors (ξ, η) entspricht. Indem man in (7) für $a = \frac{\xi^2 - \eta^2}{2}$ u.s.w. und $a' = \frac{\xi'^2 - \eta'^2}{2}$ u.s.w. einsetzt, sieht man, dass ξ^2, η^2 und $\xi\eta$ sich linear transformieren:

$$\xi'^2 = \beta_{11}\xi^2 + \beta_{12}\eta^2 + \beta_{13}\xi\eta \quad \dots \quad (8a)$$

$$\eta'^2 = \beta_{21}\xi^2 + \beta_{22}\eta^2 + \beta_{23}\xi\eta \quad \dots \quad (8b)$$

$$\xi'\eta' = \beta_{31}\xi^2 + \beta_{32}\eta^2 + \beta_{33}\xi\eta \quad \dots \quad (8c)$$

Da das Produkt der linken Glieder von (8a) und (8b) gleich dem Quadrat des linken Gliedes von (8c) ist, so muss dies auch für die rechten Glieder der Formeln (8) gelten. Hieraus folgt aber, da ξ'^2 und η'^2 nicht gleich sind, dass die rechten Glieder von (8a) und (8b) beide Quadrate sind, und es gilt:

$$\begin{aligned} \xi' &= \alpha\xi + \beta\eta \\ \eta' &= \gamma\xi + \delta\eta \end{aligned} \quad \dots \quad (9)$$

Bezeichnen wir die zum Vektor $-a^*, -b^*, -c^*$ gehörigen ξ und η mit $\bar{\xi}$ und $\bar{\eta}$ so gilt:

$$\begin{aligned} \bar{\xi}^2 &= -a^* - ib^* = (-a + ib)^* = +\eta^{*2} \\ \bar{\eta}^2 &= a^* - ib^* = (a + ib)^* = +\xi^{*2} \quad \dots \quad (10) \\ \bar{\xi}\bar{\eta} &= c^* = -\xi^*\eta^* \end{aligned}$$

¹⁾ Mit * bezeichnen wir immer den komplex-konjugierten Wert einer Grösse.

Es gilt also:

$$\bar{\xi} = \mp \eta^* \quad \bar{\eta} = \pm \xi^* \quad \dots \quad (11)$$

Es transformieren sich also $-\eta^*$ und ξ^* genau so wie ξ und η . Das Transformationsschema der letztern ist also identisch mit dem Schema:

$$\begin{aligned} -\eta^{*\prime} &= -\gamma^* \xi^* - \delta^* \eta^* \\ \xi^{*\prime} &= +\alpha^* \xi^* + \beta^* \eta^* \end{aligned} \quad \dots \quad (12)$$

Hieraus folgt: $\alpha = \delta^*$, $\beta = -\gamma^*$ und das Transformationsschema vereinfacht sich zum Transformationsschema der unitären Transformationen:

$$\begin{aligned} \xi' &= \alpha \xi + \beta \eta \\ \eta' &= -\beta^* \xi + \alpha^* \eta \end{aligned} \quad \dots \quad (13)$$

Aus (5b) findet man leicht:

$$|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 = 1/2(\xi \xi^* + \eta \eta^*)^2 = 2r^2 \quad \dots \quad (14)$$

Es ist also $(\xi \xi^* + \eta \eta^*)$ eine Invariante bei den Transformationen des Vektors (ξ, η) , ihrer Bedeutung nach ist sie gleich $2r$. Aus der Invarianz von $(\xi \xi^* + \eta \eta^*)$ folgt, dass im Transformationsschema (13) $\alpha \alpha^* + \beta \beta^* = 1$ ist.

Um die α und β auszudrücken in den Eulerschen Winkeln ϑ, φ, ψ welche das gedrehte Koordinatensystem in Bezug auf das alte definieren, wählen wir die Drehung so, dass das durch ξ, η definierte Achsenkreuz mit dem neuen Koordinatensystem zusammenfällt; sodann gilt nach (6): $\xi' = \sqrt{2r}$ $\eta' = 0$.

Es folgt also:

$$\begin{aligned} \sqrt{2r} &= \alpha \xi + \beta \eta \\ 0 &= -\beta^* \xi + \alpha^* \eta \end{aligned} \quad \dots \quad (15)$$

oder:

$$\begin{aligned} \alpha^* \sqrt{2r} &= \xi \\ \beta^* \sqrt{2r} &= \eta \end{aligned} \quad \dots \quad (16)$$

und mit Hilfe von (6):

$$\begin{aligned} \alpha &= \cos \frac{\vartheta}{2} \cdot e^{-\frac{i}{2}(\varphi + \psi)} \\ \beta &= -i \sin \frac{\vartheta}{2} \cdot e^{-\frac{i}{2}(\varphi - \psi)} \end{aligned} \quad \dots \quad (17)$$

Diese Formeln zeigen, dass nach einer Drehung 2π um die z -Achse ξ und η nicht, wie a, b, c , zu ihrem Ausgangswert zurückkehren, sondern dass: $\xi' = -\xi$ und $\eta' = -\eta$.

§ 3. Invarianten.

Betrachten wir zwei willkürliche Spinvektoren (ξ_1, η_1) und (ξ_2, η_2) , so ist $(-\eta_2\xi_1 + \eta_1\xi_2)$ eine Invariante bei unitären Transformationen. Wir bilden ein homogenes Polynom vom Grad g in den Komponenten von n Spinvektoren $(\xi_1, \eta_1), \dots, (\xi_n, \eta_n)$ und nehmen an es sei invariant.

Die unitäre Transformation:

$$\begin{aligned}\xi' &= \xi e^{i\varphi} \\ \eta' &= \eta e^{-i\varphi}\end{aligned}\quad \dots \quad (18)$$

lässt im besondren dieses Polynom invariant. Dies ist aber nur möglich wenn jeder Term in sich selbst über geht. Da ξ mit $e^{i\varphi}$ und η mit $e^{-i\varphi}$ multipliziert erscheint, muss der gesamte Grad eines Terms in den ξ gleich dem gesamten Grad in den η sein. Der Grad g des Polynoms ist also gerade. Wir schreiben $g = 2v$ und beweisen, dass dieses invariante Polynom $P(\xi_k, \eta_k)$ immer als ein Polynom in den Grundinvarianten $(-\eta_k\xi_k + \eta_k\xi_k)$ geschrieben werden kann. Dazu schreiben wir:

$$\begin{aligned}(k) &= -b\xi_k + a\eta_k \\ (k)^* &= a^*\xi_k + b^*\eta_k\end{aligned}\quad \dots \quad (19)$$

wo a und b die Komponenten eines Spinvektors sind und betrachten das Polynom $P((k)^*, (k))$, wo an Stelle von ξ_k , bzw. η_k die Invarianten $(k)^*$, bzw. (k) geschrieben sind. Nach einer Transformation, so dass $b' = b'^* = 0$ wird, findet man:

$$P((k)^*, (k)) = (a'a'^*)^v P(\xi'_k, \eta'_k) \quad \dots \quad (20)$$

Die beiden in dieser Gleichung auftretenden Polynome P sind invariant.

Nach einer Transformation von a' , b' , ξ'_k , η'_k zurück nach a , b , ξ_k , η_k findet man:

$$P((k)^*, (k)) = (aa^* + bb^*)^v P(\xi_k, \eta_k) \quad \dots \quad (21)$$

Da a^* und b^* algebraisch unabhängig sind von a und b , darf man a , b , a^* , b^* bei allen analytischen Prozessen als unabhängige Variablen betrachten. Wir führen sodann den Operator

$$\Omega = \left(\frac{\partial^2}{\partial a \partial a^*} + \frac{\partial^2}{\partial b \partial b^*} \right) \quad \dots \quad (22)$$

ein, der auf a, b, a^*, b^* wirkt. Die Anwendung dieses Operators auf $(k)^*, (k')$ liefert:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial a \partial a^*} + \frac{\partial^2}{\partial b \partial b^*} \right) (a^* \xi_k + b^* \eta_k) (-b \xi_{k'} + a \eta_{k'}) = (-\eta_k \xi_{k'} + \eta_{k'} \xi_k) \\ \Omega(k)^*, (k) = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (23)$$

Aus dem Polynom $P((k)^*, (k))$ wird also nach v -maliger Anwendung des Operators ein Polynom in $(-\eta_k \xi_{k'} + \eta_{k'} \xi_k)$, wo k und $k' = 1, 2, \dots, n$.

Da, wie man leicht nachrechnet:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial a \partial a^*} + \frac{\partial^2}{\partial b \partial b^*} \right) (aa^* + bb^*)^v = v(v+1)(aa^* + bb^*)^{v-1} \quad \dots \quad (24)$$

wird aus (21), durch v -malige Anwendung des Operators Ω :

$$(v+1)! v! P(\xi_k, \eta_k) = \text{Pol} ((-\eta_k \xi_k + \eta_{k'} \xi_{k'})) \\ k, k' = 1, 2, \dots, n. \quad \dots \quad (25)$$

Hiermit ist der Beweis geliefert. ¹⁾

Ein inhomogenes invariantes Polynom zerlegen wir in seine homogenen Teile. Da die Transformation linear ist, so muss jeder dieser Teile invariant bleiben.

Wenn man neben den Spinvektoren $(\xi_1, \eta_1), \dots, (\xi_n, \eta_n)$ auch ihre komplex-konjugierten (ξ_k^*, η_k^*) betrachtet, so treten die folgenden Grundinvarianten auf:

$$\begin{array}{ll} (-\eta_k \xi_k + \eta_{k'} \xi_{k'}) & (\xi_k \xi_{k'}^* + \eta_k \eta_{k'}^*) \\ (-\eta_{k'}^* \xi_k^* + \eta_k^* \xi_{k'}^*) & (\xi_k \xi_{k'}^* + \eta_k \eta_{k'}^*) \end{array} \quad \dots \quad (26)$$

denn es transformieren sich ja ξ^* und η^* wie η und $-\xi$.

Der Beweis, dass ein invariantes Polynom in den (ξ_k, η_k) und (ξ_k^*, η_k^*) ein Polynom in den Grundinvarianten ist, ist vom obengegebenen Beweise nicht wesentlich verschieden.

§ 4. Darstellungen einer Gruppe.

Bekanntlich bilden die Raumdrehungen eine Gruppe. Man spricht von einer eindeutigen Darstellung vom Grad g einer Gruppe, wenn jedem Element R eine lineare Transformation von g Variablen V_1, \dots, V_g zugeordnet werden kann:

$$V'_k = \sum_l a_{kl}^R V_l \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (27)$$

derart dass:

$$\sum_m a_{km}^{R_1} a_{ml}^{R_2} = a_{kl}^{R_3} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (28)$$

1) Ein Beweis dieses Satzes für mehr-dimensionale komplexe Vektoren ist von Turnbull gegeben (Vgl. Proc. Akad. Amst. XXXIV, 413.).

gilt, wenn das Produkt $R_1 R_2$ der Gruppenelemente R_1 und R_2 das Element R_3 liefert. Dieses besagt, dass das Resultat der aufeinander folgenden Transformationen:

$$\begin{aligned} V'_k &= \sum a_{kl}^{R_1} V_l \\ V''_k &= \sum a_{kl}^{R_2} V'_l \end{aligned} \quad \dots \quad (29)$$

eben;

$$V''_k = \sum a_{kl}^{R_3} V_l \quad \dots \quad (30)$$

heisst.

Das System der a_{kl}^R bildet die zu R gehörige Transformationsmatrix. Das linke Glied in (28) gibt die Elemente der Matrix, die durch Multiplikation der Matrizen a^{R_1} und a^{R_2} entsteht; in der Schreibweise der Matrixtheorie heisst es also einfach:

$$a^{R_1} \cdot a^{R_2} = a^{R_3} \quad \dots \quad (31)$$

Die einfachste eindeutige Darstellung der Raumdrehungsgruppe ist eben das Transformationsgesetz (7). Jeder Transformation (7) und also auch jeder Raumdrehung lassen sich zwei unitäre Transformationen der (ξ, η) zuordnen. Diese Transformationen bilden also eine zweideutige Darstellung der Raumdrehungsgruppe.

Wenn man statt der Variablen V_l mittels einer festen Matrix S (mit nicht verschwindender Determinante) irgendwelche lineare Kombinationen:

$$N_l = \sum_k S_{lk} V_k \quad \dots \quad (32)$$

als neue Variablen einführt, so entspricht jeder Transformation der V eine Transformation der N ; die N geben also auch Anlass zu einer Darstellung der Gruppe, oder wie man sagt, sie induzieren eine Darstellung. Die den Gruppenelementen zugeordneten linearen Transformationen sind in diesem Falle gegeben durch Transformationsmatrizen \bar{a}^{R_n} , die die Form haben:

$$\bar{a}_{ij}^{R_n} = \sum_{k,l} S_{ik}^{-1} a_{kl}^{R_n} S_{lj} \quad (S^{-1} \cdot S = 1) \quad \dots \quad (33)$$

Die zwei Darstellungen durch die a^{R_n} und die \bar{a}^{R_n} bezeichnet man als aequivalent.

Es kann vorkommen, dass die Darstellung (V) so beschaffen ist, dass die g Variablen V in Gruppen von g_1, g_2, \dots, g_s Variablen zerfallen in solcher Weise, dass die Variablen der einzelnen Gruppen sich jeweils (d.h. für jedes Element der Gruppe) nur untereinander transformieren:

$$M'_{k_i} = \sum_{l_i} a_{k_i l_i}^R M_{l_i} \quad (k_i, l_i = 1, 2, \dots, g_i) \quad \dots \quad (34)$$

Unsere Darstellung reduziert sich in diesem Fall auf s Darstellungen niedrigeren Grades, und die Elementen der Transformationsmatrixen a_{kl}^R sind immer Null, ausser wenn sie sich innerhalb gewisser Quadrate befinden, deren Hauptdiagonalen mit der Hauptdiagonale des ganzen Matrix zusammenfallen. Wenn die Darstellung a_{kl}^R zwar nicht diese Form hat, wenn es aber eine ihr aequivalente Darstellung (N) gibt, bei der die Transformation als reduziert erscheint, so nennt man die ursprüngliche Darstellung reduzibel.

Es ist leicht einzusehen, dass die Darstellungen (7, 13) der Raumdrehungsgruppe irreduzibel sind.

Eine irreduzible Darstellung vom Grad $2j + 1$ wird induziert von den $2j + 1$ Monomen:

$$M_m = \xi^{j+m} \eta^{j-m} \quad (m = +j, +j-1, \dots, -j+1, -j) . \quad (35)$$

wo j ganz- oder halbzahlig ist. Im ersten Fall nennt man die Darstellung ungerade, im zweiten Fall gerade.

Diese Darstellungen und die ihr aequivalenten sind die einzigen irreduzibeln Darstellungen der Raumdrehungsgruppe¹⁾. Der Fall $j = 1/2$ ergibt die oben besprochenen Transformationen der ξ und η . Die Darstellung durch die Transformationen (7) ist aequivalent mit der Darstellung induziert durch die Monome ξ^2 , η^2 und $\xi\eta$. (Vgl. (8)). Es ist hier $j = 1$ und die Darstellung ist vom Grad 3. Offenbar sind die ungeraden Darstellungen eindeutig, die geraden dagegen zweideutig.

§ 5. Die Wellenfunktionen eines Atoms mit einem Elektron.

Eine erste Anwendung ist das Problem des sich in einem zentralesymmetrischen Felde befindenden Elektrons ohne Spin. Die Schrödinger-Gleichung für diesen Fall lautet:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0 \quad \quad (36)$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Hierin ist E die Energie und V die Potentialfunktion. Nur für bestimmte Werte von E hat die Gleichung eine überall endliche Lösung. Die Lösungen lassen sich als das Produkt zweier gegen Raumdrehungen invarianten Faktoren anschreiben:

$$\psi = F(r)(ax + by + cz)^l \quad \quad (37)$$

wo:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

1) Vgl. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Kap. III, § 30.

und a, b, c die Komponenten eines Vektors \mathbf{A} der Länge Null sind.
Es ist:

$$T^l = (ax + by + cz)^l \quad \dots \quad (38)$$

eine Lösung der Gleichung $\Delta\varphi = 0$ und also ein harmonisches Polynom. Die Funktion $F(r)$ muss, wie man leicht nachrechnet, eine (überall endlichbleibende) Lösung der Gleichung:

$$\frac{d^2F}{dr^2} + \frac{2l}{r} \cdot \frac{dF}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) F = 0 \quad \dots \quad (39)$$

sein.

Wir zerlegen nun das invariante Polynom T^l in nicht invariante Teile. Dazu führen wir nach den Formeln (5) anstatt a, b, c die ξ und η ein:

$$T^l = \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{2} x + \frac{\xi^2 + \eta^2}{2i} y - \xi\eta z \right)^l \quad \dots \quad (40)$$

Dieser Ausdruck ist ein in ξ und η homogenes Polynom vom Grade $2l$. Die $2l + 1$ Koeffizienten dieses Polynoms sind Polynome vom Grad l in x, y, z und genügen offenbar je für sich der Gleichung $\Delta\varphi = 0$.

Einführung von Polarkoordinaten für x, y, z nach:

$$\begin{aligned} x + iy &= r \sin \vartheta e^{+i\varphi} \\ x - iy &= r \sin \vartheta e^{-i\varphi} \quad \dots \quad (41) \\ z &= r \cos \vartheta \end{aligned}$$

ergibt:

$$\begin{aligned} T^l &= \left(\frac{r}{2} \right)^l \left\{ \left(\xi e^{-\frac{i\varphi}{2}} \right)^2 \sin \vartheta - 2 \left(\xi e^{-\frac{i\varphi}{2}} \cdot \eta e^{+\frac{i\varphi}{2}} \right) \cos \vartheta - \right. \\ &\quad \left. - \left(\eta e^{+\frac{i\varphi}{2}} \right)^2 \sin \vartheta \right\}^l \end{aligned} \quad (42)$$

Nach Substitution von:

$$\begin{aligned} X &= \xi e^{-\frac{i\varphi}{2}} & \frac{X}{Y} &= \gamma \quad \dots \quad (43) \\ Y &= \eta e^{+\frac{i\varphi}{2}} \end{aligned}$$

findet man:

$$T^l = \left(\frac{r}{2} \right)^l Y^{2l} \{ \gamma^2 \sin \vartheta - 2\gamma \cos \vartheta - \sin \vartheta \}^l = \left(\frac{r}{2} \right)^l Y^{2l} \left\{ \frac{r^2 - 1}{\sin \vartheta} \right\}^l \quad (44)$$

worin:

$$\gamma = \cos \vartheta - \frac{1}{r} \sin \vartheta.$$

Die Taylorentwicklung nach γ ergibt:

$$T^l = \sum_{m=-l}^{+l} \left[\left(\frac{r}{2} \right)^l X^{l-m} Y^{l+m} (\sin \vartheta)^{-l} (-\sin \vartheta)^{l-m} \left\{ \left(\frac{d}{d\tau} \right)^{l-m} (\tau^2 - 1)^l \right\}_{\tau=\cos \vartheta} \right] = \\ = \sum_{m=-l}^{+l} \left(\frac{r}{2} \right)^l \left[\frac{(-1)^m}{(l-m)!} \xi^{l-m} \eta^{l+m} e^{im\varphi} (\sin \vartheta)^{-m} \left(\frac{d}{d \cos \vartheta} \right)^{l-m} (1 - \cos^2 \vartheta)^l \right] \quad (45)$$

Hätten wir T^l nach Potenzen von $\frac{Y}{X}$ anstatt $\frac{X}{Y}$ entwickelt, so hätten wir bekommen:

$$T^l = \left(\frac{r}{2} \right)^l \sum_{m=-l}^{+l} \left[\frac{1}{(l+m)!} \xi^{l-m} \eta^{l+m} e^{im\varphi} (\sin \vartheta)^m \left(\frac{d}{d \cos \vartheta} \right)^{l+m} (1 - \cos^2 \vartheta)^l \right] \quad (46)$$

Es gilt also:

$$Q_l^m(\vartheta, \varphi) = \frac{(-1)^m}{(l-m)!} e^{im\varphi} (\sin \vartheta)^{-m} \left(\frac{d}{d \cos \vartheta} \right)^{l-m} (1 - \cos^2 \vartheta)^l = \\ = \frac{1}{(l+m)!} e^{im\varphi} (\sin \vartheta)^m \left(\frac{d}{d \cos \vartheta} \right)^{l+m} (1 - \cos^2 \vartheta)^l \quad (47)$$

Diese Funktionen von ϑ und φ , die wir laut dem ersten Gliede in (47) mit Q_l^m bezeichnet haben, sind eben bis auf einen Zahlenfaktor die tesselaren Laplaceschen Kugelfunktionen.

Gemäss (37) entspricht jeder Zahl l eine Reihe von $2l+1$ Wellenfunktionen:

$$\psi_l^m = F(E, l) Q_l^m(\vartheta, \varphi) \dots \dots \dots \quad (48)$$

Da nun:

$$(\xi \xi^* + \eta \eta^*)^{2l} = \sum_{m=-l}^{+l} \frac{(2l)!}{(l+m)! (l-m)!} \xi^{l-m} \eta^{l+m} \xi^{*l-m} \eta^{*l+m} \quad (49)$$

invariant ist, wie auch T^l , so transformieren sich (vgl. 45, 47) bei einer Änderung des Systems von Polarkoordinaten die Q_l^m genau so wie die Grössen:

$$\frac{(2l)!}{(l+m)! (l-m)!} \xi^{*l-m} \eta^{*l+m}$$

oder (vgl. 11) wie die Grössen:

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

§ 6. Die Wellenfunktionen im allgemeinen Falle eines freien Atoms.

Auch im Falle eines freien Atoms mit vielen Elektronen, deren

Spins mitberücksichtigt werden, kann man eine Aussage darüber machen, wie die Lösungen der zeitfreien Schrödinger-Gleichung:

$$H\psi = E\psi \dots \dots \dots \quad (50)$$

die zu einem bestimmten Eigenwert E gehören, sich bei Raumdrehungen transformieren. H ist der Hamiltonsche Operator, worin auch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und die Spin-Störung aufgenommen sind. Der Eigenwert E ist die Energie. ψ ist eine Funktion der Raumkoordinaten der Elektronen und der Spinkoordinaten.

Zu einem Eigenwert gehören im allgemeinen mehrere Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung. Es mögen die $\psi^k (k = 1, 2, \dots)$ ein System von linear unabhängigen Funktionen bezeichnen, aus denen jede Eigenfunktion aufgebaut werden kann. Der Hamiltonsche Operator H ist, seiner Form nach, invariant gegen Drehungen des Koordinatensystems. Hieraus ergibt sich, dass die Funktion ψ' , die aus einer Lösung ψ der Schrödinger-Gleichung durch eine Drehung des Koordinatensystems hervorgeht, auch eine Lösung ist. Diese Funktion ψ' muss sodann aber notwendig eine lineare Kombination der vorhergesuchten Lösungen ψ^k sein. Die zum Eigenwert E gehörigen Lösungen ψ^k der Schrödinger-Gleichung transformieren sich also linear bei Drehungen des Koordinatensystems. Ihre Transformationen bilden eine Darstellung der Raumdrehungsgruppe. Diese Darstellung lässt sich nach dem in § 4 besprochenen in irreduzible Darstellungen zerlegen, wenn sie nicht schon irreduzibel ist. Wir betrachten einen solchen Bestandteil, der vom Grade $2j + 1$ sei. Das bedeutet aber, dass dieser irreduzible Teil der Darstellung von $2j + 1$ Wellenfunktionen ψ_j^M induziert wird, die so gewählt werden können, dass sie sich transformieren wie die $2j + 1$ Monome $\xi^{j+M} \eta^{j-M}$.

Wenn wir jetzt in den Hamiltonschen Operator ein Störungsglied aufnehmen, dass invariant ist gegenüber Raumdrehungen, so ist es möglich dass Wellenfunktionen, die vor der Einführung der Störung zum selben Eigenwert E gehörten, übergehen in Wellenfunktionen, die zu mehreren verschiedenen Eigenwerten E_1, E_2, \dots, E_n gehören. Man sagt, dass der Eigenwert sich gespalten hat. Wenn wir nachher die Störung wieder rückgängig machen, d.h. sie nach Null konvergieren lassen, so müssen die neuen Wellenfunktionen schliesslich übergehen in Linear-Kombinationen der ungestörten. Für jeden Eigenwert E_k transformieren sich diese zugehörigen Linear-Kombinationen untereinander bei einer Raumdrehung: die Möglichkeit der Aufspaltung bedeutet also, dass die

durch die ungestörten Wellenfunktionen induzierte Darstellung reduzibel war. Die Energieniveaus bei denen die zugehörige Darstellung irreduzibel ist, können sich also bei einer Störung des besprochenen Typus nicht mehr aufspalten (im entgegengesetzten Fall spricht man von zufälliger Entartung). In der Spektroskopie nennt man j die innere Quantenzahl des entsprechenden stationären Zustandes, wenn $2j + 1$ sein Entartungsgrad ist. Ihrer Bedeutung nach ist j die Quantenzahl des totalen Impulsmoments des Atoms im betreffende stationären Zustand. Mittels der quantenmechanischen Definition der Operatoren, die den Komponenten des totalen Impulsmoments entsprechen und die eng mit dem Resultat infinitesimaler Drehungen zusammenhängt, lässt sich diese Behauptung beweisen¹⁾. An dieser Stelle gehen wir darauf jedoch nicht näher ein. Die Einführung eines homogenen Magnetfeldes hebt die in Rede stehende Invarianz des Hamiltonschen Operators auf, und die $2j + 1$ -fache Entartung wird aufgehoben, d.h. man hat jetzt $2j + 1$ Wellenfunktionen, die sich durch den Wert einer „magnetischen Quantenzahl“ unterscheiden und die zu verschiedenen Energieniveaus gehören.

Da M der Komponente des totalen Impulsmoments der Z -Achse entlang entspricht, was sich mittels infinitesimaler Drehungen beweisen lässt, so bilden die ungestörten Eigenfunktionen ψ_j^M eine nullte Näherung der gestörten Eigenfunktionen im Fall eines homogenen, längs der Z -Achse gerichteten, schwachen Magnetfeldes.

Da j sowohl ganz-, wie halbzahlig sein kann, treten auch zweideutige Darstellungen (n.l. die von geradem Grad) auf. Für die physikalischen Anwendungen bildet dies aber keine Schwierigkeit.

§ 7. Die Spin-Bahnkoppelung.

In diesem Paragrafen wollen wir die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen etwas näher untersuchen und auch ein Beispiel der im vorige Paragrafen besprochenen Reduktion geben. Die Terme in der Schrödinger-Gleichung (50), die sich auf die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn beziehen, können oft als eine kleine Störung aufgefasst werden. Wir vernachlässigen sie und lösen sodann die Schrödinger-Gleichung, die nur noch die Raumkoordinaten aber nicht mehr die Spinkoordinaten enthält. Da auch nach oben genannter Vernachlässigung der Hamiltonsche Operator der Form nach invariant ist gegenüber Raumdrehungen, so induzieren die zu einem bestimmten nicht zufällig entarteten Eigenwert gehörigen nur von den Raumkoordinaten abhängigen

¹⁾ Vgl. H. Weyl, loc. cit. Kap. IV, § 35.

Lösungen ψ_l^m eine irreduzible Darstellung der Raumdrehungsgruppe. Die $2l+1$ zu dieser Darstellung gehörigen Wellenfunktionen lassen sich so wählen, dass sie sich transformieren wie die $2l+1$ Monome (Vgl. § 6):

$$\xi^{l+m} \eta^{l-m} \quad (m = l, l-1, \dots, -l)$$

Die ψ_l^m sind eindeutige Funktionen und transformieren sich auch eindeutig. Der Grad der Darstellung ist also ungerade und die Quantenzahl l des totalen Impulsmoments ist immer ganzzahlig. In § 5 haben wir beim Ein-Elektronenproblem ein Beispiel einer solchen eindeutigen Darstellung gefunden. Die ψ_l^m waren in diesem Fall bis auf einen vom Radius unabhängigen Faktor einfach identisch mit den (eindeutigen) tresseralen Kugelfunktionen.

Wir können die Lösungen ψ_l^m mit jeder willkürlichen Funktion der Spinkoordinaten multiplizieren, das Produkt wird noch immer eine Lösung der Schrödingergleichung unter Vernachlässigung der Spinterme sein.

Als Spinkoordinate führt man am besten die Komponente des Spinimpulsmoments s_z eines Elektrons längs einer festen Achse (wir wählen die Z -Achse des Koordinatensystems) ein. Die Wellenfunktion ist sodann eine Funktion der raumlichen Koordinaten der n Elektronen und der Spinkoordinaten $s_z^{(1)}, \dots, s_z^{(n)}$. Die Spinkoordinate eines Elektrons kann nur zwei Werte annehmen und zwar:

$$s_z = +\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \text{ oder } s_z = -\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \quad \dots \quad (51)$$

Die zwei Zustände des Elektrons, wo die Komponente des Spins den ersten bzw. den zweiten dieser zwei Werte hat, kennzeichnen wir durch zwei Symbole S_+ und S_- . Sie können aufgefasst werden als „Funktionen“ der Spinkoordinaten: $S_+(s_z)$ und $S_-(s_z)$ und zwar so, dass:

$$\begin{aligned} S_+\left(+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}\right) &= 1 & S_-\left(+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}\right) &= 0 \\ S_+\left(-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}\right) &= 0 & S_-\left(-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}\right) &= 1 \end{aligned} \quad \dots \quad (52)$$

Andere Werte von s_z gibt es ja nicht. Im allgemeinen wird der Zustand des Elektrons, aus einer Superposition dieser zwei durch S_+ und S_- angegeben Zustände bestehen; d.h. es wird eine Messung der Spinkomponente mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit den Wert $+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ bzw. $-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ liefern. Die entsprechende

Spinfunktion schreiben wir in der Form $pS_+ + qS_-$ wo $|p|^2$ und $|q|^2$ die zwei erwähnten Wahrscheinlichkeiten vorstellen.

Die Wellenfunktion eines Elektrons $\psi(x, y, z, s_z, t)$, die von den Raumkoordinaten, den Spinkoordinaten und der Zeit abhängt, lässt sich schreiben als eine Summe:

$$\psi(x, y, z, s_z, t) = \psi_a(x, y, z, t) S_+(s_z) + \psi_\beta(x, y, z, t) S_-(s_z) \quad (53)$$

Es lassen sich S_+ und S_- formal als Eigenfunktionen der Z -Komponente des Spins auffassen, die den zwei möglichen Eigenwerten $+\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2\pi}$ und $-\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2\pi}$ angehören. Die Formel (53) ist sodann formal eine Entwicklung der Wellenfunktion $\psi(x, y, z, s_z, t)$ nach diesen Eigenfunktionen mit den Entwicklungskoeffizienten ψ_a und ψ_β . Ist die Wellenfunktion normiert, d.h. ist:

$$\int(|\psi_a|^2 + |\psi_\beta|^2) dV = 1 \quad \dots \quad (54)$$

so sind $|\psi_a|^2 dV$ bzw. $|\psi_\beta|^2 dV$ die Wahrscheinlichkeiten dafür, dass das Elektron sich im Raumelement dV befindet und das Impulsmoment $+\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2\pi}$ bzw. $-\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2\pi}$ der Z -Achse entlang hat.

Nach einer Drehung des Koordinatensystems hat man zwei Funktionen S'_+ und S'_- , die die Zustände des Elektrons angeben, wo die Spinkomponente längs der neuen Z -Achse $+\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2\pi}$ resp. $-\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2\pi}$ ist. Da diese zwei Zustände als eine Superposition der durch S_+ und S_- gekennzeichneten Zustände aufgefasst werden können, so müssen S'_+ und S'_- sich linear ausdrücken in S_+ und S_-

$$\begin{aligned} S'_+ &= \alpha S_+ + \beta S_- \\ S'_- &= \gamma S_+ + \delta S_- \end{aligned} \quad \dots \quad (55)$$

Dies ist eine Darstellung vom Grade zwei der Raumdrehungsgruppe. Es lassen sich also zwei lineare Kombinationen von S_+ und S_- wählen, die sich transformieren wie ξ und η . Nach dem auf S. 14 gesagten (Definition der Impulsmoment-Operatoren mit Hilfe von infinitesimalen Drehungen), müssen diese Kombinationen eben Zustände mit Impulsmoment $+\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2\pi}$ und $-\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2\pi}$ entsprechen; wir dürfen daher festsetzen dass S_+ und S_- selber sich wie ξ und η transformieren. Die in § 1 eingeführte Bezeichnung Spinvektor wird hierdurch erklärt.¹⁾ Die hier betrachtete Darstellung ist zweideutig.

1) Vgl. W. Pauli, Zs. f. Phys. 43, 601, 1227.

Die allgemeinste Funktion der Spinkoordinaten $\psi_\alpha S_+ + \psi_\beta S_-$ ist invariant gegenüber Drehungen des Koordinatensystems, worauf sich S_+ und S_- beziehen. Es transformieren sich also ψ_α und ψ_β wie ξ^* und η^* . In jedem Raumzeitpunkt lassen sich drei Koordinatenrichtungen so wählen, dass ψ_α und ψ_β in Bezug auf dieses X, Y, Z -System reell, bzw. Null werden. Aus § 1 entnimmt man, dass diese Richtungen mit dem Achsenkreuz zusammenfallen, das gemäss den Formeln (6) mit Hilfe von $\xi = \psi_\alpha^*$, $\eta = \psi_\beta^*$ konstruiert werden kann. Die Z -richtung dieses Achsenkreuzes gibt die Richtung des Spins im betrachteten Raum-Zeitpunkt.

Bei n Elektronen können die Zustände, was ihre Spins anbelangt durch Produkte von den Spinfunktionen der einzelnen Elektronen gekennzeichnet werden:

$$\prod_{k=1}^n S_{s_k}^{(k)} \quad \left(s_k = +\frac{h}{4\pi}, -\frac{h}{4\pi} \right) \dots \dots \quad (56)$$

wo $S_{s_k}^{(k)}$ sich auf das k^{te} Elektron bezieht. Es gibt 2^n solcher Produkte: sie transformieren sich bei einer Raumdrehung gemäss einer Darstellung der Raumdrehungsgruppe vom Grade 2^n . Denken wir uns diese Darstellung ausreduziert, so erhält man jeweils eine Anzahl von linearen Kombinationen von Produkten der Form (56) die sich untereinander irreduzibel transformieren. Diese linearen Kombinationen ψ_s^n kann man so wählen, dass sie sich transformieren, wie:

$$\xi'^{s+n} \eta'^{s-n} \dots \dots \quad (57)$$

Analog an § 6 deuten wir s als die Quantenzahl des resultierenden Spins der Elektronen, n als die Quantenzahl der Komponente längs der Z -Achse.

Wir wählen nun als Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit Vernachlässigung der Spinbahnkoppelung die Funktionen $\psi_l^m \psi_s^n$. Sie gehören zu einem Bahndrehimpulsmoment $l \cdot \frac{h}{2\pi}$ und einem Spindrehimpulsmoment $s \cdot \frac{h}{2\pi}$. Es transformieren sich die $\psi_l^m \psi_s^n$ gemäss einer im allgemeinen reduziblen Darstellung, wie:

$$\xi^{l+m} \eta^{l-m} \xi'^{s+n} \eta'^{s-n} \dots \dots \quad (58)$$

Die Einführung der Spinbahnkoppelung hat Aufspaltung der Energieniveaus zur Folge, und die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind nicht allein durch das Bahndrehimpulsmoment

charakterisiert, sondern auch noch durch das totale Impulsmoment $j \cdot \frac{h}{2\pi}$ des Atoms. Die $2j+1$ zu einem bestimmten Eigenwerte gehörigen Lösungen ψ_j^M der Schrödinger-Gleichung in diesem Fall haben wir im vorigen Paragrafen besprochen. Ihre Transformationen werden dargestellt durch die Transformationen der $2j+1$ Monome $a^{j+M} b^{j-M}$, wenn (a, b) ein Spinvektor ist. Wir nennen diesen Vektor (a, b) um Verwechslung mit den in diesem Paragrafen eingeführten Spinvektoren (ξ, η) und (ξ', η') , zu verhindern. Wenn man die Spin-Bahnkoppelung nach Null gehen lässt, so werden die $2j+1$ Funktionen ψ_j^M gleich lineare Kombinationen $\psi_j'^M$ der Funktionen $\psi_l^m \psi_s^n$ ¹⁾, deren Transformationen eine irreduzible Darstellung vom Grad $2j+1$ der Raumdrehungsgruppe bilden sollen, da die Invarianz des Hamiltonschen Operators nicht vernichtet ist. Diese linearen Kombinationen $\psi_j'^M$ suchen wir, sie sind eine nullte Näherung für die Lösungen ψ_j^M der vollständigen Schrödinger-Gleichung. Dazu bilden wir lineare Kombinationen der Monome $\xi^{l+m} \eta^{l-m} \xi'^s + n \eta'^{s-n}$, die sich transformieren wie $a^{j+M} b^{j-M}$. Dies bedeutet eine Reduktion der Darstellung durch die Transformationen der $\xi^{l+m} \eta^{l-m} \xi'^s + n \eta'^{s-n}$.

Wir führen die Invariante ein:

$$\Phi_{l,s,j} = (-\eta' \xi + \eta \xi')^{l+s-j} (-b \xi + a \eta)^{j+l-s} (-b \xi' + a \eta')^{j+s-l} \quad (59)$$

wo: $l+s \geq j \geq |l-s|$ sein muss, damit Φ ein Polynom ist. Dieses Polynom lässt sich zerlegen in Terme, welche die Form haben: $a^{j-M} b^{j+M}$ mal eine lineare Kombination von Produkten der Form $\xi^{l+m} \eta^{l-m} \xi'^s + n \eta'^{s-n}$.

Analog dem am Schluss von § 5 gesagten werden diese lineare Kombinationen sich transformieren wie:

$$\frac{(2j)!}{(j-M)!(j+M)!} a^{j+M} b^{j-M} \dots \dots \quad (60)$$

und also eine irreduzible Darstellung vom Grad $2j+1$ induzieren²⁾.

1) Von der Entartung, die den Permutationen der verschiedenen Elektronen entspricht, sehen wir vorläufig ab.

2) Das hier benutzte Verfahren lässt sich ganz allgemein gebrauchen zur Ausreduktion von „Produkten“ zweier irreduziblen Darstellungen der Raumdrehungsgruppe. Es ist ein Beweis des Satzes:

$$D_l \cdot D_s = D_{l+s} + \dots + D_{|l-s|}.$$

(Vgl. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Kap. III, § 30.)

Damit ist unser Zweck erreicht; wenn wir in den eben genannten linearen Kombinationen die $\xi^{l+m}\eta^{l-m}\xi'^{s+n}\eta'^{s-n}$ ersetzen durch die sich gleich transformierenden $\psi_l^m \cdot \psi_s^n$, so sind diese linearen Kombinationen gleich den Funktionen ψ_j^M , die sich ergeben, wenn die Spin-Bahnkoppelung nach Null geht.

Bis jetzt haben wir von jener Entartung der Energieeigenwerte abgesehen, welche auf der Äquivalenz der Elektronen beruht. Wenn man in einer Wellenfunktion ψ_j^M die Koordinaten eines Elektrons vertauscht mit den Koordinaten eines andren, so ist die neue Funktion $\tilde{\psi}_j^M$ noch immer eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, da ja der Hamiltonsche Operator symmetrisch in allen Elektronen ist. Diese Funktion gehört also zum selben Eigenwert. Der durch diese neue Funktion $\tilde{\psi}_j^M$ gekennzeichnete Zustand des Atoms wird von dem durch ψ_j^M definierten Zustand aber physikalisch nicht verschieden sein, da wir eine stattgefundene Vertauschung von zwei Elektronen nicht beobachten können. Die allgemeinste Lösung der Wellengleichung für einen bestimmten Zustand wird also aus irgendeiner linearen Kombination der Funktion ψ_j^M und der aus ihr durch Vertauschung der Elektronen hervorgegangenen Funktionen bestehen. Die quantenmechanische Fassung des Pauli'schen Ausschliessungsprinzips besagt, dass nur solche stationäre Zustände in der Natur vorkommen, deren zugehörigen Wellenfunktionen antisymmetrisch sind in den Koordinaten der Elektronen; d.h. der Wert der Wellenfunktion wird mit -1 multipliziert, wenn man die Werte der Raum- und Spinkoordinaten zweier Elektronen mit einander vertauscht. Die Wellenfunktionen werden also dargestellt durch solche Linearkombinationen $\sum_p \pm {}^p \psi_j^M$ der erwähnten Art, welche antisymmetrisch in allen Elektronen sind¹⁾. Ihre Transformationseigenschaften bei Raumdrehungen sind aber offenbar dieselben wie die der Funktion ψ_j^M , von der wir ausgingen.

§ 8. Berechnung von Matrixelementen.

In der Quantenmechanik treten vielfach Integrale auf der Form:

$$\Omega_{kl} = \int \psi_k^* \Omega \psi_l d\tau \dots \dots \dots \quad (61)$$

¹⁾ $\sum_p \pm$ bedeutet Summation über alle Permutationen, und zwar so, dass bei geraden Permutationen das $+$ Zeichen, bei ungeraden das $-$ Zeichen gewählt wird. Bei gegebener Wahl der Zahl s in (57) müssen die ψ_l^m den Symmetriecharakter $[1/2N + s] + [1/2N - s]$ aufweisen, damit die in Rede stehende Summe nicht identisch verschwindet.

Es sind ψ_k und ψ_l Lösungen der zeitfreien Schrödinger-Gleichung, die im allgemeinen verschiedenen Eigenwerten entsprechen; Ω ist irgendein Operator, der auf ψ_l wirkt, $\int d\tau$ bedeutet Integration über alle Raumkoordinaten samt Summation über die Werte aller Spinkoordinaten. Es wird Ω_{kl} das Matrixelement des Operators Ω in Bezug auf die Eigenfunktionen ψ_k und ψ_l genannt.

Man interessiert sich oft nur für die Verhältnisse von zu verschiedenen Paaren von Eigenfunktionen gehörigen Matrixelementen Ω_{kl} und $\Omega_{k'l'}$. Wir wollen hier speziell den Fall betrachten eines freien Atoms und fragen nach allen Matrixelementen eines Operators in Bezug auf diejenige Eigenfunktionen, die sich auf dasselbe Anfangs- bzw. Endniveau beziehen, und die sich nur durch die Werte der Quantenzahl M unterscheiden. In diesem Fall sind die obengenannten Verhältnisse oft vollkommen durch die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen und des Operators bei Raumdrehungen bestimmt, und es ist von Kramers¹⁾ gezeigt worden wie diese Verhältnisse mittels der in den vorigen Paragraphen behandelten Darstellungsweise dieser Transformationseigenschaften leicht berechnet werden können. Wir werden in diesem Paragraphen einige Beispiele für die Berechnung von solchen Matrixelementen und im dritten Kapitel einige physikalische Anwendungen geben.

Als erstes Beispiel behandeln wir das Integral (61) für den Fall eines bei Raumdrehungen invarianten Operators Ω . In § 6 haben wir nachgewiesen, dass die $2j+1$ Wellenfunktionen, die zu einem stationären Zustand mit der Quantenzahl j gehören, sich so wählen lassen, dass sie sich transformieren wie $\xi^{j+M} \eta^{j-M}$. Wir bilden mit Hilfe eines beliebigen konstanten Spinvektors (a, b) die Invariante:

$$Q^{2j} = (-b\xi + a\eta)^{2j} , \dots \quad (62)$$

und bemerken, dass diese Invariante die $2j+1$ Monome $M_j^M = \xi^{j+M} \eta^{j-M}$ zusammenfasst. Nach Ausschreiben des rechten Gliedes in (62) erscheint das Monom M_j^M multipliziert mit dem Faktor $\binom{2j}{j+M} a^{j-M} b^{j+M} (-1)^{j+M}$. Wenn wir uns die Monome M_j^M durch die Wellenfunktionen ψ_j^M ersetzt denken, so sind diese also in einer Invariante zusammengefasst.

Das Integral:

$$\int Q^{*2j'} \Omega Q^{2j} d\tau = \int (-b^* \xi^* + a^* \eta^*)^{2j'} \Omega (-b\xi + a\eta)^{2j} d\tau . \quad (63)$$

bedeutet sodann ein Polynom in a, b, a^*, b^* , dessen Koeffizienten Integrale der Form (61) sind, wo an Stelle der Wellenfunktionen

¹⁾ H. A. Kramers, Proc. Kon. Akad. Amst. XXXIII 953, XXXIV 965.

ψ_j^M aber $\xi^{j+M} \eta^{j-M}$ geschrieben ist. Dies gibt an, dass die explizite Form der Wellenfunktionen uns nicht interessiert, sondern nur ihre durch $\xi^{j+M} \eta^{j-M}$ gekennzeichneten Transformationseigenschaften. Jedes Integral (61) erscheint multipliziert mit einem Faktor der Form $(-1)^{j'+M'} (-1)^{j+M} \binom{2j'}{j'+M'} \binom{2j}{j+M} a^{j-M} b^{j+M} a^{*j'-M'} b^{*j+M'}$. Da wir die Wellenfunktionen und den Operator nicht kennen, können wir die Integration nicht ausführen. Die Form (62), in der wir alle diese Integrale zusammen gefasst haben, ermöglicht uns aber unmittelbar etwas über das Resultat der Integration aus zu sagen. Der Integrand in (63) ist eine Invariante gegenüber Raumdrehungen und wird über einen invarianten Bereich integriert. Das Resultat der Integration muss also offenbar eine Invariante sein, und zwar ein Polynom in a , b , a^* und b^* .

Nach dem Resultat von § 4 muss also a im selben Grad wie a^* , b im selben Grad wie b^* vorkommen, wenn die Invariante nicht identisch Null ist. Für $j' = j$, wird das Resultat der Integration nach § 4 die einzige mögliche Invariante:

$$\int Q^{*2j} \Omega Q^{2j} d\tau = C_j (aa^* + bb^*)^{2j}, \dots \quad (64)$$

während für den Fall $j' \neq j$ das Integrationsresultat von (63) gleich Null ist. Schreiben wir das rechte Glied von (64) aus als eine Summe von Termen, welche die Form $C_j \binom{2j}{j+M} (aa^*)^{j-M} (bb^*)^{j+M}$ haben, so dürfen wir, da (a, b) ein konstanter Spinvektor ist, diese Terme je für sich denjenigen Termen des Integrals (63) gleich setzen, welche dieselben Potenzen von a , b , a^* , und b^* enthalten.

Dies führt uns zum Resultat:

$$\int \xi^{*j'+M'} \eta^{*j'-M'} \Omega \xi^{j+M} \eta^{j-M} d\tau = C_j \binom{2j}{j+M}^{-1} \delta_{jj'} \delta_{MM'}, \quad (65)$$

$$\delta_{jj'} = \begin{cases} 1 & \text{für } j' = j \\ 0 & \text{für } j' \neq j \end{cases} \quad \delta_{MM'} = \begin{cases} 1 & \text{für } M' = M \\ 0 & \text{für } M' \neq M \end{cases}$$

Eine wirkliche Integration mit bekannten Wellenfunktionen und bekanntem Operator würde notwendig dasselbe Resultat liefern. Der Wert der Konstante C_j ist von der besonderen Form der Wellenfunktionen und des Operators abhängig, nicht aber von M .

Wir geben jetzt noch ein Beispiel der Berechnung der Matrixelemente von Operatoren die sich transformieren wie $X^{r+s} Y^{r-s}$, wo (X, Y) ein Spinvektor ist. Diese $2r+1$ Operatoren:

$$\Omega_s (s = +r, +r-1, \dots, -r) \quad \dots \quad (66)$$

sind in den physikalischen Anwendungen eindeutig definiert; es muss in diesem Fall also offenbar r ganzzahlig sein.

Indem wir uns wieder für ihre Transformationseigenschaften interessieren, schreiben wir, wie wir vorher an Stelle der Wellenfunktionen ψ_j^M die $\xi^{j+M} \eta^{j-M}$ schrieben, für die $2r+1$ Operatoren die Monome $X^{r+s} Y^{r-s}$ und fassen sie zusammen in der Invariante:

$$\Omega = (-BX + AY)^{2r}, \dots \quad (67)$$

wo (A, B) ein Spinvektor ist, der bei späteren Integrationen als eine Konstante aufgefasst wird, wie vorher der Spinvektor (a, b) .

Das Integral:

$$\Omega_j^{j'} = \int Q^{*2j'} \Omega Q^{2j} dt = \int (-b^* \xi^* + a^* \eta^*)^{2j'} (-BX + AY)^{2r} (-b \xi + a \eta)^{2j} dt \quad (68)$$

ist wieder ein Polynom in den Variablen a, b, a^*, b^*, A und B , dessen Koeffizienten Integrale der Form (61) sind, wo an Stelle der Wellenfunktionen und Operatoren die betreffenden Monome geschrieben sind, die ihre Transformationseigenschaften kennzeichnen.

Auch hier wird das Resultat ein invariantes Polynom in a, b, a^*, b^*, A, B sein, das wir sofort hinschreiben können. Das Polynom muss ganz rational aufgebaut sein aus den Grundinvarianten $(aa^* + bb^*)$, $(-bA + aB)$ und $(a^*A + b^*B)$ (Vgl. § 4). Eine zweite Forderung ist, dass a, a^*, b, b^*, A und B im selben Grad vorkommen müssen, wie im Integrand, da sie ja bei der Integration als konstante Faktoren auftreten. Diese Forderungen beschränken die möglichen Wertpaare für j und j' . Die zwei letzteren Grundinvarianten ermöglichen es, dass bei einer von Null verschiedener Invariante die Summe $2j'$ der Exponenten von a^* und b^* sich höchstens um $2r$ von der Summe $2j$ der Exponenten von a und b unterscheidet, denn es kommen A und B im Integrand homogen vom Grad $2r$ vor. Dies bedeutet, dass $j' = j+r, j+r-1, \dots, |j-r|$ sein kann und dass das Resultat der Integration wird:

$$\begin{aligned} \Omega_j^{j+r} &= C_j^{j+r} (aa^* + bb^*)^{2j} (a^*A + b^*B)^{2r} \\ \Omega_j^{j+r-1} &= C_j^{j+r-1} (aa^* + bb^*)^{2j-1} (a^*A + b^*B)^{2r-1} (-bA + aB) \\ &\dots \\ \Omega_j^{|j-r|} &= C_j^{|j-r|} (aa^* + bb^*)^{2j-2r} (-bA + aB)^{2r} \end{aligned} \quad (69)$$

Für $|j'-j| > r$ oder $j+j' < r$ ist das Resultat der Integration gleich Null. Der Wert der Konstanten $C_j^{j'}$ in einem vorgegebenen Fall ist von der besonderen Form der Wellenfunktionen und der Operatoren abhängig, und auch im besondren von j , nicht aber von M . Wir zerlegen nun das Resultat in Terme, die je für sich mit $A^{r-s} B^{r+s}$ multipliziert erscheinen; diese Terme beziehen sich

je für sich auf einen bestimmten der $2r + 1$ Operatoren. Sodann können wir alle diese Terme wieder, wie im vorigen Beispiel, zerlegen nach Potenzen des Spinvektors (a, b) . Die Koeffizienten, womit $a^{*j' - M'} a^{j - M} b^{*j' + M'} b^{j + M}$ multipliziert erscheinen liefern uns sodann die gesuchten Integrale der Form (61). Wir werden dies im dritten Kapittel für einen Sonderfall ausführen.

Die Resultate (69) waren ganz unabhängig von der besondren Wahl der Operatoren Ω ; bei späteren Anwendungen ist es oft nützlich eine spezielle Form für sie zu wählen. Bei einer solchen Wahl soll man darauf achten, dass das Resultat der Integration nicht identisch gleich Null wird.

Im besondren ersetzen wir $X^{r+s} Y^{r-s}$ durch einen Operator, der ein Polynom in $\xi, \eta, \frac{\partial}{\partial \xi}$ und $\frac{\partial}{\partial \eta}$ ist. Da $\left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \eta \frac{\partial}{\partial \eta}\right)$ eine Invariante ist, so transformieren sich $\frac{\partial}{\partial \xi}$ und $\frac{\partial}{\partial \eta}$ wie ξ^* und η^* ; und wir können mittels dem konstanten Spinvektor (A, B) die Grundinvarianten $(-B\xi + A\eta)$ und $(+A\frac{\partial}{\partial \xi} + B\frac{\partial}{\partial \eta})$ aufbauen. Der invariante Operator (67) ersetzen wir sodann durch einen Operator in $\xi, \eta, \frac{\partial}{\partial \xi}$ und $\frac{\partial}{\partial \eta}$ von der Form:

$$(-BX + AY)^{2r} = (-B\xi + A\eta)^{r+q} \left(A\frac{\partial}{\partial \xi} + B\frac{\partial}{\partial \eta}\right)^{r-q} \quad (70)$$

Das rechte Glied ist wieder ein Polynom in A und B , das homogen ist vom Grade $2r$, die Koeffizienten von $A^{r-s} B^{r+s}$ sind also die gesuchten Operatoren. Vorläufig ist der Wert von q noch willkürlich; er wird aber durch die Forderung, dass das Resultat der Integration nicht Null sein darf, bestimmt.

Wir bemerken noch, dass die Reihenfolge der Faktoren in (70) willkürlich ist, da ja gilt:

$$(-B\xi + A\eta) \cdot \left(A\frac{\partial}{\partial \xi} + B\frac{\partial}{\partial \eta}\right) = \left(A\frac{\partial}{\partial \xi} + B\frac{\partial}{\partial \eta}\right) \cdot (-B\xi + A\eta) \quad (71)$$

Setzen wir jetzt den Operator (70) in (68) ein, so wird der Integrand ein Polynom, das homogen vom Grad $2r$ in A und B , homogen vom Grad $2j + 2q$ in ξ und η , und homogen von Grad $2j'$ in ξ^* und η^* ist. Aus (65) folgt, dass die Integration nur dann nicht identisch Null liefert, wenn der Integrand homogen vom selben Grade in ξ und η , wie in ξ^* und η^* ist. Hieraus folgt, dass gelten muss:

$$j' = j + q \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (72)$$

Hierdurch ist der Operator (70) bestimmt.
Es ist:

Die Form des Operators ist in diesem Fall also für jedes besondere Integral verschieden.

Eine andre Methode die Monome in X und Y durch spezielle Operatoren zu ersetzen, besteht darin, dass man setzt:

$$X = \xi - \eta^*, \quad Y = \eta + \xi^* \quad \dots \quad (73)$$

$$(-BX + AY)^{2r} = ([-B\xi + A\eta] + [A\xi^* + B\eta^*])^{2r} \quad . \quad (74)$$

Das Integral (68) wird dadurch sofort zurückgeführt auf Integrale der Form (65) und man bekommt immer ein von Null verschiedenes Resultat wenn die Zahlen j', j, r die Seiten eines Dreiecks bilden können ($j + j' \geq r$, $|j - j'| \leq r$).

Bei den Anwendungen der symbolischen Methode, die wir im dritten Kapitel auf die Berechnung der Multipolintensitäten machen, haben wir nicht den Ansatz (73) sondern (70) benutzt, weil die notwendigen Rechnungen sich dabei einfacher gestalten.

KAPITEL II.

DIE MULTIPOLSTRAHLUNG.

§ 1. *Der Hertzsche Vektor.*

In diesem Kapitel wollen wir, ausgehend von den Gleichungen der Elektronentheorie, das Strahlungsfeld eines Atoms oder Moleküls zerlegen in verschiedene Arten von Strahlung, die man mit Dipol-, Quadrupol-, Octopol-, und zusammen mit dem Namen Multipolstrahlung bezeichnet. Es wird sich zeigen, dass diese Zerlegung sich mit den im ersten Kapitel gegebenen gruppen-theoretischen Überlegungen einfach machen lässt. Die Behandlung der Ausstrahlung von im Raum bewegten Punktladungen gestaltet sich am einfachsten durch Einführung des Hertzschen Vektors. Wir gehen aus von den bekannten Gleichungen der Elektronentheorie:

$$\begin{aligned}\Box \varphi &= -4\pi\varrho & \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \text{grad } \varphi \\ \Box \mathbf{A} &= -\frac{4\pi}{c} \varrho \mathbf{V} & \mathbf{H} &= \text{rot } \mathbf{A} \\ \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \text{div } \mathbf{A} &= 0\end{aligned}. \quad (1)$$

Hierin ist: φ das skalare Potential.

\mathbf{A} das Vektorpotential.

ϱ die Ladungsdichte.

\mathbf{V} die Geschwindigkeit der Ladung.

\mathbf{E} der elektrische Vektor.

\mathbf{H} der magnetische Vektor.

c die Lichtgeschwindigkeit.

$$\Box = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial T^2}.$$

Wir führen nun einen Vektor σ und einen Vektor \mathbf{Z} (den Hertzschen Vektor) ein in folgender Weise:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \varrho \mathbf{V} \quad \text{div } \sigma = -\varrho \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial t} \quad \varphi = -\text{div } \mathbf{Z}$$

Sodann gilt:

$$\square \mathbf{Z} = -4\pi\sigma \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

und:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} \text{rot} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial t} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$\mathbf{E} = \text{rot rot } \mathbf{Z} - 4\pi\sigma$$

Im ladungsfreien Raum ausserhalb des strahlenden Systems vereinfacht sich die letzte Formel zu:

$$\mathbf{E} = \text{rot rot } \mathbf{Z}.$$

Eine Lösung der Gleichung (3) ist:

$$\mathbf{Z}_P = \int \frac{\{\sigma\}}{R} dV \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

Es ist R der Abstand vom Integrationselement dV zum Aufpunkt P , wo \mathbf{Z} bestimmt werden soll. Die Integration ist über den ganzen Raum zu erstrecken. Die Bedeutung der Klammer $\{\}$ ist die folgende: Wenn man den Wert von \mathbf{Z} zur Zeit T in P bestimmen will, so hat man bei der Integration in jedem Raumelement dV den Wert von σ zur Zeit $t = T - \frac{R}{c}$ zu nehmen.

Es ist $T - t = \frac{R}{c}$ gleich der Zeit, welche das Licht braucht um von dV nach P zu kommen.

Wir betrachten nun speziell den Fall der Ausstrahlung eines Atoms oder Moleküls und suchen die Werte von \mathbf{E} und \mathbf{H} in grossem Abstand. Nur Terme in \mathbf{E} und \mathbf{H} , die wie $\frac{1}{R}$ nach Null gehen, liefern einen Beitrag zur Ausstrahlung, denn nur diese liefern bei der Berechnung des Energiestroms durch eine Kugelfläche mit grossem Radius einen von diesem Radius unabhängigen Betrag.

Wir können sodann für \mathbf{Z} schreiben:

$$\mathbf{Z}_P = \frac{1}{R} \int \{\sigma\} dV \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

Es ist $R^2 = \overline{OP}^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$, wo X, Y, Z die Koordinaten vom Aufpunkt P sind und O der Nullpunkt des Koordinatensystems ist.

Da wir es immer mit positiven und negativen Punktladungen zu tun haben, so vereinfacht sich das Integral zu einer Summe:

$$\mathbf{Z}_P = \frac{1}{R} \sum_k e_k \{ \mathbf{r}_k \} \quad \dots \dots \quad (7)$$

wo die Summation über alle Teilchen zu erstrecken ist. Es ist \mathbf{r}_k ein Vektor, dessen Komponenten x_k, y_k, z_k die Koordinaten des k^{ten} Teilchens sind; e_k ist die Ladung des k^{ten} Teilchens.

Man hat \mathbf{r}_k immer zur Zeit $t'_k = T - \frac{R_k}{c}$ zu nehmen, wo:

$$R_k = \sqrt{(X - x_k)^2 + (Y - y_k)^2 + (Z - z_k)^2}$$

Zur Berechnung von \mathbf{E} und \mathbf{H} ist es von Wichtigkeit eine Formel für \mathbf{Z}_P zu geben, wo \mathbf{r}_k in allen Termen sich auf die selbe Zeit bezieht.

Dazu betrachten wir das komplexe Integral:

$$I = \frac{1}{2\pi i} \int_c \frac{\frac{d\mathbf{r}_k(\tau)}{d\tau} d\tau}{\tau - t - \frac{(\mathbf{r}_k(\tau), \delta)}{c}} \quad \dots \dots \quad (8)$$

Dies ist ein Integral längs einer geschlossenen Kurve C in einer komplexen τ -Ebene, wo $t = T - \frac{R}{c}$ ist und $\mathbf{r}_k(\tau)$ als eine Funktion der Integrationsvariable τ aufgefasst wird. Der Nenner $\tau - t - \frac{(\mathbf{r}_k(\tau), \delta)}{c}$, wo δ der Einheitsvektor in der Richtung \overline{OP} ist, hat eine Nullstelle für $\tau = t'$ und es soll die Integrationskurve so gewählt werden, dass t' innerhalb dieser Kurve liegt. Die Vektor-Schreibweise (8) bedeutet offenbar drei Integrale, wo für $\frac{d\mathbf{r}_k(\tau)}{d\tau}$ zu schreiben ist $\frac{dx_k(\tau)}{d\tau}$, bzw. $\frac{dy_k(\tau)}{d\tau}$, bzw. $\frac{dz_k(\tau)}{d\tau}$. Es ist I gleich dem Residuum des Integranden und dieses ist gleich:

$$I = \left[\frac{\frac{d\mathbf{r}_k(\tau)}{d\tau}}{1 - \left(\frac{d\mathbf{r}_k(\tau)}{d\tau} \cdot \frac{\delta}{c} \right)} \right]_{\tau=t'} \quad \dots \dots \quad (9)$$

Da: $t' - t - \frac{(\mathbf{r}_k(t') \cdot \delta)}{c} = 0$, und also:

$$\frac{dt}{dt'} = 1 - \left(\frac{d\mathbf{r}_k(t')}{dt'} \cdot \frac{\delta}{c} \right) \quad \dots \dots \quad (10)$$

so ist:

$$\mathbf{I} = \left(\frac{d\mathbf{r}_k}{d\tau} \right)_{\tau=t'} \cdot \frac{dt'}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_k(t')}{dt}$$

Hierin bedeutet $\mathbf{r}_k(t')$ offenbar \mathbf{r}_k zur Zeit $t' = t + \frac{(\mathbf{r}_k(t') \cdot \delta)}{c}$.

Wir beachten nun dass:

$$\mathbf{r}_k(t') = \{\mathbf{r}_k\} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (11)$$

In der Tat gilt:

$$t' = t + \frac{(\mathbf{r}_k(t') \cdot \delta)}{c} = T - \frac{R}{c} + \frac{(\mathbf{r}_k(t') \cdot \delta)}{c} \quad \dots \quad (12)$$

Hierin ist $\frac{R}{c}$ die Zeit, welche das Licht braucht um von O nach P , und, wenn K die Stelle des k^{ten} Elektrons und Q die Projektion von K auf \overline{OP} bedeutet, $\frac{(\mathbf{r}_k(t') \cdot \delta)}{c}$ die Zeit um von O nach Q zu kommen und also $t' - T$ die Zeit welche das Licht für den Weg QP braucht, oder auch näherungsweise für den Weg $KP = R_k$, da ja QP und KP wenig verschieden sind. Diese Approximation bedeutet offenbar Vernachlässigung von Termen in Z , die schneller als $\frac{1}{R}$ nach Null gehen.

Das Integral \mathbf{I} in (8) lässt sich entwickeln. Es gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= \frac{1}{2\pi i} \int \frac{\frac{d\mathbf{r}_k(\tau)}{d\tau}}{(\tau - t)} \cdot \frac{1}{1 - \frac{(\mathbf{r}_k(\tau) \cdot \delta)}{c(\tau - t)}} d\tau = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{c^n} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int \frac{\frac{d\mathbf{r}_k(\tau)}{d\tau} \cdot (\mathbf{r}_k(\tau) \cdot \delta)^n}{(\tau - t)^{n+1}} d\tau \end{aligned} \quad \dots \quad (13)$$

Dies ergibt für $\frac{d\mathbf{r}_k(t')}{dt}$:

$$\frac{d\mathbf{r}_k(t')}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{c^n} \cdot \frac{1}{n!} \cdot \left(\frac{d}{dt} \right)^n \dot{\mathbf{r}}_k \cdot (\mathbf{r}_k \cdot \delta)^n \quad \dots \quad (14)$$

wo $\dot{\mathbf{r}}_k = \frac{d\mathbf{r}_k(t)}{dt}$ ist, und im rechten Glied überall \mathbf{r}_k zur Zeit t zu nehmen ist. Durch Integration nach t findet man:

$$\mathbf{r}_k(t') = \{\mathbf{r}_k\} = \mathbf{r}_k(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{c^n \cdot n!} \left(\frac{d}{dt} \right)^{n-1} \dot{\mathbf{r}}_k(\mathbf{r}_k \delta)^n \quad \dots \quad (15)$$

Dieses Resultat ist vollkommen analog zum Lagrangeschen Entwicklungssatz (Vgl. z.B.: Watson and Whittaker, Modern Analysis, S. 133; an Stelle der dort vorkommenden $f(z)$ und $\varphi(z)$ treten bei uns jeweils drei Funktionen auf). Wir haben nun $\{\mathbf{r}_k\}$ und also auch \mathbf{Z} , als eine Funktion von $t = T - \frac{R}{c}$ gefunden.

Wir gehen sodann zur Berechnung von \mathbf{E} und \mathbf{H} über. Bei einer Differentiation von \mathbf{Z} nach den Koordinaten X, Y, Z (die ja in den Formeln (4) für \mathbf{E} und \mathbf{H} vorkommt), braucht $\frac{1}{R}$ nicht differenziert zu werden, da dies zu Termen Anlass geben würde, die nicht zum Energiestrom beitragen. Es hängt $\{\mathbf{r}_k\}$ nicht explizit von X, Y, Z ab, wohl aber gilt:

$$\frac{d\{\mathbf{r}_k\}}{dX} = \frac{\partial\{\mathbf{r}_k\}}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial X} = -\{\dot{\mathbf{r}}_k\} \cdot \frac{X}{cR}$$

und also:

$$\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial X} = -\dot{\mathbf{Z}} \frac{X}{cR} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (16)$$

Hieraus folgt:

$$\text{rot } \mathbf{Z} = \frac{1}{c} [\dot{\mathbf{Z}} \cdot \delta] \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (17)$$

Es folgt jetzt für \mathbf{E} und \mathbf{H} :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} \text{rot} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial T} = \frac{1}{c^2} \left[\frac{\partial^2 \mathbf{Z}}{\partial t \partial T} \cdot \delta \right]$$

und da $\frac{\partial t}{\partial T} = 1$:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c^2} \left[\frac{\partial^2 \mathbf{Z}}{\partial t^2} \cdot \delta \right] = \frac{1}{c^2} [\ddot{\mathbf{Z}} \cdot \delta] \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (18)$$

und:

$$\mathbf{E} = \text{rot rot } \mathbf{Z} = \frac{1}{c^2} [[\ddot{\mathbf{Z}} \cdot \delta] \cdot \delta] \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (19)$$

Aus diesen Formeln ergibt sich, dass \mathbf{E} und \mathbf{H} gleich gross sind und sowohl senkrecht auf einander wie auf δ stehen.

§ 2. Die Dipol- und die Quadrupolstrahlung.

Wir haben im vorigen Paragrafen für \mathbf{Z} die Entwicklung gefunden:

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{R} \sum_k \left[\mathbf{e}_k \cdot \left\{ \left\{ \mathbf{r}_k + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{c^n \cdot n!} \left(\frac{d}{dt} \right)^{n-1} \dot{\mathbf{r}}_k (\mathbf{r}_k \cdot \boldsymbol{\delta})^n \right\} \right] \right]. \quad (20)$$

wo $\{\{\mathbf{r}_k\}\}$ die Bedeutung: \mathbf{r}_k zur Zeit $t = T - \frac{R}{c}$ hat.

Wir werden im folgenden die doppelten Klammer fortlassen, was nicht zu Missverständnissen führen kann.

Schreiben wir:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}^{(1)} + \mathbf{Z}^{(2)} + \mathbf{Z}^{(3)} + \dots \dots \dots \quad (21)$$

wo $\mathbf{Z}^{(k)}$ den Term in (20) bezeichnet in dem die Komponenten von $\boldsymbol{\delta}$ in der $(k-1)^{ten}$ Potenz vorkommen, so finden wir:

$$\mathbf{Z}^{(1)} = \frac{1}{R} \sum_k e_k \mathbf{r}_k = \frac{1}{R} \cdot \mathbf{A} \quad \dots \dots \dots \quad (22)$$

Dieser Term ergibt die wohlbekannte elektrische Dipolstrahlung. Aus diesem Term ergibt sich für \mathbf{E} und \mathbf{H} :

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{1}{Rc^2} [\ddot{\mathbf{A}} \cdot \boldsymbol{\delta}] \\ \mathbf{E} &= \frac{1}{Rc^2} [[\ddot{\mathbf{A}} \cdot \boldsymbol{\delta}] \cdot \boldsymbol{\delta}] \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad (23)$$

Der zweite Term in der Summe (21) wird:

$$\mathbf{Z}^{(2)} = \frac{1}{Rc} \sum_k e_k \dot{\mathbf{r}}_k (\mathbf{r}_k \cdot \boldsymbol{\delta}) \quad \dots \dots \dots \quad (24)$$

Die Komponenten von $\mathbf{Z}^{(2)}$ werden nach dieser Formel, wenn für x_k, y_k, z_k geschrieben wird r_{k1}, r_{k2}, r_{k3} :

$$Z_i^{(2)} = \frac{1}{cR} \sum_j a_{ij} \delta_j \quad (j = 1, 2, 3) \quad \dots \dots \dots \quad (25)$$

wo:

$$a_{ij} = \sum_k e_k r_{ki} r_{kj} \quad (k = 1, 2, \dots)$$

Wir zerlegen nun den Tensor a_{ij} in einen antisymmetrischen Teil, einen symmetrischen Teil, wo die Summe der Hauptdiagonale Null ist, und ein Multiplum des Einheitstensors ε_{ij} ($\rightarrow = 0 \ (i \neq j)$); ($\rightarrow = 1 \ (i = j)$):

$$a_{ij} = a \varepsilon_{ij} + b_{ij} + c_{ij} \quad \dots \dots \dots \quad (26)$$

WO:

$$\begin{aligned} a &= \sum a_{ij} \varepsilon_{ij} = a_{11} + a_{22} + a_{33} \\ b_{ij} &= b_{ji} \quad (\sum b_{ij} \varepsilon_{ij} = b_{11} + b_{22} + b_{33} = 0) \\ c_{ij} &= -c_{ji} \end{aligned}$$

Sodann ist:

$$\begin{aligned} a &= \sum_k \frac{e_k}{2} (\dot{r}_{ki} r_{ki} + \dots) = \sum_k \frac{e_k}{2} \frac{d}{dt} (r_k^2) \\ b_{ij} &= \sum_k \frac{e_k}{2} (\dot{r}_{ki} r_{kj} + \dot{r}_{kj} r_{ki}) - \frac{1}{3} a \varepsilon_{ij} = \sum_k \frac{e_k}{2} \frac{d}{dt} (r_{ki} r_{kj} - \frac{1}{3} r_k^2 \varepsilon_{ij}) \\ c_{ij} &= \sum_k \frac{e_k}{2} (\dot{r}_{ki} r_{kj} - \dot{r}_{kj} r_{ki}). \quad \dots \quad (27) \end{aligned}$$

Der erste Term dieser Zerlegung:

$${}^1Z_i^{(2)} = \frac{a}{cR} \delta_i$$

gibt sofort (vgl. (18) und (19)) Null für E und H und gibt also keine Strahlung; wir bezeichnen diesen Term aus Gründen, die im nächsten Paragrafen besprochen werden, als den Term der elektrischen Unipolstrahlung.

Der zweite Term gibt die elektrische Quadrupolstrahlung, diese Strahlung wird wesentlich von 5 Funktionen bestimmt: es gibt ja 6 Funktionen b_{ij} und eine Relation zwischen diesen Größen.

Der dritte Teil dieser Zerlegung, d.h. der antisymmetrische Teil des Herzschen Vektors ist:

$${}^3Z_j^{(2)} = \sum_i c_{ij} \delta_j \quad \dots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

oder:

$$\begin{aligned} {}^3Z_1^{(2)} &= -B_3\delta_2 + B_2\delta_3 \\ {}^3Z_2^{(2)} &= +B_3\delta_1 - B_1\delta_3 \quad \dots \dots \dots \quad (29) \\ {}^3Z_3^{(2)} &= -B_2\delta_1 + B_1\delta_2 \end{aligned}$$

wo: $B_1 = c_{32}$, $B_2 = c_{13}$, $B_3 = c_{21}$ ist.

Es transformieren sich B_1, B_2, B_3 wie die Komponenten eines Vektors und man kann die Formeln (29) in Vektorschreibweise schreiben:

Es sind ψ_k und ψ_l Lösungen der zeitfreien Schrödinger-Gleichung, die im allgemeinen verschiedenen Eigenwerten entsprechen; Ω ist irgendein Operator, der auf ψ_l wirkt, $\int d\tau$ bedeutet Integration über alle Raumkoordinaten samt Summation über die Werte aller Spinkoordinaten. Es wird Ω_{kl} das Matrixelement des Operators Ω in Bezug auf die Eigenfunktionen ψ_k und ψ_l genannt.

Man interessiert sich oft nur für die Verhältnisse von zu verschiedenen Paaren von Eigenfunktionen gehörigen Matrixelementen Ω_{kl} und $\Omega_{k'l'}$. Wir wollen hier speziell den Fall betrachten eines freien Atoms und fragen nach allen Matrixelementen eines Operators in Bezug auf diejenige Eigenfunktionen, die sich auf dasselbe Anfangs- bzw. Endniveau beziehen, und die sich nur durch die Werte der Quantenzahl M unterscheiden. In diesem Fall sind die obengenannten Verhältnisse oft vollkommen durch die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen und des Operators bei Raumdrehungen bestimmt, und es ist von Kramers¹⁾ gezeigt worden wie diese Verhältnisse mittels der in den vorigen Paragrafen behandelten Darstellungsweise dieser Transformationseigenschaften leicht berechnet werden können. Wir werden in diesem Paragrafen einige Beispiele für die Berechnung von solchen Matrixelementen und im dritten Kapitel einige physikalische Anwendungen geben.

Als erstes Beispiel behandeln wir das Integral (61) für den Fall eines bei Raumdrehungen invarianten Operators Ω . In § 6 haben wir nachgewiesen, dass die $2j + 1$ Wellenfunktionen, die zu einem stationären Zustand mit der Quantenzahl j gehören, sich so wählen lassen, dass sie sich transformieren wie $\xi^{j+M} \eta^{j-M}$. Wir bilden mit Hilfe eines beliebigen konstanten Spinvektors (a, b) die Invariante:

$$Q^{2j} = (-b\xi + a\eta)^{2j} , \dots \quad (62)$$

und bemerken, dass diese Invariante die $2j + 1$ Monome $M_j^M = \xi^{j+M} \eta^{j-M}$ zusammenfasst. Nach Ausschreiben des rechten Gliedes in (62) erscheint das Monom M_j^M multipliziert mit dem Faktor $\binom{2j}{j+M} a^{j-M} b^{j+M} (-1)^{j+M}$. Wenn wir uns die Monome M_j^M durch die Wellenfunktionen ψ_j^M ersetzt denken, so sind diese also in einer Invariante zusammengefasst.

Das Integral:

$$\int Q^{*2j} \Omega Q^{2j} d\tau = \int (-b^* \xi^* + a^* \eta^*)^{2j} \Omega (-b\xi + a\eta)^{2j} d\tau . \quad (63)$$

bedeutet sodann ein Polynom in a, b, a^*, b^* , dessen Koeffizienten Integrale der Form (61) sind, wo an Stelle der Wellenfunktionen

¹⁾ H. A. Kramers, Proc. Kon. Akad. Amst. XXXIII 953, XXXIV 965.

ψ_j^M aber $\xi^{j+M} \eta^{j-M}$ geschrieben ist. Dies gibt an, dass die explizite Form der Wellenfunktionen uns nicht interessiert, sondern nur ihre durch $\xi^{j+M} \eta^{j-M}$ gekennzeichneten Transformationseigenschaften. Jedes Integral (61) erscheint multipliziert mit einem Faktor der Form $(-1)^{j'+M'} (-1)^{j+M} \binom{2j'}{j'+M'} \binom{2j}{j+M} a^{j-M} b^{j+M} a^{*j'-M'} b^{*j+M'}$. Da wir die Wellenfunktionen und den Operator nicht kennen, können wir die Integration nicht ausführen. Die Form (62), in der wir alle diese Integrale zusammen gefasst haben, ermöglicht uns aber unmittelbar etwas über das Resultat der Integration aus zu sagen. Der Integrand in (63) ist eine Invariante gegenüber Raumdrehungen und wird über einen invarianten Bereich integriert. Das Resultat der Integration muss also offenbar eine Invariante sein, und zwar ein Polynom in a , b , a^* und b^* .

Nach dem Resultat von § 4 muss also a im selben Grad wie a^* , b im selben Grad wie b^* vorkommen, wenn die Invariante nicht identisch Null ist. Für $j' = j$, wird das Resultat der Integration nach § 4 die einzige mögliche Invariante:

$$\int Q^{*2j} \Omega Q^{2j} d\tau = C_j (aa^* + bb^*)^{2j}, \dots \quad (64)$$

während für den Fall $j' \neq j$ das Integrationsresultat von (63) gleich Null ist. Schreiben wir das rechte Glied von (64) aus als eine Summe von Termen, welche die Form $C_j \binom{2j}{j+M} (aa^*)^{j-M} (bb^*)^{j+M}$ haben, so dürfen wir, da (a, b) ein konstanter Spinvektor ist, diese Terme je für sich denjenigen Termen des Integrals (63) gleich setzen, welche dieselben Potenzen von a , b , a^* , und b^* enthalten.

Dies führt uns zum Resultat:

$$\int \xi^{*j'+M'} \eta^{*j'-M'} \Omega \xi^{j+M} \eta^{j-M} d\tau = C_j \binom{2j}{j+M}^{-1} \delta_{jj'} \delta_{MM'} \dots \quad (65)$$

$$\delta_{jj'} = \begin{cases} 1 & \text{für } j' = j \\ 0 & \text{für } j' \neq j \end{cases} \quad \delta_{MM'} = \begin{cases} 1 & \text{für } M' = M \\ 0 & \text{für } M' \neq M \end{cases}$$

Eine wirkliche Integration mit bekannten Wellenfunktionen und bekanntem Operator würde notwendig dasselbe Resultat liefern. Der Wert der Konstante C_j ist von der besonderen Form der Wellenfunktionen und des Operators abhängig, nicht aber von M .

Wir geben jetzt noch ein Beispiel der Berechnung der Matrixelemente von Operatoren die sich transformieren wie $X^{r+s} Y^{r-s}$, wo (X, Y) ein Spinvektor ist. Diese $2r+1$ Operatoren:

$$\mathcal{Q}_s (s = +r, +r-1, \dots, -r) \dots \quad (66)$$

sind in den physikalischen Anwendungen eindeutig definiert; es muss in diesem Fall also offenbar r ganzzahlig sein.

Wir suchen nun die irreduziblen Darstellungen welche enthalten sind in der Darstellung der Raumdrehungsgruppe durch die Transformationen der a_k^m .

Wir kennzeichnen die Transformationseigenschaften der a_k^m durch vorläufig unbekannte nicht homogene Polynome T_k^m in den Komponenten eines Spinvektors (ξ', η') . Die bekannten Transformationseigenschaften von ${}^k Z_i^{(n+1)}$, d.h. von A^2 , B^2 und $-AB$, müssen auch gegeben werden durch lineare Kombinationen von Produkten von $\xi^{k+m} \eta^{k-m}$ mit $T_k^m(\xi', \eta')$:

$$\sum_m \xi^{k+m} \eta^{k-m} T_k^m(\xi', \eta') \quad \dots \quad (35)$$

Die Formel (35) erhält man, indem man in (34) P_k^m durch $\xi^{k+m} \eta^{k-m}$ und a_k^m durch $T_k^m(\xi', \eta')$ ersetzt. Diese lineare Kombinationen findet man nach der Methode von Kap. I, § 6 (Vgl. Fussnote S. 16). Man bilde eine Invariante in (ξ, η) , (ξ', η') und (A, B) ; welche homogen vom zweiten Grade in A und B und homogen vom $2k^{ten}$ Grade in ξ und η ist. Es ergeben sich drei Möglichkeiten und im allgemeinen eine lineare Kombination der drei Fälle:

$$\begin{aligned} & (-\eta' \xi + \xi' \eta)^{2k} (-B\xi' + A\eta')^2 & (a) \\ & (-\eta' \xi + \xi' \eta)^{2k-1} (-B\xi' + A\eta') (-B\xi + A\eta) & (b) \\ & (-\eta' \xi + \xi' \eta)^{2k-2} & (-B\xi + A\eta)^2 & (c) \end{aligned} \quad (36)$$

Die Koeffizienten von B^2 , AB , A^2 transformieren sich wie A^2 , $-2AB$ und B^2 und geben die verlangten linearen Kombinationen (35). Diese Koeffizienten sind im Fall (a) eine lineare Kombination von Termen der Form $\xi^{k+m} \eta^{k-m} \xi'^{k+1+m'} \eta'^{k+1-m'}$. Die Monome $\xi'^{k+1+m'} \eta'^{k+1-m'}$ induzieren eine irreduzible Darstellung der Raumdrehungsgruppe vom Grade $2k+3$. Im Fall (b) und (c) enthalten die Faktoren von B^2 , AB und A^2 die Monome $\xi'^{k+m'} \eta'^{k-m'}$ bzw. $\xi'^{k-1+m'} \eta'^{k-1-m'}$. Diese induzieren Darstellungen vom Grade $2k+1$, resp. $2k-1$. Die Darstellung der Raumdrehungsgruppe durch die Transformationen der a_k^m zerfällt also im allgemeinen in drei irreduzible Darstellungen, die wir nach dieser Methode gefunden haben, und wir können die a_k^m in drei sich irreduzibel transformierende Teile zerlegen. Sodann gilt:

$${}^k Z_i^{(n+1)} = \sum_{m, m'} (b_{k-1}^{m'} + b_k^{m'} + b_{k+1}^{m'}) P_k^m \quad \dots \quad (37)$$

wo die $b_{k-1}^{m'}$ sich irreduzibel vom Grad $2k-1$ transformieren, die $b_k^{m'}$ irreduzibel vom Grad $2k+1$, und die $b_{k+1}^{m'}$ irreduzibel vom Grad $2k+3$.

Zur Berechnung von \mathbf{H} muss das vektorielle Produkt $\frac{1}{c^2}[\mathbf{Z} \cdot \delta]$ gebildet werden. Nach den oben gegebenen Überlegungen würde man erwarten, dass durch die Produktbildung von P_k^m mit den Komponenten des Vektors δ eine lineare Kombination von $P_{k-1}^{m''}$, $P_k^{m''}$ und $P_{k+1}^{m''}$ entstehen würde. Es ist aber P_k^m entweder eine gerade oder eine ungerade Funktion bezüglich Spiegelungen am Nullpunkt des Koordinatensystems. Durch Multiplikation mit den Komponenten eines Vektors (eine ungerade Funktion) entsteht also im ersten Fall eine ungerade im zweiten eine gerade Funktion. Da nun $P_{k-1}^{m''}$ und $P_{k+1}^{m''}$ ungerade sind wenn $P_k^{m''}$ gerade ist und umgekehrt, so fällt im Produkt $P_k^{m''}$ fort und es bleibt eine lineare Kombination von $P_{k-1}^{m''}$ und $P_{k+1}^{m''}$ übrig. Dazu muss beachtet werden, dass \mathbf{H} ein Vektor ist. Dies beschränkt die Zahl der Möglichkeiten noch weiter, denn es kann sich $\sum_{m', m''} b_k^{m'} P_{k'}^{m''}$ nur wie die Komponente eines Vektors transformieren, wenn $|k' - k| \leq 1$. Die Differentiation nach der Zeit wirkt nur auf b und ändert die Transformationseigenschaften von b nicht.

Zur Berechnung von \mathbf{E} muss das vektorielle Produkt $[\mathbf{H} \cdot \delta]$ gebildet werden und es gelten ähnliche Überlegungen.

Es folgt aus diesen Überlegungen das nachstehende Schema für \mathbf{Z} , \mathbf{H} und \mathbf{E} , das die Transformationseigenschaften vom nur von den \mathbf{r}_k und $\dot{\mathbf{r}}_k$ abhängigen Teil b und vom nur von der Richtung des Aufpunktes abhängigen Teil P kennzeichnet. Wir haben die Summenzeichen und die Buchstaben m und m' fortgelassen.

Z	H	E	
$b_{k-1} P_k$	$\rightarrow b_{k-1} P_{k-1}$	$b_{k-1} P_{k-2}$ + $b_{k-1} P_k$	a) el. 2^{k-1} Pol
${}^k Z_i^{(n+1)}$	$\rightarrow b_k P_k$ $\rightarrow b_k P_{k-1}$ $\rightarrow b_k P_{k+1}$	$b_k P_k$	b) magn. 2^k Pol
$b_{k+1} P_k$	$\rightarrow b_{k+1} P_{k+1}$	$b_{k+1} P_k$ + $b_{k+1} P_{k+2}$	c) el. 2^{k+1} Pol

Wir haben hier die drei Fälle a , b und c , die wir schon in Formel (36) unterschieden. In den Fällen a und c treten in den Komponenten von \mathbf{E} jeweils zwei Kugelfunktionen verschiedener Ordnung auf, in den Komponenten von \mathbf{H} tritt jedoch nur eine Kugelfunktion auf. Im Fall b ist es gerade umgekehrt. Wir nennen den Fall a eine elektrische 2^{k-1} -Polstrahlung, den Fall b eine magnetische 2^k -Polstrahlung und den Fall c eine elektrische 2^{k+1} -Polstrahlung. Man bedenke, dass diese Bezeichnungen nur einen Sinn haben, wenn die Exponenten positiv sind, da ja Kugelfunktionen negativer Ordnung keinen Sinn haben und die betreffenden Terme nicht vorkommen. Im besondren erhält man für $k = 0$ eine elektrische Dipolstrahlung, und eine magnetische Einpolstrahlung. Für den Fall $k = 1$ erhält man eine elektrische Quadrupolstrahlung, eine magnetische Dipolstrahlung und eine elektrische Einpolstrahlung. Die Einpolstrahlungen haben offenbar die Intensität Null. Diese Resultate stimmen genau mit den speziellen Resultaten des vorigen Paragraphen.

Wenn im ausgestrahlten Lichte zeitlich harmonische Komponenten vorkommen die einer Wellenlänge entsprechen, die von derselben Ordnung oder kleiner wie die Dimensionen des strahlenden Systems ist, so konvergiert für diese Komponenten die Reihenentwicklung langsam und es hat die Zerlegung in Multipolstrahlungen wenig Sinn.

§ 4. Der Hertzsche Vektor unter Berücksichtigung des Elektronenspins.

Es besteht die Möglichkeit im ladungsfreien Raum dem in § 1 definierten Hertzschen Vektor \mathbf{Z} einen Vektor $\bar{\mathbf{Z}}$ zur Seite zu stellen, woraus — \mathbf{E} durch eine Formel der Form (18) und \mathbf{H} durch eine Formel der Form (19) bestimmt wird.

Wir definieren:

$$-\frac{1}{c} \dot{\bar{\mathbf{Z}}} = \text{rot } \mathbf{Z} \quad \dots \quad (38)$$

Aus dieser Definition des Vektors $\bar{\mathbf{Z}}$ ergeben sich für \mathbf{E} und \mathbf{H} die Formeln

$$\mathbf{E} = \text{rot rot } \mathbf{Z} = -\frac{1}{c} \text{rot } \dot{\bar{\mathbf{Z}}} \quad \dots \quad (39a)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} \text{rot } \dot{\bar{\mathbf{Z}}} = -\frac{1}{c^2} \ddot{\bar{\mathbf{Z}}} = \text{rot rot } \bar{\mathbf{Z}} - \text{grad div } \bar{\mathbf{Z}} + \square \bar{\mathbf{Z}}. \quad (39b)$$

Die beiden letzten Terme in (39b) sind zeitunabhängig und liefern keinen Beitrag zur Ausstrahlung. Die Formeln (39)

liefern dasselbe Strahlungsfeld wie die Formeln (18) und (19):

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} \operatorname{rot} \dot{\mathbf{Z}}$$

$$\mathbf{E} = \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{Z}.$$

In der Näherung, die wir immer betrachtet haben, ergibt sich aus (38):

$$\bar{\mathbf{Z}} = -[\mathbf{Z} \cdot \delta] \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (40a)$$

$$\mathbf{Z} = [\bar{\mathbf{Z}} \cdot \delta] + (\mathbf{Z} \cdot \delta) \delta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (40b)$$

und:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} [\ddot{\mathbf{Z}} \cdot \delta] \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (41a)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c^2} [[\ddot{\mathbf{Z}} \cdot \delta] \cdot \delta] \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (41b)$$

Man sieht aus diesen letzten Formeln, dass der letzte Term in (40b) keinen Beitrag zur Ausstrahlung liefert. Wir hätten bei den Überlegungen dieses Kapitels also auch ausgehen können von einem Vektor \mathbf{Z} der Form:

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{R} \sum_k e_k [\{\mathbf{r}_k\} \cdot \delta]. \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (42)$$

Der Umstand, dass ein Elektron nicht nur ein elektrisches Moment $e_k \cdot \mathbf{r}_k$ sondern auch ein magnetisches Moment $\frac{e_k}{m_k c} \mathbf{S}_k$ hat, worin \mathbf{S}_k das Elektronenimpulsmoment bedeutet (Vgl. § 2), führt uns dazu den durch (42) definierten Vektor \mathbf{Z} noch mit einem Term der Form:

$$\frac{1}{R} \sum_k \frac{e_k}{m_k c} \cdot \{\mathbf{S}_k\} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (43)$$

zu ergänzen. Der totale Vektor \mathbf{Z} ergibt sich sodann nach Formel (40b) zu:

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{R} \sum_k \left(e_k \{\mathbf{r}_k\} + \frac{e_k}{m_k c} [\{\mathbf{S}_k\} \cdot \delta] \right) \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (44)$$

Hieraus können \mathbf{E} und \mathbf{H} mittels den Formeln (18) und (19) bestimmt werden. Es ist fraglich ob der Term $\frac{e_k}{m_k c} [\{\mathbf{S}_k\} \cdot \delta]$ nach Entwicklung von $\{\mathbf{S}_k\}$ (Vgl. § 1) auch in höherer als erster Näherung noch richtig ist. Eine Rechtfertigung der Formel (44) würde sich vielleicht auf Grund der Diracschen Theorie des Elektronenspins geben lassen. Wir wollen das aber in dieser Arbeit nicht versuchen.

KAPITEL III.

DIE QUANTENMECHANISCHEN INTENSITÄTSFORMELN.

§ 1. *Die quantenmechanische Umdeutung der klassischen Formeln.*

Wir gehen in diesem Kapitel über zur quantenmechanischen Umdeutung der im zweiten Kapitel behandelten klassischen Formeln für Z , E und H .

Man kann eine Grösse f (z.B. eine Komponente von Z), die durch irgendeine Formel der klassischen Theorie bestimmt ist, entwickeln nach in der Zeit harmonischen Komponenten:

$$f = \sum_k (a_k e^{2\pi i \nu_k t} + a_k^* e^{-2\pi i \nu_k t}) \quad \dots \quad (1)$$

oder:

$$f = 2\Re \sum_k a_k e^{2\pi i \nu_k t}$$

Die Quantenmechanik besagt nun,¹⁾ dass die Grössen a_k ersetzt werden müssen durch Grössen a_{kl} , welche bestimmt sind durch die Formel:

$$a_{kl} = \int \varphi_k^* f \varphi_l d\tau, \quad \dots \quad (2)$$

worin φ_k bzw. φ_l die normierten Wellenfunktionen des k^{ten} bzw. l^{ten} stationären Zustandes sind, und f die als Operator umgedeutete klassische Grösse bedeutet. Die zu a_k gehörige Frequenz ν_k wird ersetzt durch die Frequenz ν_{kl} , welche gegeben wird durch die Bohrsche Formel:

$$\nu_{kl} = \frac{1}{\hbar} (E_k - E_l) \quad \dots \quad (3)$$

worin E_k bzw. E_l , die Energie des k^{ten} bzw. l^{ten} stationären Zustandes bedeuten. Im Falle der Ausstrahlung eines Atoms, darf man sagen, dass die quantenmechanisch umgedeuteten Terme

¹⁾ Vgl. O. Klein, Zs. für Phys. 41, 407, 1927.

einer harmonischen Entwicklung von Z , E und H , welche sich auf die stationären Zustände k und l beziehen, die Ausstrahlung eines Atoms beschreiben, das sich im Zustand k befindet und von da nach einem Zustand l übergeht, vorausgesetzt, dass $E_k > E_l$ gilt.

§ 2. Zeeman-Effekt der Dipolstrahlung.

Mit Hilfe der Resultate von Kap. I § 8, werden wir in diesem Paragrafen die Intensitäts- und Auswahlregeln vom Zeeman-Effekt der Dipolstrahlung herleiten¹⁾.

Nach der Formel (22, II), wird Z gegeben durch die Formel:

$$Z = \frac{1}{R} A \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (4)$$

Wir berechnen nun nach der Kramers'schen Methode (Vgl. Kap. I § 8) die Matrixelemente von den Komponenten A_x , A_y , A_z von A . Dazu benutzen wir Formel (69, I), worin wir $r = 1$ setzen. Der symbolische Operator (67, I) wird sodann gleich:

$$\Omega = (-BX + AY)^2 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (5)$$

und es transformieren sich X^2 , Y^2 und $-XY$ wie $A_x + iA_y$, $-A_x + iA_y$ und A_z .

Das Resultat (69, I) vereinfacht sich sodann zu:

$$\Omega_j^{j+1} = C_j^{j+1} (aa^* + bb^*)^{2j} (a^*A + b^*B)^2 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (6a)$$

$$\Omega_j^j = C_j^j (aa^* + bb^*)^{2j-1} (a^*A + b^*B) (-bA + aB) \quad \dots \quad (6b)$$

$$\Omega_j^{j-1} = C_j^{j-1} (aa^* + bb^*)^{2j-2} (-bA + aB)^2 \quad \dots \quad (6c)$$

Wir betrachten den Fall $j+1 \rightarrow j$. Durch eine Zerlegung von Formel (6a) in der in Kap. I, § 8 beschriebenen Weise werden wir zu den folgenden Formeln für die einzelnen Matrixelemente geführt:

$$\binom{2j+2}{j+M+2} \binom{2j}{j+M} \int \psi_{j+1}^{*M+1} (A_x + iA_y) \psi_j^M = C_j^{j+1} \binom{2j}{j+M} \quad (7)$$

$$\binom{2j+2}{j+M+1} \binom{2j}{j+M} \int \psi_{j+1}^{*M} (A_z) \psi_j^M = C_j^{j+1} \binom{2j}{j+M} \quad \dots \quad \dots \quad (7)$$

$$\binom{2j+2}{j+M} \binom{2j}{j+M} \int \psi_{j+1}^{*M-1} (-A_x + iA_y) \psi_j^M = C_j^{j+1} \binom{2j}{j+M} \quad (7)$$

oder mit leicht verständlicher Bezeichnung der Matrixelemente:

$$(A'_x + iA'_y)_{j,M}^{j+1,M+1} = C_j^{j+1} \binom{2j+2}{j+M+2}^{-1} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (7a)$$

$$(-A'_x + iA'_y)_{j,M}^{j+1,M-1} = C_j^{j+1} \binom{2j+2}{j+M}^{-1} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (7b)$$

$$A'_{z,j,M}^{j+1,M} = C_j^{j+1} \binom{2j+2}{j+M+1}^{-1} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (7c)$$

¹⁾ S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwiss. **13**, 90, 1924. H. Hönl., Zs. f. Phys. **31**, 340, 1925.

Wir haben A'_x , A'_y , A'_z geschrieben, weil diese Matrixelemente noch nicht normiert sind. Wir müssen also noch die relativen Werte der Normierungsintegrale $\int \psi_j^{*M} \psi_j^M d\tau$ untersuchen. Dieses Integral wird gegeben durch Formel (65, I). Dort wurden die Matrixelemente eines invarianten Operators gefunden, und das ist es, was wir hier gerade brauchen. Aus (64, I) und (65, I) finden wir für die Normierungsintegrale:

$$\int Q^{*2j} Q^{2j} d\tau = C_j (aa^* + bb^*)^{2j} \dots \dots \dots \quad (8)$$

und:

$$N_{j,M} = \int \psi_j^{*M} \psi_j^M d\tau = C_j (2j+M)^{-1} \dots \dots \dots \quad (9)$$

Um die normierten Matrixelemente $(A_x + iA_y)$, $(-A_x + iA_y)$ und A_z von \mathbf{A} zu finden, haben wir die rechten Glieder von (7) noch durch einen Faktor $\sqrt{N_{j,M} N_{j+1,M'}}$ zu dividieren wo $M' = M + 1$, oder M oder $M - 1$ ist.

Diese Matrixelemente, eingesetzt in Formel (1) an Stelle der Größen a_k , liefern die allgemeinen quantenmechanischen Formeln für die harmonischen Komponenten von $(A_x + iA_y)$, $(-A_x + iA_y)$, A_z von \mathbf{A} .

Die in der Zeit harmonische Z -Komponente von \mathbf{A} wird im besondren gegeben durch $2\Re A_{zm}^m e^{2\pi i v t}$; sie entspricht einer linearen Schwingung längs der Z -Achse und einem Übergang $M \rightarrow M$. Es geben $2\Re(A_x + iA_y)e^{2\pi i v t}$ und $2\Re(-A_x + iA_y)e^{2\pi i v t}$ eine rechts-, bzw. linkszirkulare Schwingung in der X , Y -Ebene. Sie treten auf bei den Übergängen $M + 1 \rightarrow M$, bzw. $M - 1 \rightarrow M$.

Der Vektor \mathbf{H} ist nach (18, II):

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c^2} [\ddot{\mathbf{Z}} \cdot \delta] \dots \dots \dots \dots \quad (10)$$

Im Fall des Übergangs $M \rightarrow M$ ist \mathbf{H} parallel der X -Achse gerichtet, wenn δ in der Y , Z -Ebene liegt.

Der Absolutwert von \mathbf{H} ist:

$$H = \frac{1}{c^2} \ddot{Z} \sin \alpha = 2\Re \frac{1}{c^2 R} (2\pi i v)^2 A_{zj}^{j+1, M} e^{2\pi i v t} \cdot \sin \alpha, \dots \quad (11)$$

wo α der Winkel zwischen δ (d.h. der Beobachtungsrichtung) und der Z -Achse ist.

Der Energiestrom in der δ -Richtung ist gleich dem absoluten Betrag des Poyntingschen Vektors:

$$S = \frac{c}{4\pi} H^2 \dots \dots \dots \dots \quad (12)$$

Hieraus folgt der über die Zeit gemittelte Energiestrom zu:

$$\begin{aligned}\bar{S} &= \frac{1}{2} \frac{(2\pi\nu)^4}{\pi c^3 R^2} \cdot \sin^2 \alpha \cdot |A_z|_{j+1,M}^2 = \\ &= \frac{(2\pi\nu)^4}{2\pi c^3 R^2} \cdot \sin^2 \alpha \cdot \frac{(j+M+1)(j-M+1)}{(2j+1)(2j+2)} \cdot \frac{|C_j^{j+1}|^2}{C_j \cdot C_{j+1}} \quad (13)\end{aligned}$$

Für den Fall der rechtszirkularen Schwingung von \mathbf{A} : $R(A_x + iA_y)_{j+1,M}^{j+1,M+1} \cdot e^{2\pi i \nu t}$, die dem Übergang $M+1 \rightarrow M$ entspricht, zerlegen wir die zirkulare Schwingung in zwei lineare Schwingungen gleicher Amplitude A parallel der X - und der Y -Achse, die einen Phasenunterschied von $\frac{\pi}{4}$ haben. Für jede dieser Schwingungen können wir sodann die eben gegebenen Überlegungen anwenden und es folgt für den mittleren Energiestrom in der δ -Richtung:

$$\bar{S} = \frac{(2\pi\nu)^4}{2\pi c^3 R^2} \cdot (\sin^2 \beta + \sin^2 \gamma) \cdot A^2 \quad \dots \quad (14)$$

wo β bzw. γ die Winkel von δ mit der X - bzw. der Y -Achse bezeichnen, und wo gilt:

$$A^2 = \frac{1}{4} |A_x + iA_y|^2 \quad \dots \quad (15)$$

Daher finden wir für \bar{S} :

$$\begin{aligned}\bar{S} &= \frac{(2\pi\nu)^4}{8\pi c^3 R^2} (1 + \cos^2 \alpha) (|A_x + iA_y|_{j+1,M+1}^{j+1,M+1})^2 = \\ &= \frac{(2\pi\nu)^4}{8\pi c^3 R^2} (1 + \cos^2 \alpha) \frac{(j+M+2)(j+M+1)}{(2j+1)(2j+2)} \cdot \frac{|C_j^{j+1}|^2}{C_j \cdot C_{j+1}} \quad (16)\end{aligned}$$

Für den Fall eines Übergangs $M-1 \rightarrow M$, d.h. einer linkszirkularen Schwingung findet man in ähnlicher Weise für die ausgestrahlte Energie:

$$\bar{S} = \frac{(2\pi\nu)^4}{8\pi c^3 R^2} \cdot (1 + \cos^2 \alpha) \cdot \frac{(j-M+2)(j-M+1)}{(2j+1)(2j+2)} \cdot \frac{|C_j^{j+1}|^2}{C_j \cdot C_{j+1}} \quad (17)$$

Im Falle eines Zeeman-Effekts wird die $2j+1$ -fache Entartung der Energieniveaus, die einer inneren Quantenzahl j entspricht, aufgehoben. Man kann aber die den verschiedenen Werten von M entsprechenden Wellenfunktionen, die alle zum ungespalteten Niveau gehören, als nullte Näherung für die gestörten Wellenfunktionen nehmen, wenn das störende homogene Magnetfeld längs der Z -Achse gerichtet und schwach ist (Vgl. Kap. I, § 6). Sodann geben die Formeln (13, 16, 17) die Intensitäten der Zeemankomponenten für den Fall $j+1 \rightarrow j$.

Für den Fall $j \rightarrow j$ und $j-1 \rightarrow j$ findet man mit Hilfe der Formeln (6b) und (6c) in ganz analoger Weise für die Quadrate der Matrixelemente

$$\begin{aligned} \{(A_x + iA_y)_{j,M}^{j,M+1}\}^2 &= \frac{(j+M+1)(j-M)}{(2j)^2} \cdot \frac{|C_j^j|^2}{C_j^2} \\ \{(-A_x + iA_y)_{j,M}^{j,M-1}\}^2 &= \frac{(j-M+1)(j+M)}{(2j)^2} \cdot \frac{|C_j^j|^2}{C_j^2} \\ \{A_{z,j,M}^{j,M}\}^2 &= \frac{M^2}{(2j)^2} \cdot \frac{|C_j^j|^2}{C_j^2} \quad (18) \\ \{(A_x + iA_y)_{j-1,M}^{j-1,M+1}\}^2 &= \frac{(j-M-1)(j-M)}{2j(2j-1)} \cdot \frac{|C_{j-1}^{j-1}|^2}{C_{j-1} \cdot C_j} \\ \{(-A_x + iA_y)_{j-1,M}^{j-1,M-1}\}^2 &= \frac{(j+M-1)(j+M)}{2j(2j-1)} \cdot \frac{|C_{j-1}^{j-1}|^2}{C_{j-1} \cdot C_j} \\ \{A_{z,j-1,M}^{j-1,M}\}^2 &= \frac{(j+M)(j-M)}{2j(2j-1)} \cdot \frac{|C_{j-1}^{j-1}|^2}{C_{j-1} \cdot C_j} \end{aligned}$$

Hieraus folgen sofort die relativen Intensitäten der Zeeman-komponenten in beliebiger Richtung durch Multiplikation mit $\sin^2 \alpha$ ($M \rightarrow M$) oder $\frac{1 + \cos^2 \alpha}{4}$ ($M \pm 1 \rightarrow M$).

Die totale Intensität der nicht durch einen Zeeman-Effekt gespaltenen Linie erhält man, indem man die totale Ausstrahlung für eine Zeemankomponente berechnet durch eine Integration von δ über alle Raumrichtungen und sodann die gefundenen Intensitäten aller Zeemankomponenten addiert. Die Summation der durch (13), (16) und (17) gegebenen Intensitäten ergibt die totale Intensität $I_{j,M}^{j+1}$ aller Zeemankomponenten der Linie $j+1 \rightarrow j$, die zum Endniveau j, M gehören. Wie es die Summenregeln fordern, ist diese Intensität von M unabhängig und wir definieren die totale Intensität I_j^{j+1} der ungespalteten Linie als die Summe aller Zeemankomponenten, d.h. gleich dem $2j+1$ -fachen von $I_{j,M}^{j+1}$:

$$I_{s',l',j}^{s',l',j+1} = (2j+1) I_{s',l',j,M}^{s',l',j+1} = \frac{2}{3} \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} (2j+3) \cdot \frac{|C_j^{j+1}|^2}{C_j \cdot C_{j+1}}. \quad (19a)$$

Wegen der späteren Anwendung haben wir uns in Formel (19a) im besondren einen Übergang $s', l', j+1 \rightarrow s, l, j$ gedacht, die sich auf eine Multiplettlinie bei Russell-Saunderscher Koppelung bezieht. Die in (19a) auftretenden Konstanten C hängen nicht nur von j , sondern auch noch von s', l', s und l ab.

Ähnliche Formeln gelten für die Übergänge $j-1 \rightarrow j$ und $j \rightarrow j$:

$$I_{s', l', j}^{s', l', j} = \frac{2}{3} \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} \cdot \frac{(2j+1) (j+1)}{2j} \cdot \frac{|C_j^j|^2}{C_j^j} \quad \dots \quad (19b)$$

$$I_{s', l', j-1}^{s', l', j-1} = \frac{2}{3} \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} \cdot (2j+1) \cdot \frac{|C_j^{j-1}|^2}{C_j^j \cdot C_{j-1}^{j-1}} \quad \dots \quad (19)$$

§ 3. Eine Formel für die Summe aller Zeemankomponenten einer Multiplettlinie im Fall der Multipolstrahlung.

In § 2 haben wir die Summe der Intensitäten aller Zeemankomponenten einer Multiplettlinie im Fall der Dipolstrahlung berechnet. In diesem Paragrafen wollen wir eine Formel für diese Summe im Fall der Multipolstrahlung geben, wovon die Formeln (19a, b, c) einen Sonderfall bilden.

In Kapitel II, § 3 haben wir bewiesen, dass die Transformationseigenschaften des Vektors \mathbf{H} im Falle einer elektrischen $2k$ -Polstrahlung dargestellt werden können durch:

$$\sum_{m', m} b_k^{m'} P_k^m \quad \dots \quad (20)$$

wo die $b_k^{m'}$ sich bis auf konstanten Faktoren transformieren wie: $X^{k+m'} Y^{k-m'}$ wenn (X, Y) ein Spinvektor ist und P_k^m eine Kugelfunktion von der Beobachtungsrichtung δ ist, deren Transformationseigenschaften dargestellt werden können durch die Transformationen von $\xi^{k+m} \eta^{k-m}$, wenn (ξ, η) ein Spinvektor ist. Wir fassen nun die drei Komponenten des Vektors \mathbf{H} mittels des konstanten Spinvektors (a, b) in bekannter Weise zusammen in der Invariante:

$$(-bH_\xi + aH_\eta)^2 = (-\eta X + \xi Y)^{2k-1} (-Ya + Xb) (-\eta a + \xi b) \quad \dots \quad (21)$$

Die drei „Komponenten“ von \mathbf{H} (nl. $H_x + iH_y$, $-H_x + iH_y$ und H_z) transformieren sich wie die Koeffizienten von b^2 , a^2 und $-ab$.

Zur Berechnung der totalen Ausstrahlung brauchen wir den Poyntingschen Vektor. Dieser ist proportional mit $|\mathbf{H}|^2$. Die Weise worauf $|\mathbf{H}|^2$ aufgebaut ist wird symbolisch dargestellt durch:

$$\begin{aligned} 4|\mathbf{H}|^2 &= (H_\xi^* H_\xi + H_\eta^* H_\eta)^2 = (-X\eta + Y\xi)^{2k-1} (-X^*\eta^* + Y^*\xi^*)^{2k-1} \cdot \\ &\cdot [(X\xi) \cdot (X^*\xi^*) + \frac{1}{2}(X\eta + Y\xi) \cdot (X^*\eta^* + Y^*\xi^*) + (Y\eta) \cdot (Y^*\eta^*)] = \\ &= \frac{1}{2}(-X\eta + Y\xi)^{2k-1} (-X^*\eta^* + Y^*\xi^*)^{2k-1} \cdot [(XX^* + YY^*)(\xi\xi^* + \eta\eta^*) + \\ &+ (X^*\xi + Y^*\eta)(X\xi^* + Y\eta^*)] \quad \dots \quad (22) \end{aligned}$$

Wir mitteln jetzt $|\mathbf{H}|^2$ über alle Raumrichtungen. Da die $b_k^{m'}$ in Formel (20) nicht von der Richtung der Ausstrahlung abhängen (Vgl. Kap. II, § 3), so wird in Formel (22) nur über (ξ, η) , nicht aber über (X, Y) „integriert“.

Das Resultat der Integration über alle Raumrichtungen ergibt für die totale pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie, welche proportional zu $|\mathbf{H}|^2$ ist, die einzigmögliche Invariante:

$$\begin{aligned} \bar{S} &= K(XX^* + YY^*)^{2k} = \\ &= K \sum_m \binom{2k}{k+m} X^{*k+m} Y^{*k-m} X^{k+m} Y^{k-m}, \quad \dots \quad (23) \end{aligned}$$

wo K eine Konstante ist.

Wenn wir jetzt zur Quantenmechanik übergehen, so haben wir bei der Beschreibung der Ausstrahlung, die einem bestimmten Übergang entspricht, in (21) und (23) die durch die Symbole $X^{k+m} Y^{k-m}$ bezeichneten Ausdrücke durch ihre Matrixelemente zu ersetzen. Diese Matrixelemente sind bestimmt durch:

$$\{X^{k+m} Y^{k-m}\}_{j,M}^{j',M'} = \int \varphi_{j,M}^* X^{k+m} Y^{k-m} \varphi_{j',M'} d\tau, \quad \dots \quad (24)$$

wo die $\varphi_{j,M}$ die normierten Wellenfunktionen sind, die in symbolischer Schreibweise:

$$\varphi_{j,M} = \frac{1}{\sqrt{C_j}} (2j+M)^{\frac{1}{2}} \xi^j \eta^{j-M} \quad \dots \quad (25)$$

heissen (Vgl. (9)). Da wir die Summe aller Zeemankomponenten berechnen wollen, müssen wir über M und M' summieren. Die „totale“ Intensität ergibt sich sodann zu:

$$I_j' = K \sum_M \sum_{M'} \iint \varphi_{j',M'}^* \varphi_{j',M'}' (XX'^* + YY'^*)^{2k} \varphi_{j,M} \varphi_{j,M}' d\tau d\tau' \quad \dots \quad (26)$$

wo K nicht von j abhängt. Dies ist eine Summe von Produkten von zwei Integralen; das Integral $\int d\tau$ liefert die Matrixelemente $\{X^{k+m} Y^{k-m}\}_{j,M}^{j',M'}$, das Integral $\int d\tau'$ ihre komplex-konjugierten. Wir haben die Größen, auf welche sich diese letzte Integration bezieht, durch Striche angedeutet. Wir finden nach (26) für

$$\begin{aligned} \sum_{M'} \varphi_{j',M'}^* \varphi_{j',M'}' &\text{ und } \sum_M \varphi_{j,M}^* \varphi_{j,M}' \\ \sum_{M'} \varphi_{j',M'}^* \varphi_{j',M'}' &= \sum_{M'} \frac{\xi^{*j'+M'} \eta^{*j'-M'} (2j'+M')^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{C_{j'}^*}} \cdot \frac{\xi'^{j'+M'} \eta'^{j'-M'} (2j'+M')^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{C_{j'}}} = \\ &= \frac{(\xi^* \xi' + \eta^* \eta')^{2j'}}{C_{j'}} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (27) \\ \sum_M \varphi_{j,M}^* \varphi_{j,M}' &= \frac{(\xi'^* \xi + \eta'^* \eta)^{2j}}{C_j} \end{aligned}$$

und es folgt das Integral:

$$\begin{aligned} I_j' &= \frac{k}{C_j C_{j'}} \iint (\xi^* \xi' + \eta^* \eta')^{2j'} (XX^* + YY^*)^{2k} \cdot \dots \quad (28) \\ &\quad \cdot (\xi'^* \xi + \eta'^* \eta)^{2j} d\tau d\tau'. \end{aligned}$$

Die Integration $\int dt'$ lässt sich einfach ausführen. Sie ist der Integration (69, I) vollkommen analog, indem wir in (69, I) — $B, A, -b, a, \xi, \eta, X, Y$ durch $X, Y, \xi, \eta, \xi'^*, \eta'^*, X'^*, Y'^*$ ersetzen. Es folgt sodann das Integral:

$$I_j' = \frac{k}{C_j \cdot C_{j'}} C_{j'}^j / (+X\eta - Y\xi)^{k+j'-j} (X\xi^* + Y\eta^*)^{k+j-j'} (\xi\xi^* + \eta\eta^*)^{j+j'-k} dt \quad (29)$$

dessen Berechnung wir im Anhang geben. Das Resultat der Integration wird nach Formel (24) des Anhangs:

$$I_j' = L \cdot \frac{(k+j+j'+1)! (j'+j-k)! (k+j'-j)! (k+j-j')!}{(2k)! (2j)! (2j')!}, \quad (30)$$

$$\text{wo: } L = K \frac{|C_j'|^2}{C_j \cdot C_{j'}}.$$

Für den Fall der Dipolstrahlung ($k = 1$) finden wir aus (30) die Formeln (19a, b, c):

$$\begin{aligned} I_j^{j+1} &= L \cdot (2j+3) \\ I_j^j &= L \cdot \frac{(j+1)(2j+1)}{2j}, \quad \dots \dots \dots \dots \dots \quad (31) \\ I_j^{j-1} &= L \cdot (2j+1). \end{aligned}$$

Für die Quadrupolstrahlung ($k = 2$) ergibt sich:

$$\begin{aligned} I_j^{j+2} &= L \cdot (2j+5) \\ I_j^{j+1} &= L \cdot \frac{(j+2)(2j+3)}{4j} \\ I_j^j &= L \cdot \frac{(j+1)(2j+1)(2j+3)}{6j \cdot (2j-1)}, \quad \dots \dots \dots \quad (32) \\ I_j^{j-1} &= L \cdot \frac{(j+1)(2j+1)}{4(j-1)} \\ I_j^{j-2} &= L \cdot (2j+1). \end{aligned}$$

§ 4. Die Kronig-Hönlischen Formeln.

Die Formeln (13, 16, 17, 18) ermöglichen es uns die relativen Werte der Zeemankomponenten einer bestimmten Multiplettlinie zu berechnen, d.h. für einen bestimmten Übergang $j' \rightarrow j$.

Wir fragen jetzt nach den relativen Intensitäten der verschiedenen Linien eines Multipletts für den Fall von Russell-Saunders-Koppelung, d.h. für den von uns immer betrachteten Fall schwächer Spin-Bahnkoppelung. Wir suchen also die relativen Intensitäten von Linien, bei denen das Anfangs- bzw. das Endniveau zwar zu den selben l' und s' bzw. l und s -Werten, aber zu verschiedenen j -Werten gehören. Es kommt also darauf an, die rela-

tiven Werte der Konstanten C_j^{j+1} , C_j^{j-1} , C_j^j und C_j zu finden. Dies wird möglich, wenn wir Ausdrücke für die Wellenfunktionen benutzen, die zwar dieselben Transformationseigenschaften aufweisen, wie die in der Invariante Q^{2j} zusammengefassten Funktionen, die aber dazu noch die Angabe enthalten, wie die Wellenfunktionen aus den Funktionen der Bahn- und Spinkoordinaten aufgebaut sind. Das bedeutet: wir brauchen die in Kap. I, § 7 eingeführte Invariante $\Phi_{l,s,j}$ (Formel (59, I)):

$$\Phi_{l,s,j} = (\eta' \xi - \eta \xi')^\alpha (-b \xi + a \eta)^\beta (-b \xi' + a \eta')^\gamma = \dots = P^\alpha \cdot Q^\beta \cdot R^\gamma \quad (33)$$

wo:

$$\alpha = l + s - j, \quad \beta = j + l - s, \quad \gamma = j + s - l.$$

Dieses Verfahren gilt nur bei kleiner Spin-Bahnkoppelung.

Wenn wir jetzt mit dem Operator (5) das Integral:

$$\Omega_{l,s,j}^{l',s',j'} = \int \Phi_{l',s',j'}^* (-B X + A Y)^2 \Phi_{l,s,j} d\tau \dots \quad (34)$$

berechnen, so stossen wir wieder auf die Formeln (6) und wir können über die Konstanten C_j^{j+1} , C_j^{j-1} und C_j^j noch nichts aussagen, weil wir den Operator ganz allgemein gelassen haben. Die Natur des Problems bringt aber mit sich, dass für diesen Operator eine spezielle Wahl getroffen werden darf. Erstens bemerken wir dass der Operator A , den wir im vorigen Paragrafen für die Dipolstrahlung benutztten, sich nur auf die Raumkoordinaten der Elektronen bezieht, d.h. die Dipolstrahlung ist nur durch die zeitliche Variation der Raumkoordinaten des Elektrons bedingt.

Dies können wir in unserer Schreibweise so zum Ausdruck bringen, dass wir die spezielle Form (70, I) für unsern Operator:

$$\Omega = (-B \xi + A \eta)^{1+q} \left(A \frac{\partial}{\partial \xi} + B \frac{\partial}{\partial \eta} \right)^{1-q} \dots \quad (35)$$

wählen mit $r = 1$. In diesem Operator kommen sodann nur Spinvektoren (ξ, η) vor, die sich auf die Bahnfunktionen beziehen, und nicht Spinvektoren (ξ', η') , die sich auf die Spinkoordinaten beziehen. Wir denken uns im Integral $\int \Phi_{s',l',j'}^* \Omega \Phi_{s,l,j} d\tau$ zuerst nur über die Spinkoordinaten integriert. Dabei erscheint das Integral additiv zerlegt in mit konstanten Faktoren multiplizierten Integralen der Form:

$$\int \xi'^* s' + n' \eta'^* s' - n' \xi' s + n \eta' s - n d\tau' \dots \quad (36)$$

wo $\int d\tau'$ Summation über die Spinkoordinaten bedeutet. Diese Integrale sind nur dann von Null verschieden wenn $s' = s$ und $n' = n$

ist. Bei einem Übergang muss also der durch s gegebene totale Spin konstant bleiben. Die Bedingung $n' = n$ hat für freie Atome keine physikalische Bedeutung da in einer zu den Quantenzahlen j, l und s gehörigen Wellenfunktion mehrere Werte von n auftreten dürfen.

Die Berechnung der Intensitäten erleichtert sich, wenn für A und B im Operator (35) geschrieben wird:

$$\begin{aligned} A &= a - b^* \\ B &= b + a^* \end{aligned} \quad \dots \quad (37)$$

Damit wird erreicht, dass sozusagen die Besonderheiten betreffend der einzelnen Zeemankomponenten der Multiplettlinien, die uns ja nicht interessieren, aus der Rechnung verschwinden, während zugleich die in Rede stehenden Integrale nicht identisch Null werden.

Die Integrale (6) vereinfachen sich sodann zu:

$$\begin{aligned} \Omega_{l, s, j}^{l', s, j+1} &= C_j^{j+1} (aa^* + bb^*)^{2j+2} \\ \Omega_{l, s, j}^{l', s, j} &= C_j^j (aa^* + bb^*)^{2j+1} \\ \Omega_{l, s, j}^{l', s, j-1} &= C_j^{j-1} (aa^* + bb^*)^{2j} \end{aligned} \quad \dots \quad (38)$$

Im Kap. I. § 7 fanden wir, dass für verschiedene Matrixelemente passende Werte von q im Operator (21) gewählt werden müssen, damit das Resultat der Integration nicht identisch Null wird. So gilt für:

$$\begin{aligned} l + 1 \rightarrow l & \quad q = 1 \\ l \rightarrow l & \quad q = 0 \\ l - 1 \rightarrow l & \quad q = -1 \end{aligned} \quad \dots \quad (39)$$

Im besondren wird der Operator für den Fall $l + 1 \rightarrow l$ gleich:

$$\Omega = \{-(b + a^*)\xi + (a - b^*)\eta\}^2 = (Q - \tilde{Q})^2 \quad \dots \quad (40)$$

wo: $\tilde{Q} = (a^*\xi + b^*\eta)$.

Sodann wird unser Integral (23) gleich:

$$\Omega_{l, s, j}^{l+1, s, j'} = \int P^{*\alpha'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} (Q - \tilde{Q})^2 P^\alpha Q^\beta R^\gamma d\tau \quad \dots \quad (41)$$

Dieses Integral lässt sich schreiben als eine Summe von drei Integralen:

$$\begin{aligned} \Omega_{l, s, j}^{l+1, s, j'} &= \int P^{*\alpha'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} P^\alpha Q^{\beta+2} R^\gamma + \\ &\quad \int P^{*\alpha'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} P^\alpha Q^\beta \tilde{Q}^2 R^\gamma - \dots \quad (42) \\ &\quad - 2 \int P^{*\alpha'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} P^\alpha Q^{\beta+1} \tilde{Q} R^\gamma = I + II + III. \end{aligned}$$

Die Berechnung dieser Integrale, welche im Anhang gegeben ist, ergibt nun, dass für einen bestimmten Übergang $j' \rightarrow j$ jedesmal nur eines dieser Integrale von Null verschieden ist. Für den Fall $j' = j + 1$ gilt nämlich: $a' = a$, $\beta' = \beta + 2$, $\gamma' = \gamma$ und es ist nur das Integral I von Null verschieden, für den Fall $j' = j$ gilt: $a' = a + 1$, $\beta' = \beta + 1$, $\gamma' = \gamma - 1$ und es ist nur das Integral III nicht Null, während schliesslich für den Fall $j = j - 1$ gilt: $a' = a + 2$, $\beta' = \beta$, $\gamma' = \gamma - 2$ und nur II ungleich Null ist.

Aus den Formeln (11, 16) des Anhangs folgt sodann, dass für die verschiedenen Übergänge $j' = j + 1$, $j' = j$, $j' = j - 1$ die Matrixelemente $\Omega_{l,s,j}^{l+1,s,j+1}$, $\Omega_{l,s,j}^{l+1,s,j}$ und $\Omega_{l,s,j}^{l+1,s,j-1}$ durch nachstehende Formeln bestimmt sind:

wo C_t^{l+1} nur von l und s abhängt, nicht aber von j . Wir haben jetzt noch die Konstanten C_j in (19) zu bestimmen, die mit der Normierung unserer Wellenfunktionen $\Phi_{l,s,j}$ zusammenhängen. Diese sind gegeben durch das Integral (vgl. (11) des Anhangs):

$$\int (PP^*)^\alpha (QQ^*)^\beta (RR^*)^\gamma d\tau = \frac{(\alpha + \beta + \gamma + 1)! \alpha! \beta! \gamma!}{(\beta + \gamma + 1)! (\alpha + \beta)! (\alpha + \gamma)!} \cdot C_I \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta + \gamma} = C_{I,J} (aa^* + bb^*)^{\beta + \gamma} \quad . \quad (44)$$

wo C_l nur von l und s und nicht von j abhängt.

Die in dieser Weise bestimmten Konstanten, eingesetzt in die Formeln (19a, b, c) liefern uns die relativen „totalen“ Intensitäten der Multiplettlinien für den Fall $l+1 \rightarrow l$:

$$I_{l,s,j}^{l+1,s,j+1} = \frac{2}{3} \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} \cdot (2j+3) \cdot \frac{|C_l^{l+1}|^2}{|C_{l+1}, C_l|} \quad (45)$$

$$\begin{aligned}
 I_l^{l+1, s, j} &= \frac{8}{3} \cdot \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} \cdot \frac{(2j+1)(j+1)}{2j} \cdot \\
 &\cdot \frac{(\alpha+\beta+\gamma+2)(\alpha+1)(\beta+1)\gamma}{(\beta+\gamma+2)^2(\alpha+\beta+2)(\alpha+\beta+1)} \cdot \frac{|C_l^{l+1}|^2}{C_{l+1} \cdot C_l} \\
 I_l^{l+1, s, j-1} &= \frac{2}{3} \cdot \frac{(2\pi\nu)^4}{c^3} \cdot (2j+1). \tag{45}
 \end{aligned}$$

$$\frac{(\alpha+2)(\alpha+1)\gamma(\gamma-1)}{(\beta+\gamma+1)(\beta+\gamma)(\alpha+\beta+2)(\alpha+\beta+1)} \cdot \frac{|C_l^{l+1}|^2}{C_{l+1} \cdot C_l}$$

oder unter Benutzung der Bedeutung von α , β und γ (vgl. (33)):

$$I_l^{l+1, s, j+1} = \frac{1}{(j+1)} \cdot (\alpha+\beta+\gamma+3)(\alpha+\beta+\gamma+2)(\beta+2)(\beta+1) \cdot K_l^{l+1} \tag{46a}$$

$$I_l^{l+1, s, j} = \frac{(2j+1)}{j(j+1)} \cdot (\alpha+\beta+\gamma+2)(\alpha+1)(\beta+1)\gamma \cdot K_l^{l+1}. \tag{46b}$$

$$I_l^{l+1, s, j-1} = \frac{1}{j} \cdot (\alpha+2)(\alpha+1) \cdot \gamma \cdot (\gamma-1) \cdot K_l^{l+1} \dots \tag{46c}$$

$$|C_l^{l+1}|^2 \cdot \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3}$$

wo: $K_l^{l+1} = \frac{1}{(2l+2)(2l+1)C_{l+1} \cdot C_l}$ eine Konstante ist, welche nicht

von j abhängt, und die (Vgl. (19a)) gleich der totalen Intensität I_l^{l+1} des Übergangs $l = 1 \rightarrow l$ (bei Vernachlässigung des Spins) ist, multipliziert mit:

$$\frac{1}{2(2l+1)(2l+2)(2l+3)}.$$

Nach der Summenregel, auf dessen allgemeinen Beweis wir hier nicht eingehen, soll die Summe von (46a, b, c) gleich dem Produkt von $\frac{2j+1}{2l+1}$ und I_l^{l+1} sein. In der Tat ergibt die Summierung von (46a, b, c):

$$2(2j+1)(2l+2)(2l+3)K_l^{l+1} = \frac{2j+1}{2l+1} I_l^{l+1}.$$

Wir gehen jetzt über zur Berechnung der Intensitätsformeln für den Fall $l' = l$. Dazu brauchen wir den Wert der Konstanten C_j^l , C_j^{l+1} und C_j^{l-1} in diesem Fall. Zur Berechnung brauchen wir nach (39) den Operator:

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \left\{ -(b+a^*)\xi + (a-b^*)\eta \right\} \left\{ (b+a^*)\frac{\partial}{\partial\eta} + (a-b^*)\frac{\partial}{\partial\xi} \right\} = \\
 &= \left\{ Q - \widetilde{Q} \right\} \left\{ (b+a^*)\frac{\partial}{\partial\eta} + (a-b^*)\frac{\partial}{\partial\xi} \right\} \tag{47}
 \end{aligned}$$

Die Anwendung dieses Operators auf die Ausdrücke P , Q und R liefert, wenn wir die Bezeichnung $\tilde{R} = (a^* \xi' + b^* \eta')$ einführen:

$$\Omega P = (Q - \tilde{Q})(R - \tilde{R}); \Omega Q = (Q - \tilde{Q})(aa^* + bb^*); \Omega R = 0 \quad (48)$$

Sodann berechnen wir das Integral:

$$\begin{aligned} \Omega_{l,s,j}^{l,s,j'} &= \int P^{*\alpha'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} \Omega P^\alpha Q^\beta R^\gamma = \\ &= \int P^{*\alpha'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} P^{\alpha-1} Q^{\beta-1} R^\gamma (Q - \tilde{Q}) (a[R - R] \tilde{Q} + \beta P(aa^* + bb^*)). \end{aligned} \quad (49)$$

Auch hier können wir das Integral wieder in drei Teile zerlegen, welche je für sich nur in einem der drei Fälle $j' = j$, $j' = j + 1$, $j' = j - 1$ von Null verschieden sind. Man findet in dieser Weise:

$$\Omega_{l,s,j}^{l,s,j+1} = \int (P*P)^{\alpha-1} Q^{*\beta+1} Q^{\beta-1} R^{*\gamma+1} R^\gamma (\alpha Q^2 R) \quad (50a)$$

$$\Omega_{l,s,j}^{l,s,j} = \int P^{*\alpha} P^{\alpha-1} Q^{*\beta} Q^{\beta-1} (RR^*)^\gamma (-\alpha [Q\tilde{R} + R\tilde{Q}] Q + \beta PQ(aa^* + bb^*)). \quad (50b)$$

$$\Omega_{l,s,j}^{l,s,j-1} = \int P^{*\alpha+1} P^{\alpha-1} (Q*Q)^{\beta-1} R^{*\gamma-1} R^\gamma (+\alpha Q\tilde{R}\tilde{Q} - \beta P\tilde{Q}(aa^* + bb^*)). \quad (50c)$$

Die Berechnung dieser Integrale mittels der im Anhang gegebenen Formeln liefert für die „totalen“ Intensitäten unter Benutzung der Normierungsintegrale (44):

$$I_{s,l,j}^{s,l,j+1} = \frac{1}{(j+1)} \cdot (\alpha + \beta + \gamma + 2) \alpha (\beta + 1) (\gamma + 1) \cdot K_l^l \quad (51a)$$

$$I_{s,l,j}^{s,l,j} = \frac{(2j+1)}{j(j+1)} \cdot (\beta^2 + \beta\gamma + \alpha\beta - \alpha\gamma + 2\beta)^2 \cdot K_l^l \quad . . \quad (51b)$$

$$I_{s,l,j}^{s,l,j-1} = \frac{1}{j} \cdot (\alpha + \beta + \gamma + 1) (\alpha + 1) \cdot \beta \cdot \gamma \cdot K_l^l \quad . . \quad (51c)$$

wo K_l^l eine Konstante ist, welche gegeben ist durch: $2l(2l+1) \cdot (2l+2)K_l^l = I_l^l$ wenn I_l^l die „totale“ Intensität des Übergangs $l \rightarrow l$, bei Vernachlässigung des Spins ist.

Die Intensitäten für den Fall $l-1 \rightarrow l$ ergeben sich aus den Formeln (46a, b, c) durch Vertauschung von Anfangs- und Endzustand. Wenn man in den Formeln (46, 51) die α , β , γ mittels (33) durch die s , l , j ersetzt, bekommt man genau die Kronig-Hönlischen Formeln¹⁾.

¹⁾ R. de L. Kronig, Zs. f. Phys. 31, 885, 33, 261, 1925; A. Sommerfeld und H. Hönl, Preuss. Akad. IX, 141, 1925.

§ 5. Die Quadrupolstrahlung.

Rubinowicz hat die Quantenmechanik der Quadrupolstrahlung ausführlich behandelt und die Intensitäten sowohl der Zeeman-Komponenten, wie der Multiplettlinien im Fall von Russell-Saunders-Koppelung bestimmt¹⁾.

Die Berechnung der Matrixelemente, welche die Ausstrahlung im Fall der Quadrupolstrahlung bestimmen, erfordert gar keine neuartigen Überlegungen, sie ist von der bei der Dipolstrahlung benutzten Methode nicht wesentlich verschieden.

Nach § 2 des zweiten Kapitels ist die Quadrupolstrahlung bestimmt durch einen symmetrischen Tensor zweiten Ranges mit Diagonalsumme Null. Ihre Komponenten waren durch die b_{ij} in (27, II) gegeben. Es lassen sich Linearkombinationen dieser Komponenten so wählen, dass sie sich transformieren wie die aus dem Spinvektor (X, Y) gebildeten 5 Monome $X^{2+t} Y^{2-t}$ ($t = 2, 1, 0, -1, -2$). Wir fassen die 5 Monome zusammen in der Invariante:

$$\Omega = (-BX + AY)^4. \dots \dots \dots \quad (52)$$

Mittels (69, I), wo $r = 2$ gesetzt ist, sieht man, dass die Matrixelemente dieser Monome je für einen bestimmten Wert von $M - M'$ von Null verschieden sind, und zwar kommen $[M - M'] = = 0, \pm 1, \pm 2$ vor. Sie entsprechen deshalb eben den verschiedenen Komponenten des Zeeman-Effekts, wenn ein magnetisches Feld parallel der Z -Achse angelegt ist. Weiter ergibt sich sofort, dass nur Übergänge vorkommen, wo $|j - j'| \leq 2$, während zudem noch die Übergänge $j \rightarrow j$, wenn $j \leq 1/2$ und $j + 1 \rightarrow j$, wenn $j = 0$, verboten sind. Anders gesagt: Es sind nur Übergänge gestattet, wobei die Zahlen j', j und 2 die Seitenlängen eines Dreiecks bilden können.

Unter Benutzung der Formeln (69, I) und unter Berücksichtigung der Normierungsfaktoren (44), ergeben sich die Quadrate der normierten Matrixelemente für den Fall $j + 2 \rightarrow j$ zu:

$$\begin{aligned}\Omega_{j,M}^{j+2,M+2} &= \frac{(j+M+4)(j+M+3)(j+M+2)(j+M+1)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \cdot \frac{|C_j^{j+2}|^2}{C_{j+2} \cdot C_j} \\ \Omega_{j,M}^{j+2,M+1} &= \frac{(j-M+1)(j+M+3)(j+M+2)(j+M+1)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \cdot \frac{|C_j^{j+2}|^2}{C_{j+2} \cdot C_j} \\ \Omega_{j,M}^{j+2,M} &= \frac{(j+M+2)(j-M+2)(j+M+1)(j-M+1)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \cdot \frac{|C_j^{j+2}|^2}{C_{j+2} \cdot C_j}\end{aligned}$$

¹⁾ A. Rubinowicz, Zs. f. Phys. 53, 267; 61, 338; 65, 662.

$$\Omega_{j,M}^{j+2,M-1} = \frac{(j+M+1)(j-M+3)(j-M+2)(j-M+1)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \cdot \frac{|C_j^{j+2}|^2}{C_{j+2} \cdot C_j} \quad (53)$$

$$\Omega_{j,M}^{j+2,M-2} = \frac{(j-M+4)(j-M+3)(j-M+2)(j-M+1)}{(2j+4)(2j+3)(2j+2)(2j+1)} \cdot \frac{|C_j^{j+2}|^2}{C_{j+2} \cdot C_j}$$

Die Konstanten C in diesen Formeln sind von j , nicht von M abhängig. Für die andren erlaubten Übergänge $j' \rightarrow j$ ergeben sich ähnliche Formeln. Für die Berechnung der räumlichen Verteilung der Ausstrahlung im Falle des Zeeman-Effekts verweisen wir nach der zweiten Arbeit von Rubinowicz, die auf S 49 zitiert wurde. Diese Berechnung ist von der von uns bei der Dipolstrahlung angewandten Methode nicht wesentlich verschieden und nur etwas komplizierter. Was die Berechnung der Strahlung betrifft, so hat Rubinowicz sich sofort auf die Ausstrahlung einer in der Zeit harmonischen Strom- und Ladungsdichte spezialisiert und diese unter der Annahme einer Superposition von Anfangs- und Endzustand quantenmechanisch berechnet, während wir zuerst unsere klassische Rechnung ganz allgemein gehalten haben und sodann unsere Formeln quantenmechanisch umgedeutet haben.

Rubinowicz zeigt, dass die Intensitäten der Quadrupollinien sich berechnen lassen, indem man „Zwischen-Energieaus“ aufsucht, welche, mit dem End-, sowie mit dem Anfangsniveau kombiniert, von Null verschiedene Matrixelemente der Dipolstrahlung liefern. Das Produkt dieser Matrixelemente, summiert über alle „Zwischen-Energieaus“, ergibt die Matrixelemente der Quadrupolstrahlung. Zu dieser Berechnung braucht Rubinowicz gewisse Summenregeln bezüglich der in den Matrixelementen der Dipolstrahlung auftretenden, von M unabhängigen Konstanten. Diese Summenregeln ergeben sich aus dem Umstand, dass bei verschiedener Wahl der Reihenfolge der Faktoren bei der Matrixmultiplikation sich dieselben Matrixelemente der Quadrupolstrahlung ergeben müssen. Wir berechnen dagegen alle Matrixelemente nach einer direkten Methode, ohne die Matrixelemente der Dipolstrahlung zu benutzen, und erhalten sofort die Endresultate von Rubinowicz in einer Form, die sich kaum mehr vereinfachen lässt.

Jetzt betrachten wir die Intensitäten der Komponenten eines Multipletts (bei Russell-Saunderskoppelung), das einer reinen Quadrupolstrahlung entspricht. Wir definieren die totale Intensität einer Multiplettlinie als die Summe ihrer Zeemankomponenten. Die Formeln (32) geben an wie diese Intensitäten mit den Grössen C_j, C_j' zusammenhängen. Es handelt sich also nur noch darum, diese Grössen als Funktionen von l, s, j zu berechnen.

Wir ersetzen den Operator (52) nach Formel (70, I) durch einen Operator in ξ und η . Für die 5 erlaubten Übergänge $l+2 \rightarrow l$, $l+1 \rightarrow l$, ..., $l-2 \rightarrow l$ hat dieser Operator nach Formel (72, I) jedesmal eine verschiedene Form. Nachdem wir die Substitution (37) für A und B gemacht haben, wird unser Operator für den Fall $l+2 \rightarrow l$ gleich:

$$\mathcal{Q} = (Q - \tilde{Q})^4 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (54)$$

und wir berechnen das Integral:

$$\int P^{*a'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} (Q - \tilde{Q})^4 P^a Q^\beta R^\gamma d\tau \quad \dots \quad \dots \quad (55)$$

Dieses Integral lässt sich in 5 Integrale zerlegen, von welchen bei jedem der 5 erlaubten Übergänge $j+2 \rightarrow j$, ..., $j-2 \rightarrow j$ nur eines von Null verschieden ist.

Im besondren erhalten wir für den Fall $j' = j+2$: $a' = a$, $\beta' = \beta + 4$, $\gamma' = \gamma$ und es wird und es wird das Integral gleich:

$$\int P^{*a} Q^{*\beta+4} R^{*\gamma} P^a Q^\beta R^\gamma \cdot Q^4 d\tau \quad \dots \quad \dots \quad (56)$$

Unter Benutzung des Normierungsintegrals (44) finden wir für die in den Formeln (32) auftretenden Konstante $\frac{|C_j^{j+2}|^2}{C_{j+2} \cdot C_j}$:

$$\frac{|C_j^{j+2}|^2}{C_{j+2} \cdot C_j} = \frac{(a+\beta+\gamma+5)(a+\beta+\gamma+4)(a+\beta+\gamma+3)(a+\beta+\gamma+2)(\beta+4)(\beta+3)(\beta+2)(\beta+1)}{(2j+5)(2j+4)(2j+3)(2j+2)} K_l^{l+2}. \quad (57)$$

Die Berechnung der Quadrupolintensitäten lauft also parallel der bei der Dipolstrahlung gefolgten Methode.

Für den Fall $l+1 \rightarrow l$ werden die Formeln verwickelter (analog an $l \rightarrow l$ verglichen mit $l+1 \rightarrow l$ bei der Dipolstrahlung). Dies gilt in noch höherem Masse für den Fall $l \rightarrow l$. Da haben wir das Integral:

$$\begin{aligned} & \int P^{*a'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} (Q - \tilde{Q})^2 \left[\left(a \frac{\partial}{\partial \xi} + b \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \left(-b^* \frac{\partial}{\partial \xi} + a^* \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right]^2 P^a Q^\beta R^\gamma d\tau = \\ & = \int P^{*a'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} \cdot (Q - \tilde{Q})^2 P^{a-2} Q^{\beta-2} R^\gamma \cdot [(a+\beta)(R - \tilde{R}) PQS + \\ & \quad + \{a(R - \tilde{R})Q + \beta PS\} \cdot \{(a-1)(R - \tilde{R})Q + (\beta-1)PS\}], \quad \dots \quad (58) \end{aligned}$$

wo $S = (aa^* + bb^*)$ ist, zu berechnen. Alle vorkommende Integrale können mit Hilfe der Formel (16) im Anhang berechnet werden. Unsere Methode ergibt sofort Ausdrücke, welche sich

kaum unterscheiden von den Rubinowiczschen Endformeln, die unter Aufwand mühsamer Rechnungsarbeit erhalten sind.

Hätten wir bei den Berechnungen in diesem und im vorigen Paragrafen den Ansatz (73, I) benutzt, der scheinbar einfacher ist als (70, I), so wären die Ausdrücke der Matrixelemente zurückgeführt auf Integrale der Form:

$$I = \int P^{*a-t} Q^{*\beta} \tilde{Q}^{*t} R^{*\gamma+t} \cdot P^{a-s} Q^{\beta} \tilde{Q}^s R^{\gamma+s} dt.$$

Der Wert dieses Integrals lässt sich aber nicht wie die Integrale (11, 16) vom Anhang als ein Quotient von Produkten von Fakultäten schreiben.

§ 6. Die magnetische Dipolstrahlung.

Im zweiten Kapitel haben wir gezeigt, dass die magnetische Dipolstrahlung bestimmt ist durch das magnetische Moment des Atoms:

$$\mathbf{M} = \frac{e}{2mc} \mathbf{L} + \frac{e}{mc} \mathbf{S} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{P} + \mathbf{S}) = \frac{e}{mc} \mathbf{P} - \frac{e}{2mc} \mathbf{L} . \quad (59)$$

wo \mathbf{L} das Bahn-, \mathbf{S} das Spin-, und \mathbf{P} das totale Impulsmoment bedeutet. Die zu den zwei Wellenfunktionen $\varphi_{l',s',j'}$ und $\varphi_{l,s,j}$ gehörigen Matrixelemente sind offenbar nur dann von Null verschieden, wenn $l' = l$ und $s' = s$ ist, da ja $|\mathbf{L}|$ und $|\mathbf{S}|$ in Russellsaunderkoppelung zeitlich konstant sind. Es kommen also bei der magnetischen Dipolstrahlung eines freien Atoms nur Übergänge vor, bei denen allein j seinen Wert ändert. Außerdem ist der Fall $j' = j$ noch auszuschliessen, da dieser Fall keinem Übergang entspricht, sondern das magnetische Moment des Atoms im stationären Zustand l, s, j liefert. Da wir es mit einer Dipolstrahlung zu tun haben, können wir sofort feststellen, dass $|j' - j| = 1$ gilt, während die Matrixelemente des Zeeman-Effekts dieselben wie bei der elektrischen Dipolstrahlung sind. Bei der Beschreibung des Strahlungsfeldes sind aber die \mathbf{E} und \mathbf{H} bei der elektrischen Dipolstrahlung durch \mathbf{H} und $-\mathbf{E}$ zu ersetzen.

Zur Berechnung der S. 40 definierten totalen Intensität der nicht durch einen Zeeman-Effekt gespalteten Linie, beachten wir, dass die Matrixelemente P_j^{j+1} und P_j^{j-1} Null sind. Die Matrixelemente von \mathbf{L} sind durch (51a) und (51c) gegeben. Die Matrixelemente von \mathbf{S} gehen aus diesen Formeln hervor durch Vertauschung von l und s . Sowohl die Matrixelemente von \mathbf{L} , wie die Matrixelemente von \mathbf{S} liefern nach (59) die Intensitäten der

magnetischen Dipolstrahlung. Dieser scheinbare Widerspruch wird aufgehoben, indem wir bemerken, dass die Formeln (51a) und (51c) durch eine Vertauschung von l und s nicht geändert werden¹⁾. Da wir es hier mit einem magnetischen Moment zu tun haben, so können wir in diesem Fall die absoluten Intensitäten berechnen. Sie ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} I_{s, l, j}^{s, l, j+1} &= \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3} \cdot \left(\frac{e}{2mc}\right)^2 \cdot \frac{1}{(j+1)} \cdot (a+\beta+\gamma+2) \cdot a \cdot (\beta+1) \cdot (\gamma+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \\ I_{s, l, j}^{s, l, j-1} &= \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3} \cdot \left(\frac{e}{2mc}\right)^2 \cdot \frac{1}{j} \cdot (a+\beta+\gamma+1) \cdot (a+1) \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \frac{h^2}{4\pi^2}. \end{aligned} \quad (60)$$

Man rechnet leicht nach, dass im Grenzfall grosser Quantenzahlen diese Formeln genau übereinstimmen mit was sich aus dem klassischen Vektorschema ergeben würde.

¹⁾ Die Anwendung von (51b) führt leicht zur Ermittlung des Landéschen g -Faktors.

ANHANG.

DIE BERECHNUNG EINIGER INTEGRALFORMELN.

Wir wollen hier die Berechnung des Integrals:

$$\int (PP^*)^\alpha \cdot (QQ^*)^\beta \cdot (RR^*)^\gamma d\tau = \int (\xi^* \eta'^* - \xi'^* \eta^*)^\alpha \cdot (\xi \eta' - \xi' \eta)^\alpha \cdot (-b^* \xi^* + a^* \eta^*)^\beta \cdot (-b \xi + a \eta)^\beta \cdot (-b^* \xi'^* + a^* \eta'^*)^\gamma \cdot (-b \xi' + a \eta')^\gamma d\tau \quad \dots \quad (1)$$

geben. Dazu betrachten wir das Integral:

$$\int (-b^* \xi^* + a^* \eta^*)^{\beta+a} \cdot (-b \xi + a \eta)^{\beta+a} \cdot (-b'^* \xi'^* + a'^* \eta'^*)^{\gamma+a} \cdot (-b' \xi' + a' \eta')^{\gamma+a} d\tau = \int (QQ^*)^{\beta+a} \cdot (TT^*)^{\gamma+a} d\tau. \quad \dots \quad (2)$$

worin $T = (-b' \xi' + a' \eta')$ und (a', b') ein von (a, b) unabhängiger Spinvektor ist. Dieses Integral lässt sich berechnen, indem man bemerkt, dass es sich als ein Produkt zweier Integrale schreiben lässt:

$$\int (Q^* Q)^{\beta+a} \cdot (T^* T)^{\gamma+a} d\tau = \int (Q^* Q)^{\beta+a} d\tau' \cdot \int (T^* T)^{\gamma+a} d\tau'' \quad (3)$$

Hierin bedeutet $\int d\tau'$ Integration über die Bahnkoordinaten und $\int d\tau''$ Summierung über die Spinkoordinaten. Es ist das Integral nach (64, I) gleich:

$$\int (QQ^*)^{\beta+a} \cdot (TT^*)^{\gamma+a} d\tau = C_{\beta+a} \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta+a} \cdot C_{\gamma+a} \cdot (a'a'^* + b'b'^*)^{\gamma+a} \quad \dots \quad (4)$$

Wir wenden sodann den Operator:

$$\Omega = \left(\frac{\partial^2}{\partial b' \partial a} - \frac{\partial^2}{\partial b \partial a'} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial b'^* \partial a^*} - \frac{\partial^2}{\partial b^* \partial a'^*} \right)^\alpha = \Omega'^\alpha \cdot \Omega'^*{}^\alpha \quad \dots \quad (5)$$

an. Ausübung dieses Operators auf die linke Seite der Gleichung (4) ergibt;

$$\left\{ \frac{(a+\beta)!(\alpha+\gamma)!}{\beta!\gamma!} \right\}^2 \int (\xi^* \eta'^* - \xi'^* \eta^*)^\alpha \cdot (\xi \eta' - \xi' \eta)^\alpha \cdot (QQ^*)^\beta \cdot (TT^*)^\gamma d\tau. \quad (6)$$

Zur Ausübung des Operators (5) auf die rechte Seite von (4) wenden wir zuerst $\Omega'^*{}^\alpha$ an. Das Resultat ergibt sich sofort zu:

$$\begin{aligned}
 & \Omega'^{\alpha} \cdot C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta+\alpha} \cdot (a'a'^* + b'b'^*)^{\gamma+\alpha} = \\
 & = C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot (+b'a - ba')^{\alpha} \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta} \cdot (a'a'^* + b'b'^*)^{\gamma} \cdot \\
 & \cdot \frac{(\beta+\alpha)! (\gamma+\alpha)!}{\beta! \gamma!} = C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot U^{\alpha} \cdot S^{\beta} \cdot S'^{\gamma} \cdot \frac{(\beta+\alpha)! (\gamma+\alpha)!}{\beta! \gamma!}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Die Ausübung von Ω' auf (7) liefert:

$$\begin{aligned}
 & \Omega' \cdot \Omega'^{\alpha} \cdot C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta+\alpha} \cdot (a'a'^* + b'b'^*)^{\gamma+\alpha} = \\
 & = C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot \frac{(\beta+\alpha)! (\gamma+\alpha)!}{\beta! \gamma!} \cdot U^{\alpha-1} \cdot S^{\beta-1} \cdot S'^{\gamma-1} \cdot \\
 & \cdot \{ +aS \cdot S' + a(a-1)b' \cdot a \cdot U^{-1} \cdot S \cdot S' + \gamma ab' \cdot b'^* \cdot S + \\
 & + \beta aa \cdot a^* \cdot S' + \beta \gamma a^* \cdot b'^* \cdot U + aS \cdot S' - a(a-1)a' \cdot b \cdot U^{-1} \cdot S \cdot S' + \\
 & + \gamma aa' \cdot a'^* \cdot S + \beta ab \cdot b^* \cdot S' - \beta \gamma a'^* b^* U \} = \\
 & = C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot \frac{(\beta+\alpha)! (\gamma+\alpha)!}{\beta! \gamma!} \cdot \{ a(a+\beta+\gamma+1)U^{\alpha-1} \cdot S^{\beta} \cdot S'^{\gamma} - \\
 & - \beta \gamma (-a^* b'^* + a'^* b^*) U^{\alpha} \cdot S^{\beta-1} \cdot S'^{\gamma-1} \}. \quad . . .
 \end{aligned} \quad (8)$$

Hieraus ergibt sich das Resultat der Anwendung des Operators (5) auf die rechte Seite von (4) zu:

$$\begin{aligned}
 & C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot \frac{(a+\beta)! (a+\gamma)!}{\beta! \gamma!} \cdot a! \frac{(a+\beta+\gamma+1)!}{(\beta+\gamma+1)!} \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta} \cdot \\
 & \cdot (a'a'^* + b'b'^*)^{\gamma} + \text{Terme, welche } (a^* b'^* - a'^* b^*) \text{ enthalten.} \quad . \quad (9)
 \end{aligned}$$

Die Gleichsetzung der beiden Resultate (6) und (9) ergibt die Gleichung

$$\begin{aligned}
 & \int (PP^*)^{\alpha} (QQ^*)^{\beta} (TT^*)^{\gamma} d\tau = \frac{(a+\beta+\gamma+1)! \alpha! \beta! \gamma!}{(\beta+\gamma+1)! (a+\beta)! (a+\gamma)!} \cdot \\
 & \cdot C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta} \cdot (a'a'^* + b'b'^*)^{\gamma} + \\
 & + \text{Terme in } (a^* b'^* - a'^* b^*). \quad . . .
 \end{aligned} \quad (10)$$

Indem wir die unabhängigen Spinvektoren (a', b') und (a, b) gleich setzen erhalten wir das erwünschte Resultat:

$$\begin{aligned}
 & \int (PP^*)^{\alpha} \cdot (QQ^*)^{\beta} \cdot (RR^*)^{\gamma} d\tau = \\
 & = \frac{(a+\beta+\gamma+1)! \alpha! \beta! \gamma!}{(\beta+\gamma+1)! (a+\beta)! (a+\gamma)!} \cdot C_{\alpha+\beta} \cdot C_{\alpha+\gamma} \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta+\gamma}. \quad (11)
 \end{aligned}$$

Die beiden Konstanten $C_{\alpha+\beta}$ und $C_{\alpha+\gamma}$ hängen von der besonderen Form der Wellenfunktionen und im besondren von $\alpha + \beta (= 2l)$ und $\alpha + \gamma (= 2s)$ ab; nicht aber von $\beta + \gamma (= 2j)$, da ja im Integral (4) diese Zahl nicht auftritt. Die hier benutzte Methode der Anwendung von Operatoren führt leichter zum Resultat (11) als das von Kramers angewandte Verfahren (Vgl. H. A. Kramers, loc. cit.) Er hatte zur Berechnung von (11) eine Reihe von Pro-

dukten von Binomialfaktoren zu summieren, was wir hier vermieden haben.

Zur Berechnung des Integrals:

$$\int P^{*a} Q^{*\beta} R^{*\gamma} P^{\alpha-s-t} Q^{\beta+t} \tilde{Q}^s R^{\gamma+s} \tilde{R}^t d\tau \dots \quad (12)$$

wo: $\tilde{Q} = (a^* \xi + b^* \eta)$ und $\tilde{R} = (a^* \xi' + b^* \eta')$ ist,
wenden wir den Operator:

$$\mathcal{Q} = \left(-a^* \frac{\partial}{\partial b} + b^* \frac{\partial}{\partial a} \right)^s \cdot \left(-a'^* \frac{\partial}{\partial b'} + b'^* \frac{\partial}{\partial a'} \right)^t \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial b'^* \partial a^*} - \frac{\partial^2}{\partial b^* \partial a'^*} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial b' \partial a} - \frac{\partial^2}{\partial b \partial a'} \right)^{\alpha-s-t} \quad (13)$$

an auf beide Seiten der Gleichung (4). Hieraus ergibt sich für die linke Seite von (4):

$$\frac{(\beta+a)!}{\beta!} \frac{(\gamma+a)!}{\gamma!} \cdot \frac{(\beta+a)!}{(\beta+s)!} \frac{(\gamma+a)!}{(\gamma+t)!} \cdot$$

$$\int P^{*a} \cdot Q^{*\beta} \cdot T^{*\gamma} \cdot P^{\alpha-s-t} \cdot Q^{\beta+t} \cdot \tilde{Q}^s \cdot T^{\gamma+s} \cdot \tilde{T}^t d\tau \quad (14)$$

wo: $\tilde{T} = (a'^* \xi' + b'^* \xi')$ ist.

Man sieht sehr leicht durch Vergleich mit (8) dass die Anwendung des Operators (13) auf die rechte Seite von (4) ein Resultat ergibt, dass sich nur darin von (9) unterscheidet, dass $(\beta+\gamma+1)!$ durch $(\beta+\gamma+s+t+1)!$ ersetzt werden muss, während zudem noch die Faktoren $(a'^* a^* + b'^* b^*)^s$ und $(-a'^* a - b'^* b)^t$ auftreten. Hieraus ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{(\beta+a)!}{\beta!} \frac{(\gamma+a)!}{\gamma!} \cdot \frac{(\beta+a)!}{(\beta+t)!} \frac{(\gamma+a)!}{(\gamma+s)!} \cdot \int P^{*a} \cdot Q^{*\beta} \cdot T^{*\gamma} \cdot P^{\alpha-s-t} Q^{\beta+t} \tilde{Q}^s \cdot T^{\gamma+s} \tilde{T}^t d\tau = C_{a+\beta} \cdot C_{a+\gamma} \cdot \frac{(\alpha+\beta)!(\alpha+\gamma)!}{\beta! \gamma!} \cdot \frac{a!(a+\beta+\gamma+1)!}{(\beta+\gamma+s+t+1)!} \cdot (aa^* + bb^*)^\beta \cdot (a'^* a^* + b'^* b^*)^\gamma \cdot (a'^* a^* + b'^* b^*)^s \cdot (-a'^* a - b'^* b)^t + \text{Terme, welche } (b^* a'^* - b'^* a^*) \text{ und } (ba' - b'a) \text{ enthalten} \quad (15)$$

oder nach Gleichsetzung von (a', b') und (a, b) :

$$\int P^{*a} Q^{*\beta} R^{*\gamma} P^{\alpha-s-t} Q^{\beta+t} \tilde{Q}^s R^{\gamma+s} \tilde{R}^t d\tau = C_{a+\beta} \cdot C_{a+\gamma} \cdot (-1)^t \cdot \frac{(\alpha+\beta+\gamma+1)! a! (\beta+t)! (\gamma+s)!}{(\beta+\gamma+s+t+1)! (a+\beta)! (a+\gamma)!} \cdot (aa^* + bb^*)^{\beta+\gamma+s+t} \quad (16)$$

Bei der Dipolstrahlung brauchen wir dieses Integral mit s, t gleich $0,1; 1,0; 2,0; 1,1; 0,2$. Bei der Quadrupolstrahlung haben s, t die Werte $4,0$; u.s.w.

Schliesslich geben wir noch die Berechnung des in Kap. III, § 3 gebrauchten Integrals:

$$\int (-Y\xi + X\eta)^\gamma (X\xi + Y\eta^*)^\beta (\xi^*\xi + \eta^*\eta)^\alpha d\tau \dots \quad (17)$$

Wir gehen aus vom Integral (69, I), wo für $2j'$, bzw. $2j$, bzw. $2r$, hier $\alpha + \beta$, bzw. $\alpha + \gamma$, bzw. $\beta + \gamma$ geschrieben ist:

$$\begin{aligned} \int (-b^*\xi^* + a^*\eta^*)^{\alpha+\beta} (-BX + AY)^{\beta+\gamma} (-b\xi + a\eta)^{\alpha+\gamma} d\tau = \\ = C_{\alpha+\gamma}^{\alpha+\beta} \cdot (aa^* + bb^*)^\alpha \cdot (-Ba + Ab)^\beta \cdot (a^*A + b^*B)^\gamma \end{aligned} \quad (18)$$

und wenden den Operator:

$$\begin{aligned} \Omega = \left(\frac{\partial^2}{\partial a \partial a^*} + \frac{\partial^2}{\partial b \partial b^*} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial a^* \partial A} + \frac{\partial^2}{\partial b^* \partial B} \right)^\beta \cdot \left(- \frac{\partial^2}{\partial B \partial a} + \frac{\partial^2}{\partial A \partial b} \right)^\gamma = \\ = \Omega_1^\alpha \cdot \Omega_2^\beta \cdot \Omega_3^\gamma \end{aligned} \quad (19)$$

an. Aus der linken Seite von (18) ergibt sich nach der Anwendung dieses Operators:

$$(\alpha + \beta)!(\alpha + \gamma)!(\beta + \gamma)! \int (-Y\xi + X\eta)^\gamma \cdot (X\xi^* + Y\eta^*)^\beta \cdot (\xi^*\xi + \eta^*\eta)^\alpha d\tau. \quad (20)$$

Der Operator Ω_1^α angewandt auf die rechte Seite von (18) liefert:

$$C_{\alpha+\gamma}^{\alpha+\beta} \cdot \frac{\alpha! (\alpha + \beta + \gamma + 1)!}{(\beta + \gamma + 1)!} \cdot (-Ba + Ab)^\beta \cdot (a^*A + b^*B)^\gamma. \quad (21)$$

Sodann ergibt Anwendung des Operators Ω_2^β auf (21):

$$C_{\alpha+\gamma}^{\alpha+\beta} \cdot \frac{\alpha! (\alpha + \beta + \gamma + 1)!}{(\beta + \gamma + 1)!} \cdot \frac{\beta! (\beta + \gamma + 1)!}{(\gamma + 1)!} \cdot (a^*A + b^*B)^\gamma. \quad (22)$$

Schliesslich folgt nach Anwendung des Operators Ω_3^γ auf (22):

$$\frac{\alpha! (\alpha + \beta + \gamma + 1)!}{(\beta + \gamma + 1)!} \cdot \frac{\beta! (\beta + \gamma + 1)!}{(\gamma + 1)!} \cdot \gamma! (\gamma + 1)! C_{\alpha+\gamma}^{\alpha+\beta} \dots \quad (23)$$

Nach der Gleichsetzung von (23) und (20) erhalten wir das Endresultat:

$$\begin{aligned} \int (-Y\xi + X\eta)^\gamma \cdot (X\xi^* + Y\eta^*)^\beta \cdot (\xi^*\xi + \eta^*\eta)^\alpha d\tau = \\ = C_{\alpha+\gamma}^{\alpha+\beta} \cdot \frac{(\alpha + \beta + \gamma + 1)! \alpha! \beta! \gamma!}{(\beta + \gamma)! (\alpha + \beta)! (\alpha + \gamma)!} \dots \end{aligned} \quad (24)$$

Man sieht, dass die Berechnung aller dieser Integrale einfache Formeln ergibt, worin Fakultäten auftreten. Diese Integrale hängen unmittelbar mit den physikalischen Anwendungen zusammen. Der Vorzug der Kramers'schen Methode besteht darin, dass umständliche Rechnungen vermieden werden.

ZUSAMMENFASSUNG.

Viele physikalischen Eigenschaften eines freien Atoms werden durch die Matrixelemente gewisser quantenmechanischer Operatoren festgelegt. Die relativen Werte dieser Matrixelemente sind oft schon vollkommen bestimmt durch die Transformationseigenschaften, welche die Wellenfunktionen und die Operatoren bei Drehungen des Koordinatensystems aufweisen.

Im ersten Kapitel werden die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen bei Drehungen des räumlichen Koordinatensystems behandelt. Zuerst wird der Zusammenhang der unitären zweidimensionalen und der reellen orthogonalen dreidimensionalen Transformationen nachgewiesen. Sodann wird besprochen, wie die Wellenfunktionen eines freien Atoms eine Darstellung der Raumdrehungsgruppe induzieren. Es wird im Falle von Russell-Saunderskoppelung gezeigt, wie man mittels eines von Kramers gegebenen Verfahrens die Wellenfunktionen in nullter Näherung als lineare Kombinationen von Produkten von jeweils einer Funktion der Bahn- und einer Funktion der Spinkoordinaten bestimmen kann.

Sodann wird die, auf Weyl fassende, Kramers'sche Methode zur Berechnung der relativen Werte von Matrixelementen behandelt. Es werden die Wellenfunktionen des Atoms und die betreffenden Operatoren in symbolische Invarianten zusammengefasst. Aus der Bemerkung, dass eine Integration solcher Invarianten wieder eine Invariante liefern muss, folgen sodann in vielen Fällen unmittelbar die relativen Werte der Matrixelemente.

Im zweiten Kapitel wird die Ausstrahlung eines freien Atoms nach der klassischen Elektronentheorie behandelt. Ausgegangen wird vom Hertzschen Vektor, der sich zur Bestimmung des Strahlungsfeldes eines Atoms oder Moleküls sehr eignet. Es wird eine Entwicklung des Hertzschen Vektors nach negativen Potenzen der Lichtgeschwindigkeit gegeben. Es zeigt sich, dass eine Analyse der Transformationseigenschaften der Terme dieser Entwicklung eine Einteilung des Strahlungsfeldes ergibt in verschiedene Arten von Multipolstrahlung. Im allgemeinen liefert der $(k - 1)^{te}$ Term dieser Entwicklung des Hertzschen Vektors Dipol- bis 2^k -Pol-

strahlung. Diese Strahlungen lassen sich einteilen in elektrische und magnetische Strahlungen. Man erhält eine magnetische 2^k -Polstrahlung indem man in den Formeln einer elektrischen 2^k -Polstrahlung den magnetischen Vektor \mathbf{H} durch den elektrischen Vektor \mathbf{E} , und \mathbf{H} durch $-\mathbf{E}$ ersetzt.

Im dritten Kapitel werden die im zweiten Kapitel abgeleiteten Transformationseigenschaften der Bestimmungsstücke des Strahlungsfeldes zur Berechnung von Matrixelementen benutzt. Die klassischen Formeln werden quantenmechanisch umgedeutet. Sodann werden nach der Kramers'schen Methode die Matrixelemente berechnet, welche den Zeeman-Effekt und die Intensitäten der Multiplettlinien bei Russell-Saunderskoppelung im Falle elektrischer Dipol- und Quadrupol- und magnetischer Dipolstrahlung beschreiben. Es zeigt sich, dass diese Behandlungsweise keine mühsamen Zwischenrechnungen fordert und fast sofort zu den Endresultaten in ihrer einfachsten Form führt.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

KAPITEL I. Die Transformationseigenschaften der Wellenfunktionen.

§ 1. Die Einführung der Spinvektoren	1
§ 2. Die unitären Transformationen	3
§ 3. Invarianten	5
§ 4. Darstellungen einer Gruppe	6
§ 5. Die Wellenfunktionen eines Atoms mit einem Elektron	8
§ 6. Die Wellenfunktionen im allgemeinen Falle eines freien Atoms	10
§ 7. Die Spin-Bahnkoppelung	12
§ 8. Berechnung von Matrixelementen	17

KAPITEL II. Die Multipolstrahlung.

§ 1. Der Hertzsche Vektor	23
§ 2. Die Dipol- und die Quadrupolstrahlung	28
§ 3. Die Multipolstrahlung	31
§ 4. Der Hertzsche Vektor unter Berücksichtigung des Elektronenspins	34

KAPITEL III. Die quantenmechanischen Intensitätsformeln.

§ 1. Die quantenmechanische Umdeutung der klassischen Formeln	36
§ 2. Zeeman-Effekt der Dipolstrahlung	37
§ 3. Eine Formel für die Summe aller Zeemankomponenten einer Multiplettline im Falle der Multipolstrahlung	41
§ 4. Die Kronig-Hönlischen Formeln	43
§ 5. Die Quadrupolstrahlung	49
§ 6. Die magnetische Dipolstrahlung	52

ANHANG. Die Berechnung einiger Integralformeln

ZUSAMMENFASSUNG

Formeln und Paragrafen aus demselben Kapitel werden immer nur mit ihrer Ziffer, Formeln und Paragrafen aus andren Kapiteln mit Beifügung der Ziffer des Kapitels zitiert.

STELLINGEN.

I.

Er zijn in de spektra van vrije atomen overgangen te verwachten, waarbij alleen j springt met ± 1 en de andere quantumgetallen niet veranderen. Deze overgangen zijn misschien in het Röntgengebied experimenteel te vinden.

II.

De regel, dat bij dipoolstraling slechts overgangen toegestaan zijn, waarvoor $|j' - j| \leq 1$ is, terwijl bovendien nog $j' = j$ verboden is als $j = 0$, is een biezonder geval van de regel, dat bij $2r$ -poolstraling de overgangen, waarvoor $|j' - j| > r$ of $(j' + j) < r$ is, verboden zijn. Bij een toegestane overgang moeten dus de getallen j' , j en r een driehoek kunnen vormen.

III.

Het verdient aanbeveling bij de ontwikkeling van een golffunctie naar eigenfunkties gebruik te maken van de theorie der Stieltjes-integrallen.

IV.

In de kinetiese theorie van de vloeistofreakties gaat men vaak uit van de theorie van de Brownse beweging. Hoewel dit tot goede resultaten leiden kan, is het maken van een „Stossansatz” in deze theorie onjuist. Zo zijn de theoretiese resultaten van Ölander, die een formule voor de reaktiesnelheid bij vloeistofreakties afleidt, niet juist (vgl. A. Ölander Zs. f. phys. Chem. A 144, 118, 1929).

V.

5. De door Oppenheimer gegeven quantummechaniese theorie van de invanging van elektronen door α -deeltjes geeft voor grote snelheden van het α -deeltje (vergeleken met het elektron in zijn baan) een goede benadering. Zijn berekening van de werkzame doorsnede van atomaire waterstof is echter onjuist. (Vgl. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. 31, 66, 349, 1928; H. C. Brinkman en H. A. Kramers, Proc. Kon. Akad. Amst. XXXIII 973, 1930).

VI.

Het bewijs in dit proefschrift, dat een bij unitaire transformaties invariant polynoom in $\xi_1, \eta_1, \dots, \xi_n, \eta_n$ een polynoom is in de grondinvarianten ($-\eta_k \xi_{k'} + \eta_{k'} \xi_k$) (vgl. pag. 5 en 6 van dit proefschrift), kan iets verkort worden. Het verliest dan echter aan overzichtelijkheid.

VII.

De ontwikkeling van een holomorfe functie volgens Lagrange:

$$f(\zeta) = f(a) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \left(\frac{d}{da} \right)^{n-1} [f'(a) \cdot \{\varphi(a)\}^n],$$

waar: $\zeta = a + t\varphi(\zeta)$, (vgl. Whittaker and Watson. Modern Analysis, pag. 133) kan worden uitgebreid tot een ontwikkeling van een rij van holomorfe functies. Deze uitbreiding vindt een toepassing in de theorie van de geretardeerde potentialen (vgl. pag. 27, (15) van dit proefschrift).

VIII.

In tegenstelling met het resultaat van Heisenberg, is de formule van Kramers voor de \cos^2 -koppeling gelijk aan de quadrupoolintensiteitsformule $I_{l,s,j}^{l,s,j}$ van Rubinowicz, nadat in deze laatste formule j en s verwisseld zijn. Dit pleit voor de juistheid van de formule van Kramers. (vgl. H. A. Kramers, Proc. Kon. Akad. Amst. XXXIV 965, 1931; W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 39, 499, 1926).

XI.

Bij de toepassingen van de kansrekening bewijst het verschil, dat Talma maakt tussen kans en waarschijnlijkheid, goede diensten. (vgl. P. Talma, diss. Utrecht 1921).

X.

De intensiteitswisseling van het geluid, die men waarneemt, als men een trillende stemvork ronddraait, berust op het feit, dat een stemvork quadrupoolstraling uitzendt. De verklaring, die in veel leerboeken der natuurkunde voor deze intensiteitswisseling gegeven wordt, is onjuist. (vgl. Gerrits, Leerboek der Natuurkunde; Reindersma en van Lohuizen, Nieuw Leerboek der Natuurkunde).

D
U
19