



Intensiteiten im Ca-Funkenspektrum

<https://hdl.handle.net/1874/294713>

qu.

INTENSITÄTEN IM Ca-FUNKENSPEKTRUM

40

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2379 108 4

A gw 192 1929

INTENSITÄTEN IM Ca-FUNKENSPEKTRUM

ACADEMISCH 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. H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT VAN GODGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 1 JULI 1929, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

ANDRIES ZWAAN
GEBOREN TE ENKHUIZEN



BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan de nagedachtenis van mijn Vader!

Aan mijne Moeder!

De verschijning van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid, U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde en Oud-Hoogleeraar Korteweg aan de Gem. Universiteit te Amsterdam, mijn oprechten dank te betuigen voor de lessen, die ik van U mocht ontvangen.

Vooraf geldt die dank U, Hooggeleerde Kramers, hooggeachte promotor.

Ik acht mij gelukkig met U van naderbij te hebben kennis gemaakt.

Gij hebt mij, hoewel ik Uw leerling niet was, bij voortduring Uw steun willen verleen en bij de studie in de moderne Atoomtheorie.

Uw bemoedigende belangstelling en krachtige leiding, die Gij bij de bewerking van dit proefschrift, mij op zoo aangename wijze hebt geboden, zullen mij steeds in dankbare herinnering blijven.

Gaarne betuig ik nog mijn bijzondere erkentelijkheid aan Prof. Dr. A. F. Holleman, Redacteur van „Archives Néerlandaises”, die bereid was deze studie in genoemd tijdschrift op te nemen.

KAPITEL I.

PROBLEMSTELLUNG UND ÜBERSICHT DER METHODEN UND RESULTATE.

§ 1. Allgemeines zur Berechnung von Intensitäten von Spektrallinien.

So lange in der alten Quantentheorie die Betrachtungen an ein mechanisches Bewegungsmodell mit seinen nicht-mechanisch beschreibbaren Sprüngen geknüpft waren, besaß die Intensitätsberechnung von Spektrallinien nur einen annäherenden Charakter. Sie beruhte auf einer Anwendung des Bohrschen Korrespondenzprinzips. Die Unmöglichkeit auf dieses Prinzip eine genaue Berechnung der Intensitäten zu gründen, hing aber eben mit der Annahme zusammen, dass die stationären Zustände mechanisch möglichen Bewegungszuständen entsprachen.

In der modernen Quantenmechanik, die als eine konsequente quantitative Durchführung des Bohrschen Korrespondenzprinzips angesehen werden darf, worin aber die klassisch-mechanische Modellvorstellung verlassen wird, ist jedoch eine exakte Lösung des Intensitätsproblems möglich. Im einfachen Fall des Wasserstoffatoms kann die absolute Intensität der Linien verschiedener Spektralreihen, unter Vernachlässigung der relativistischen Feinstruktur und der Spinkorrektur, das heisst der Korrekturen, die nach der Goudsmit-Uhlenbeck'schen Theorie des rotierenden Elektrons angebracht werden müssen, exakt bestimmt werden. Während SCHRÖDINGER¹⁾ schon für einzelne Linien diese Berechnung hat durchgeführt, haben PAULI²⁾ und SLACK³⁾ nach der Methode von SCHRÖDINGER allgemeine Formeln gegeben für die

¹⁾ E. SCHRÖDINGER, *Ann. d. Phys.* 80, 437, '26.

²⁾ E. SCHRÖDINGER, *Ann. d. Phys.* 80, 489, '26.

³⁾ SLACK, *Phys. Review*, 31, 527, 1928.

Lyman- und Balmerreihen; SUGIURA ¹⁾ ebenso für die Paschenreihe, EPSTEIN ²⁾ und KUPPER ³⁾ für die höheren Serien.

Bei dem Wasserstoffatom ist das Kraftfeld, worin das Valenzelektron sich bewegt, ein Coulombfeld, sodass die entsprechende Wellengleichung exakt gelöst werden kann. Für Atome mit mehreren Elektronen gilt dies nicht, und genau genommen hat man es hier mit einem Mehrkörperproblem zu tun. In der alten Theorie wurde schon angenommen, dass man ein Atom mit mehreren Elektronen annäherungsweise so betrachten dürfte, alsob jedes Elektron in einem Zentralfelde sich bewegt, dass von dem Kern und den übrigen Elektronen erzeugt wird. Die approximative Gültigkeit dieser Annahme war ja gerechtfertigt durch die Möglichkeit, jedem Elektron eine Haupt- und Nebenquantenzahl beizulegen; hierauf beruhte wieder die Klassifikation der optischen- und Röntgenspektren.

Es lag nun nahe diese Annahme auch beizubehalten, wenn man sich auf dem Standpunkte der Quantenmechanik stellt. Die Bewegung der Elektronen, und im besonderen diejenige der Valenzelektronen, lässt sich annäherungsweise beschreiben durch eine drei-dimensionale Schrödinger-gleichung, die einem gewissen Zentralkraftfelde entspricht. Man darf annehmen, dass in dieser Weise, jedenfalls annäherungsweise, die Intensität der Spektrallinien, die den Sprüngen eines einzelnen Elektrons entsprechen, berechnet werden kann. Es gelingt am besten, wenn das Atom nur ein Valenzelektron besitzt. Die Komplikation der Wechselwirkung bei mehreren Valenzelektronen, die nach der Theorie von Heisenberg equivalent ist mit einem Resonanzproblem, tritt in diesem Falle nicht auf.

§ 2. Die graphische Methode zur Bestimmung des zentralen Kraftfeldes im Atom.

Zunächst muss der Verlauf des effektiven Zentralfeldes des Atoms, wofür die absolute Intensität des ausgestrahlten Lichtes gesucht wird, bestimmt werden.

¹⁾ Y. SUGIURA, *Zs. f. Phys.* 44, 190, '27.

²⁾ P. EPSTEIN, *Proc. Nat. Ac.* 12, 633, '26.

³⁾ A. KUPPER, *Ann. d. Phys.* 86, 511, '28.

HARTREE¹⁾ und FUES²⁾ haben zum ersten Male, noch in der Zeit, die der Entwicklung der neueren Quantenmechanik voranging, eine Methode entwickelt zur Konstruktion eines den spektroskopischen Daten eines willkürlichen Atoms entsprechenden Zentralkraftfeldes. Sie machten dazu die plausible Annahme, dass die effektiven Zentralkraftfelder, worin die verschiedenen Elektrone sich bewegen, einander ungefähr gleich sind, wenn die Anzahl der Elektronen jedenfalls nicht zu klein ist.

Diese Annahme macht es ja möglich das allen Elektronen gemeinsame Kraftfeld mit ziemlich grosser Annäherung zu bestimmen. Sie hatten ein Kriterium für die Richtigkeit des Feldes in der Forderung, dass die Ionisierungsarbeit zur Entfernung eines Elektrons aus einem bestimmten n_k -Zustande übereinstimmen muss mit den empirischen Werten der Energieniveaus. Der Verlauf des Kraftfeldes im Innern des Atoms folgt dann hauptsächlich aus den Röntgen-niveaus, während die Termwerte der optischen Spektren die bedeutendste Rolle spielen zur Bestimmung des weiteren Verlaufs in der Peripherie des Atoms. Die Feinstruktur, die zusammenhängt mit der Abweichung des Kraftfeldes vom zentralen Charakter, wird hierbei in passender Weise vernachlässigt.

In Übereinstimmung mit der damaligen Lage der Theorie, benutzten FUES und HARTREE die alten Phasen-integrale von SOMMERFELD; das Impulsmoment hat den Wert $k \frac{h}{2\pi}$ und das Phasenintegral des radialen Impulses den Wert $(n-k)h$. n ist die Hauptquantenzahl, k die azimuthale- oder Nebenquantenzahl. Sie waren dadurch im Stande nach einer graphischen Methode den Verlauf des Zentralkraftfeldes festzulegen.

Ungefähr 1925 zeigte sich immer deutlicher, dass sowohl für die Energiewerte der Röntgenniveaus³⁾ wie für die optischen Niveaus⁴⁾ eine bessere Anpassung an die genannten Quantenbedingungen erzielt wird, wenn das Impulsmoment den Wert

¹⁾ D. R. HARTREE, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 21, 265, '23. 24, 89, 111, 426, '28.

²⁾ E. FUES, *Zs. f. Phys.* 11, 364, '22. 12, 1, '23. 13, 211. '23. 21, 265, '24.

³⁾ G. WENTZEL, *Ann. Phys.* 76, 803. '25.

⁴⁾ M. BORN; W. HEISENBERG, *Zs. f. Phys.* 23, 388, '24.

$(k - \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi}$ und das radiale Phasen-integral den Wert $(n - k + \frac{1}{2})h$ bekommt. SUGIURA und ÜREY¹⁾ haben diese neue Erkenntnis benutzt zur Bestimmung des Kraftfeldes einzelner Atome der sechsten- und siebenten Periode des periodischen Systems. Es ist ihnen gelungen nach der graphischen Methode die Anomalien der genannten Perioden in Übereinstimmung mit der Theorie von BOHR der seltsamen Erden zu erklären; im besonderen konnten sie vorhersagen, dass in der siebenten Periode eine den seltsamen Erden analoge Reihe zuerst bei der Atomnummer 95 anfangen wird.

In der modernen Quantenmechanik sind die Energieniveaus die Eigenwerte der Schrödingerschen Wellengleichung und die Frage erhebt sich, in wiefern den eben genannten halbzahligen Quantenbedingungen Gültigkeit zukommt.

Tatsächlich hat KRAMERS²⁾ gezeigt, dass man eine gute Annäherung für die Eigenwerte der Wellengleichung eines Zentralproblems, sowie es bei Atomen auftritt, bekommt, wenn das Prinzip der halbzahligen Quantisierung der klassischen Phasenintegrale zugrunde gelegt wird.

§ 3. Die Bestimmung der Stärke von Spektrallinien mittels der Quantenmechanik.

Wenn einmal der Verlauf des Zentralfeldes bestimmt ist, so kann die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten mit Hilfe der Wellentheorie von SCHRÖDINGER weiter durchgeführt werden. Bekanntlich wird in der klassischen Theorie die pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie eines Systems, dessen elektrisches Moment eine harmonische Funktion der Zeit ist, bei Vernachlässigung der Quadrupolstrahlung³⁾ durch die Formel:

$$\frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3} [|C_x|^2 + |C_y|^2 + |C_z|^2]$$

bestimmt, wenn C_x , C_y und C_z die x , y und z -Komponenten der Amplitude des elektrischen Moments und ν die Frequenz des Oszillators bezeichnen.

¹⁾ Y. SUGIURA, *Communic, Copenhagen Ac., Math. Phys.* VII, p. 13, '26.

²⁾ H. A. KRAMERS, *Zs. f. Phys.* 39, 828, '26.

³⁾ RUBINOWICZ, *Zs. f. Phys.* 53, 267, '29.

In der Quantentheorie kann die Strahlung, die einem Übergange eines Zustandes n nach einem Zustande m entspricht, durch drei charakteristische Amplituden, die in derselben Weise die Ausstrahlung bestimmen, beschrieben werden. Die nähere Untersuchung der Matrixvorstellung der Koordinaten und Funktionen der Koordinaten hat gezeigt, dass diese Amplituden den Größen $2M_{x_m}^n$, $2M_{y_m}^n$ und $2M_{z_m}^n$ gleichgesetzt werden können. $M_{x_m}^n$, $M_{y_m}^n$ und $M_{z_m}^n$ sind die Heisenbergschen Matrixkomponenten der drei räumlichen Komponenten des elektrischen Moments des Systems, die im Fall eines einzelnen Elektrons durch die mit e , der Lading des Elektrons, multiplizierten Matrixkomponenten der drei räumlichen Koordinaten bestimmt werden.

Die pro Sekunde durch ein Atom in der Form von Strahlung mit einer Frequenz ν_m^n ausgesandte Energie, wird also bestimmt durch:

$$\frac{(2\pi\nu_m^n)^4}{3c^3} \cdot 4[|M_{x_m}^n|^2 + |M_{y_m}^n|^2 + |M_{z_m}^n|^2] = A_{nm} h\nu_m^n,$$

wenn A_{nm} den Einsteinsche Koeffizient für die Wahrscheinlichkeit eines spontanen Emissionsüberganges vorstellt. Die ursprüngliche pseudo-klassische Argumentation, die zur Aufstellung dieser Formel hat geführt, hat DIRAC¹⁾ ersetzt durch einen genaueren quanten-mechanischen Beweis.

Die Matrixterme $M_{x_m}^n$, $M_{y_m}^n$ und $M_{z_m}^n$, die zu einer bestimmten Spektrallinie des Atoms gehören, können nun aus den dazugehörigen Eigenfunktionen der Schrödingerschen Wellengleichung durch Quadraturen berechnet werden. Diese Eigenfunktionen lassen sich aber mit Hilfe graphischer oder numerischer Methoden aus der bekannten Potentialkurve bestimmen.

Nachdem die Potentialfunktion $V(r)$ mit gewisser Annäherung bestimmt ist, sollen nämlich die Eigenfunktionen aus der Wellengleichung:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E + V(r))\psi = 0; K = \frac{\hbar}{2\pi},$$

berechnet werden. Ein Integral dieser Gleichung ist:

$$\frac{R_{n,l}}{r} P_l^m(\cos\theta) e^{\pm im\chi},$$

¹⁾ P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc. A* 114, 243, '27.

worin n , l und m b.z.w. die Haupt-, Neben- und magnetische Quantenzahl bedeuten. $P_l^m(\cos \theta)$ ist eine Kugelfunktion, während $R_{n,l}$ der folgenden Diff. Gleichung genügt:

$$(I) \quad R'' + y R = 0; y = 2m(E - V(r)) - \frac{K^2 l(l+1)}{r^2},$$

die, nach Abtrennung des Winkelbestandteiles, aus der Diff. Gleichung in ψ hervorgeht.

SUGIURA¹⁾ hat auf dieser Grundlage die A 's für einige Linien der Hauptserie des Na-Atoms berechnet. Er macht bei der Lösung von (I) von dem Umstande Gebrauch, dass für grosse Werte von r , dem Abstand des Valenzelektrons zum Kerne, das Potentialfeld annähernd ein Coulombfeld ist. Die Diff. Gleichung (I) wird in diesem Gebiet durch die Funktionen gelöst, die von WHITTAKER als „confluent hypergeometric functions“ bezeichnet sind. Die Lösung soll so gewählt werden, dass die Wellenfunktion, in Übereinstimmung mit den Grenzbedingungen, für $r \rightarrow \infty$ null wird.

Für kleinere Werte von r betrachtet er jedesmal eine kurze Strecke der Potentialkurve, die mit guter Annäherung durch:

$a + \frac{b}{r} + \frac{c}{r^2}$ dargestellt werden kann und löst die dazugehörige

Wellengleichung mit Reihenentwicklungen. Wenn jedesmal auf den guten Anschluss zwischen den in den verschiedenen Teilgebieten konstruierten Wellenfunktionen geachtet wird, so führt dieser Prozess zuletzt zu einem bestimmten Verhalten der Eigenfunktionen in der unmittelbaren Nähe von $r = 0$. Wenn sich nun herausstellt, dass die Wellenfunktion für $r = 0$ null ist, so ist die zweite Grenzbedingung erfüllt und damit zugleich eine Kontrolle gegeben für die Richtigkeit der konstruierten Wellenfunktion.

Gleichzeitig mit den A -Koeffizienten berechnet er die Stärke f der Spektrallinie. Sie bestimmt das Verhältnis ihrer Dispersion oder Absorption zu der Absorption oder Dispersion eines elastisch und isotrop mit derselben Frequenz schwingenden Elektrons nach der klassischen Theorie. Nach dem Gesetz von THOMAS-KUHN gilt für ein System eines Elektrons in einem drei-dimen-

¹⁾ Y. SUGIURA, *Philos. Mag.* 4, 495, '27.

sionalen Kraftfelde für alle möglichen Übergänge aus einem bestimmten Quantenzustande:

$$\sum f = 1.$$

Aus den f -Werten der diskreten Terme der Hauptserie berechnet SUGIURA noch, welcher Betrag dem kontinuierlichen Teile des Absorptionsspektrums entspricht. SUGIURA hat mit Recht den f -Werten der Absorptionslinien den negativen f -Wert hinzugefügt, die zu der Sprungmöglichkeit vom 3_1 — Grundzustande dieser Reihe zu dem noch niedrigeren 2_2 — Niveau des Atomrumpfes gehört. Natürlich ist dieser Sprung im wirklichen Atom nicht vorhanden; die Notwendigkeit des Sugiura'schen Verfahrens ist in einer neulich erschienenen Note von KRAMERS und KRONIG¹⁾ an der Hand des Pauli-prinzips näher untersucht.

§ 4. Die Milne'sche Theorie der Sonnenchromosphäre.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, in analoger Weise die Übergangswahrscheinlichkeiten der $3^2D - 2^2P$ und $2^2S - 2^2P$ Linien des Ca^+ -Spektrums zu berechnen. (Diese Bezeichnung ist den Tabellen von Paschen-Götze entnommen. Die Laufzahlen 3 und 2 stimmen überein mit den Werten 3 und 4 der Hauptquantenzahl).

Weil sich nur ein Valenzelektron ausserhalb der abgeschlossenen Schalen des Atomrumpfes befindet, können in derselben Weise wie bei *Na* das Kraftfeld und die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden. Im Falle zwei oder mehrerer Valenzelektronen würde die Wechselwirkung, nach der Resonanztheorie von HEISENBERG²⁾, die Zerlegung in Terme verschiedener Multiplizität bewirken, wodurch die Berechnung sich nicht so einfach gestalten würde.

Die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten der genannten Linien hat Interesse für astrophysikalische Probleme.

MILNE³⁾ hat nämlich eine Erklärung gefunden für die Anwesenheit der *Ca*-Wolken in den höheren Schichten der Chromosphäre, in Anschluss an die bekannten Untersuchungen

¹⁾ R. de L. KRONIG und H. A. KRAMERS, *Zs. f. Phys.* 48, 174, '28.

²⁾ W. HEISENBERG, *Zs. f. Phys.* 38, 411, '26. 41, 239, '27.

³⁾ E. A. MILNE, *Monthly Notices*, 84, 354, '24. 85, 111, '24. 86, 8, '25.

EDDINGTONS über den Einfluss des Strahlungsdruckes auf den Gleichgewichtszustand der Sterne. Er macht die Annahme, dass sich dort nur einfach-ionisierte Ca -atome befinden, die in Gleichgewicht sind, indem der Strahlungsdruck gerade die Wirkung der Gravitation aufhebt.

In seiner ersten Arbeit macht er die vereinfachende Annahme, dass die aufeinanderfolgenden Prozesse von Lichtabsorption und spontane Emission des Ca^+ -Atoms, ausschliesslich zwischen dem 4_1 - und 4_2 -Zustande stattfinden, entsprechend dem H - K -Absorptionsdublett in dem Sonnenspektrum. In seinen Betrachtungen wird die Dublettaufspaltung zunächst vernachlässigt. Durch die Absorption eines Lichtquants geht das Atom aus dem Grundzustande nach dem nächsthöheren 4_2 -Zustande und bekommt dadurch einen von der Sonne abgewandten Impuls. Nach einiger Zeit wird jedoch das Atom unter Aussendung von Licht derselben Frequenz wieder zurückfallen in den 4_1 -Zustand; jetzt wird aufsneue Absorption stattfinden u.s.w. Die Impulsänderung, die das Atom der spontanen Emission zufolge erleidet, ist im Mittel null. Die induzierte Emission, die einen negativen Beitrag zum Strahlungsdruck liefern würde, darf wegen der geringen Anzahl von Atomen im 4_2 -Zustande vernachlässigt werden.

Nennen wir jetzt die mittleren Verweilzeiten des Atoms im 4_1 - und 4_2 -Zustande τ' und τ und vernachlässigen wir die Übergangszeit, so muss der Impuls, der von der Absorption eines Lichtquants herrührt, dem Impuls, den das Atom unter dem Einfluss der Gravitation beim freien Fall von $\tau + \tau'$ Sekunden bekommt, gleichgesetzt werden. Die Zeitlängen τ und τ' stehen in Zusammenhang mit den A - und B -Koeffizienten von EINSTEIN, so dass τ eine Atomkonstante und τ' von der Strahlungsintensität abhängig ist.

Unter der Annahme, dass die Strahlungsintensität der Photosphäre in der unmittelbaren Nähe der H - K Linien diejenige ist eines absolut-schwarzen Körpers von 6000° , kann auf Grund der gemessenen relativen Intensität ¹⁾ in dem Zentrum der genannten Absorptionslinien untersucht werden, welche die absolute Inten-

¹⁾ K. SCHWARZSCHILD, Berlin. Sitz. Ber., S. 1198, '14; M. MINNAERT, B. A. N. 51, p. 78.

sität des kontinuierlichen Spektrums im Zentrum dieser Linien ist.

Nach der modernen Quantenmechanik ist es nicht notwendig die Terminologie der Übergangszeit einzuführen. Diese braucht erst in Frage zu kommen, wenn von Versuchen, wo die Energie der einzelnen Atome gemessen wird, die Rede ist. Anstatt dessen darf man die Atome als teilweise sich in jedem der zwei Zustände befindliche ansehen; der mittlere Strahlungsdruck und die Schwankungen im Strahlungsdruck ergeben sich aber genau nach denselben Formeln.

Mittels des Zusammenhanges, der wegen des postulierten Gleichgewichts zwischen der gemessenen residuellen Intensität der Ab-

sorptionslinie und τ besteht, kann der Wert von $\tau = \frac{I}{A_{4_2-4_1}}$ berechnet werden. Milne berechnet den Wert $0,6 \cdot 10^{-8}$.

In der zweiten Arbeit wird gezeigt, weshalb das Gewicht des Atoms in den höchsten Schichten der Chromosphäre vollständig durch den Strahlungsdruck getragen wird. Er betrachtet dazu den Gleichgewichtszustand in den aufeinander folgenden Schichten eines vereinfachten Modells einer *Ca*⁺-Chromosphäre und zeigt, dass der Bruchteil der Masse, der durch den Druckgradient getragen wird, auf grosser Höhe sich nach null nähern muss. Wenn dieses nicht der Fall wäre, so würde eine sehr unwahrscheinliche Dichtigkeitsverteilung in der Chromosphäre die Folge sein.

In der dritten Arbeit korrigiert er den gefundenen τ -Wert, da die statistischen Gewichte der verschiedenen Niveaus, die Dublettstruktur der *H-K*-Linien und die Sprungmöglichkeit vom 4_2 - nach dem 3_3 -Niveau unberücksichtigt geblieben waren. Wenn nur die Gewichte in Betracht gezogen werden, so muss der gefundene Wert von τ mit drei multipliziert werden. Er gibt an, dass die residuellen Intensitäten der *H*- und *K*-Linien annähernd in umgekehrtem Verhältnis wie die Gewichte der zugehörigen Komponenten der 4_2 -Niveaus zu einander stehen sollen. Eine neue Korrektur von τ wurde dadurch veranlasst. Weil die experimentellen residuellen Intensitäten des Dubletts, in Abweichung von seiner Berechnung, nur einen geringen Unterschied zeigen, wird diese Korrektur hinterlassen.

Betrachten wir jetzt die Sprungmöglichkeit des 4_2 - zum 3_3 -

Niveau. Letzteres Niveau besitzt einen meta-stabilen Charakter, weil kein direkter Übergang nach dem noch niedrigeren 4_1 -Niveau stattfinden kann. Auf jeder Höhe der Chromosphäre wird jetzt ein Teil der Atome aus dem 4_2 -Zustande nach dem 3_3 -Zustande hinübergehen können, entsprechend einer spontanen Emission des P - D -Tripletts. Tatsächlich haben CURTIS und BURNS¹⁾ diese Linien in dem Chromosphäre-Spektrum der Sonne beobachtet. Die Formel, die den Zusammenhang zwischen der residuellen Intensität der H - und K -Linien und der Lebensdauer τ angibt, wird jetzt nach MILNE durch die neue Komplikation in dieser Weise abgeändert, dass τ durch $\frac{\tau}{1 + \frac{\nu'\tau}{\nu\tau}}$ ersetzt werden muss,

wenn ν' und τ' sich auf den (4_2-3_3) -Übergang beziehen. Die Multiplett-Struktur der Niveaus ist bei dieser Korrektur wieder vernachlässigt.

Da das Verhältnis $\frac{\tau'}{\tau}$, das in dem Laboratorium durch Messung der relativen Intensitäten der H - K - und X -Dubletts bestimmt werden könnte, nicht bekannt ist, macht MILNE zunächst die Annahme, dass $\tau' = \tau$ ist. Aus den bekannten Werten von ν und ν' folgt jetzt für τ der Wert $2,6 \cdot 10^{-8}$. Wenn die Unsicherheit des Wertes von τ' und der Ergebnisse der Intensitätsmessung des H - K -Dubletts beseitigt werden könnte, würde MILNE den Wert von τ bis zu einem Prozent genau vorhersagen können. Ein τ -Wert, der etwas grösser ist als der mit der gemessenen residuellen Intensität übereinstimmende Wert, würde nach seiner Gleichgewichtstheorie einen Zusammensturz der Chromosphäre zur Folge haben, während ein zu kleiner τ -Wert eine ununterbrochene Ausstösung von Ca^+ -Atomen herbeiführt.

Die Messungen haben wahrscheinlich gemacht, dass letzteres für die jungen Sterne der Fall sein muss. Es wird jedoch von MILNE diese Möglichkeit bei der Sonne abgelehnt, weil hier, nach eventueller Ablösung einer gewissen Ca -Menge, im Laufe der Zeit doch das Gleichgewicht in einer breiteren Chromosphäre wiederhergestellt sein musste.

Eine Berechnung von τ und τ' auf Grund der Quantenmechanik

¹⁾ CURTIS und BURNS, Publ. Allegheny Obs. 6, 95, '25.

wird also einen Beitrag liefern können zu einer näheren kritischen Betrachtung der Milne'schen Theorie.

§ 5. Übersicht über den Inhalt der folgenden Kapitel.

Das Prinzip, dass den Berechnungen von SUGIURA zu Grunde liegt, wurde unverändert übernommen. Durch die halbzahlige Quantenbedingung wird der Potentialverlauf bestimmt. Die Matrixkomponenten der Amplitudo werden mittels der nach graphischen Methoden bestimmten Wellenfunktionen berechnet, und diese hängen wieder nach der Quantenmechanik in bekannter Weise zusammen mit den f und A der betreffenden Spektrallinien.

In verschiedener Hinsicht weicht jedoch die benutzte Näherungsmethode von der Methode von SUGIURA ab, während ausserdem die Resultate noch durch weitere Berechnungen kontrolliert wurden.

In Kap. II wird das Zentralfeld im Ca^{++} -ion untersucht. Zuerst wird nachgeprüft, inwiefern die Potentialkurve, die der Näherungsformel von FERMI¹⁾ und THOMAS²⁾ für die Potentialfunktion eines beliebigen Atoms entspricht, mit der halbzahligen Quantenbedingung in Übereinstimmung ist. Die genannten Autoren hatten diese Formel auf Grund statistischer Betrachtungen für ein neutrales Atom aufgestellt. In guter Übereinstimmung mit der Theorie von BOHR des periodischen Systems konnte von FERMI festgestellt werden, für welche Atomzahlen die s , p , d und f -Elektronen nach einander in dem neutralen Atom zuerst auftreten.

In einer andren Arbeit³⁾ ist es FERMI gelungen in befriedigender Weise den allgemeinen Verlauf der Rydbergkorrekturen für die s -Terme der Atome mit einem Valenzelektron zu bestimmen.

Im Falle von Ca^{++} stellt sich heraus, dass der Verlauf der Fermi-Thomas Kurve in der Nähe des Ursprunges richtig ist. Das Feld muss dort einen Coulombschen Charakter besitzen, während die Grösse der äusseren Abschirmung aus dem bekannten Werte

¹⁾ E. FERMI. *Zs. f. Phys.* Bd. 48, 73, '28.

²⁾ L. H. THOMAS, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 23, 542, '26.

³⁾ E. FERMI, *Zs. f. Ph.* Bd. 49, 550, '28.

des K_{γ} -Röntgenniveaus bestimmt werden kann. Es zeigt sich, dass der Verlauf der Fermikurve damit in guter Übereinstimmung ist. Da bei Ca^{++} , im Gegensatz zum neutralen Atom, für grosse r -Werte wiederum ein Coulombfeld herrscht, das von einer Punktladung mit zwei Elementarladungen herrührt, haben wir, nach Fermi's Vorgang, das Feld aufgebaut aus dem Fermi-Thomas Feld für ein neutrales Ar -Atom und dem Coulombfeld von zwei Elementarladungen.

Es zeigt sich, dass die aus dieser Kurve abgeleiteten Werte der radialen Phasenintegrale für verschiedene Niveaus bedeutend abweichen von den Werten, die nach der halbzahligen Quantenbedingung gefordert werden. Die Kurve ist deshalb derartig umgestaltet, dass sie so gut wie möglich den genannten Bedingungen entspricht.

In Kap. III werden die Eigenfunktionen berechnet. In Abweichung von der Methode von SUGIURA wird die Näherungsmethode von KRAMERS¹⁾ benutzt, die in enger Verbindung steht mit einer zugleichzeitig veröffentlichten allgemeinen Näherungsmethode von BRILLOUIN²⁾ und WENTZEL³⁾. KRAMERS hat in seiner Arbeit allgemein gezeigt, dass für ein System mit einem Freiheitsgrade, wo die klassische Bewegung einen oszillatorischen Charakter besitzt, die Energieniveaus mit grosser Annäherung bestimmt werden können, indem das Phasenintegral der klassischen Theorie halbzahligen Vielfachen von h gleichgesetzt wird. Der Beweis wird geliefert durch die Aufstellung von Näherungsformeln für die Schrödingerfunktion, die von derselben Art sind wie die von WENTZEL und BRILLOUIN betrachteten Formeln. Diese Formeln erlauben den Verlauf der Wellenfunktionen in den drei Gebieten, die durch die zwei klassischen Umkehrpunkte der Bahnen des Teilchen getrennt sind, in gewisser Annäherung zu bestimmen. In den für jedes dieser Gebiete gültigen Ausdrücken der annähernden Wellenfunktion kommen noch unbestimmte Koeffizienten vor. Durch nähere Betrachtung der Lösung der Diff. Gleichung in der Nähe der Umkehrpunkte, kann diese Unbestimmtheit aufgehoben werden.

¹⁾ l. c. S. 4.

²⁾ L. BRILLOUIN, C. R. Juli '26.

³⁾ G. WENTZEL, *Z. f. Phys.* 38, 518, '26.

Die sofortige Anwendung dieser Methode auf die Differential-Gleichung, die sich auf das Zentralfeld im Atom bezieht, führt jedoch zu Schwierigkeiten. Nennen wir r_1 und r_2 ($r_1 < r_2$) die Werte von r , die den y -Ausdruck in (1) null machen, so nimmt KRAMERS an, dass seine allgemeinen Betrachtungen für Werte von r in der Nähe des zweiten Umkehrpunktes ($r=r_2$), hinreichend sind.

Bei Tauchbahnen, wie die 4_1 - und 4_2 -Bahnen des Ca^+ -Atoms, ergibt jedoch die Konstruktion der Wellenfunktion nach dieser Methode für kleine r -Werte ein schlechtes Resultat. KRAMERS zeigt aber, dass in der Nähe von $r=0$ und dem ersten Umkehrpunkte eine Besselfunktion in vielen Fällen den Verlauf der Wellenfunktion richtig angibt.

Unsre Berechnungen zeigen, dass die Kramerssche Konstruktion auch vorbei dem zweiten Umkehrpunkte nicht genügend genau ist. Wir benutzen aber den Umstand, dass das Kraftfeld hier praktisch einen Coulombschen Charakter besitzt, wodurch die Diff. Gleichung (1) eine einfache Form annimmt und direkt integrierbar ist. Mittels einer asymptotischen Reihenentwicklung in dem Gebiete grosser r -Werte, konnte jetzt eine bessere Annäherung erreicht werden, während der Anschluss mit dem Verlauf der Näherungsfunktion zwischen den Umkehrpunkten, mittels der Sattelpunktmethode erhalten wurde.

In Kap. IV werden die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet. Zur Berechnung der A 's der H - K - und X -Linien wird es genügen, nur die Matrixkomponenten zu betrachten, die den Übergängen, wobei die magnetische Quantenzahl m den Wert null hat und nicht springt, entsprechen. Mittels der bekannten Intensitätsformeln der Zeemanaufspaltungen, kann sodann leicht der Wert von f und A für die ganze Spektrallinie berechnet werden.

Bei diesen Berechnungen ist die Dublettstruktur des Ca^+ -spektrums vernachlässigt; die Berechtigung dieses Verfahrens folgt aber sogleich aus der spektroskopischen Stabilität. Mittels der Intensitätsformeln der Multiplettlinien von KRONIG-HÖNL können die A und f für jede Multiplettkomponente leicht berechnet werden.

Nach der Quantenmechanik besteht ein einfaches Verhältnis zwischen den Matrixkomponenten der Koordinaten des Elektrons

und den Matrix-komponenten seiner Geschwindigkeit und Beschleunigung. Wir untersuchen ob dieser Zusammenhang zurecht besteht und erhalten so eine Kontrolle für die Richtigkeit der durch unsre Berechnungen bestimmten Wellenfunktionen und des Potentialfeldes. Die Matrixkomponenten der Geschwindigkeit und der Beschleunigung können nämlich auch unabhängig von diesem Zusammenhang berechnet werden.

Diese Grössen werden durch einfache Operatoren dargestellt und die dazugehörigen Matrizen durch Quadraturen bestimmt. Mit den Matrixkomponenten der Geschwindigkeit konnte die Kontrolle durchgeführt werden und lieferte eine befriedigende Übereinstimmung. Im Falle der Beschleunigung stellte sich heraus, dass die Kontrolle illusorisch war, da sie eine viel genauere Kenntnis des Potentialfeldes und der Wellenfunktion in der Nähe des Kernes forderte als mit den benutzten Methoden erreicht werden konnte.

Die folgenden Werte werden für A und f gefunden:

$$4_2 \rightarrow 3_3; A = 1,3 \cdot 10^7; f = 0.09;$$

$$4_2 \rightarrow 4_1; A = 1.55 \cdot 10^8; f = 1.08.$$

Diese Werte beziehen sich auf die wie eine einzelne Linie betrachteten $H-K$ und X -Multiplettlinien.¹⁾

Diese Werte sind zu hoch verglichen mit den Resultaten der Milne'schen Arbeit, sodass nach unsren Rechnungen das Calcium in den höchsten Schichten der Sonnenchromosphäre sich nicht in Gleichgewicht befinden wird. Nach dem Erscheinen der Milne'schen Arbeit haben jedoch mehrere Autoren sich mit dem Problem des Calciums in der Sonnenchromosphäre beschäftigt²⁾. WOLTJER ersetzt die Milne'sche Untersuchung eines statischen Gleichgewichts durch eine Untersuchung über das dynamische Verhalten der Calcium-atmosphäre. Obgleich es ihm nicht gelingt eine in allen Hinsichten befriedigende Theorie durchzuführen, kommt er jedenfalls auf Grund der von uns berechneten Werte zur Auffassung, dass ein fortwährender Strom von Ca^+ -Atomen die Sonnenchromosphäre verlassen muss. Die Frage, ob diese

¹⁾ Dieses Resultat unserer Arbeit wurde in einer vorläufigen Mitteilung in »Naturwissenschaften» (17, 121.'29) publiziert.

²⁾ J. WOLTJER, *B. A. N.* 167, pg. 43, *B. A. N.* 157, pg. 259. A. UNSÖLD; *Z. f. Phys.* 44, 793, '27. 46, 765, '29.

Ca-Mengen tatsächlich nicht mehr zur Sonne zurückkehren, vermag er aber nicht mit Sicherheit zu beantworten.

Auf das schwierige astrophysikalische Problem der *Ca*-Wolken in der Sonne sind wir in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Wir möchten nur bemerken, dass die Milne'sche Behauptung, man könne die Werte der *H-K*-Linien bis auf ein Prozent aus den Sonnenwahrnehmungen bestimmen, sicherlich nicht ohne weitere Untersuchung aufrecht erhalten werden kann.

KAPITEL II. DIE POTENTIALFUNKTION.

§ 1. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte in dem Zentralfelde eines Atoms.

Die Wellenfunktionen φ und Eigenwerte E der stationären Zustände eines Massenteilchen der Masse m in einem Zentralfelde mit der potentiellen Energie $V(r)$ werden bei Vernachlässigung der Relativitäts- und Spinkorrekturen erhalten aus der Gleichung:

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

Wegen der Invarianz der Gleichung bei Drehung des Koordinatensystems, müssen die Eigenfunktionen durch Lösungen der Form: $\varphi = f_l(r) Y_l(\theta, \chi)$ dargestellt werden können. r , θ und χ sind Polkoordinaten.

$$Y_l(\theta, \chi) = \sum_m a_{ml} P_l^m(\cos \theta) e^{\pm i m \chi}$$

ist dabei eine allgemeine Kugelfunktion von La Place, wo

$$P_l^m = \sin^m \theta \frac{d^m P_l(\cos \theta)}{d \cos \theta^m}$$

bedeutet. $P_l(\cos \theta)$ stellt eine Legendre'sche Kugelfunktion dar. m und l sind ganzzahlig und genügen den Beziehungen: $l \geq m \geq 0$. a_{ml} sind willkürliche Koeffizienten.

$Y_l(\theta, \chi)$ genügt der Differentialgleichung:

$$l(l+1) Y_l + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_l}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_l}{\partial \chi^2} = 0;$$

und für $f_l(r)$ gilt:

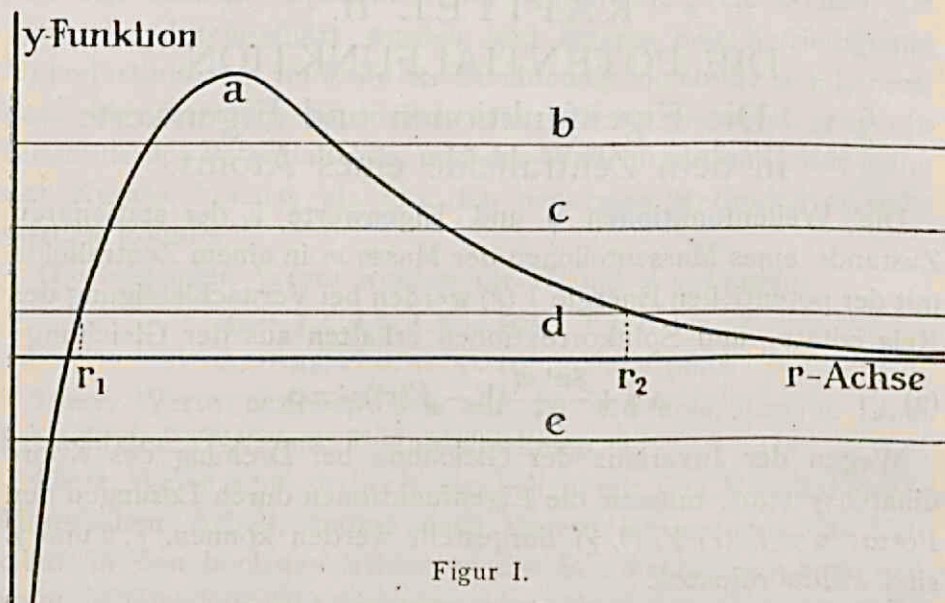
$$(3) \quad \frac{d^2 f_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df_l}{dr} + \left\{ \frac{2m}{K^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} f_l = 0; \quad \left[K = \frac{h}{2\pi} \right].$$

Mit Rücksicht auf die folgenden Betrachtungen wird (3) durch die Substitution: $R = r f_l$, übergeführt in:

$$(4) \quad R'' + \frac{y}{K^2} R = 0; \quad y = 2m(E - V(r)) - \frac{K^2 l(l+1)}{r^2}.$$

Die Diff-Gleichung (4), der der radiale Teil der Wellenfunktion genügt, ist gerade die Wellengleichung eines Massenteilchens, das sich befindet in einem eindimensionalen Kraftfeld mit der potentiellen Energie:

$$V(r) + \frac{K^2 l(l+1)}{2m r^2} \quad (0 \leq r \leq \infty).$$



Figur I.

Nach der Wellenmechanik werden jetzt die Lösungen von (4) betrachtet, die in dem Intervalle $r = 0 \rightarrow r = \infty$ eindeutig, kontinuierlich und überall-endlich sind. Wenn das Kraftfeld ein Coulombfeld ist, so existiert eine Anzahl diskreter Eigenwerte und Eigenfunktionen für $E < 0$, während für $E > 0$ jedem E -Werte eine Eigenfunktion entspricht.

Betrachten wir jetzt den allgemeinen Fall eines Zentralfeldes, sowie es in einem willkürlichen Atom vorkommt. Für grosse Werte von r ist: $V = -\frac{Z'e^2}{r}$, wenn $Z'e$ die Gesamtladung des Atomrumpfes bezeichnet. In der unmittelbaren Nähe des Kernes ist: $V = -\frac{Z'e^2}{r} + a$, weil hier die Feldstärke dargestellt wird

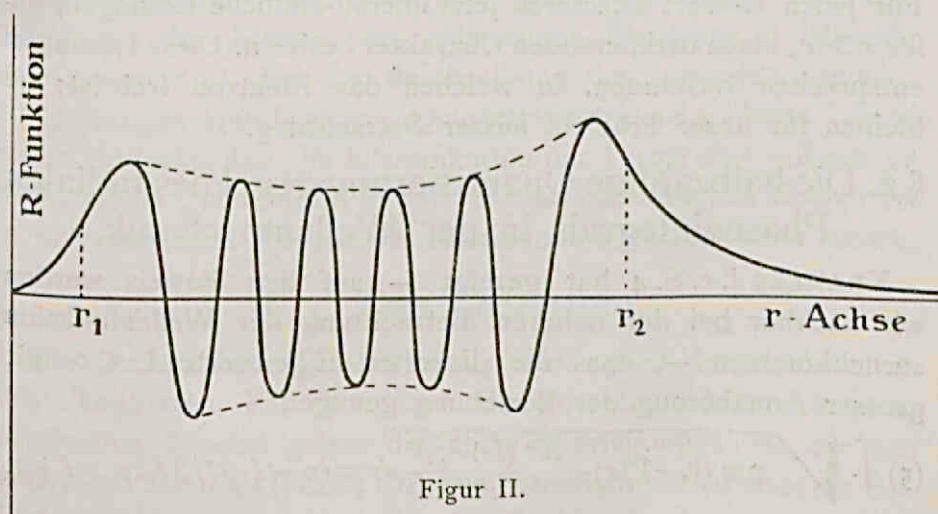
durch $\frac{Ze^2}{r^2}$. (Z = Kernladungszahl). In dem Zwischengebiete ist der Verlauf der Potentialfunktion von der Elektronenkonfiguration des Atomrumpfes abhängig.

In fig. (I) wird der allgemeine Verlauf der y -Funktion skizziert. Durch die a -Kurve wird die Funktion: $-2mV - \frac{K^2 l(l+1)}{r^2}$ dargestellt, während die Ordinatenwerte der Parallelen b, c, d, e dem Werte: $-2mE$ für einige Energieniveaus gleich sind. Durch den Unterschied der Ordinatenwerte der a -Kurve und einer der Parallelen wird für das entsprechende Energieniveau der Verlauf der y -funktion (4) dargestellt.

Für $E < 0$ wird die y -Funktion im allgemeinen zwei Nullpunkte r_1 und r_2 ($r_1 < r_2$) besitzen, sodass y positiv ist zwischen r_1 und r_2 . In der klassischen Mechanik stellen diese Werte den minimalen b.z.w. maximalen Abstand des bewegenden Elektrons vom Kerne vor, wenn das Kwadrat des Bahnimpulsmomentes durch:

$$p_\varphi^2 = K^2 l(l+1)$$

bestimmt wird.



Figur II.

In fig. (II) ist der Verlauf skizziert einer Wellenfunktion, die zu dem Energieniveau der Linie (d) in fig. (I) gehört. In der Quantenmechanik geht nämlich aus dem Verhalten der y -Funktion hervor, dass für $E < 0$ diskrete Eigenwerte existieren mit zugehörigen Eigenfunktionen, die in dem ganzen r -Gebiete endlich

sind; für $r \rightarrow \infty$ nähern sie sich exponentiell nach null, während sie für $r = 0$ gleich null sind. (Dieses bleibt auch richtig für $l = 0$ in Zusammenhang mit dem besonderen Verhalten der Potentialfunktion in der Nähe des Ursprunges).

Für Werte von r zwischen den Nullpunkten der y -Funktion besitzt die Wellenfunktion einen oszillatorischen Charakter, wofür wir immer das Wort „cos-Charakter“ gebrauchen werden. Die Anzahl der Nullpunkte von R kann die Werte: $0, 1, 2, \dots$ annehmen. Nennen wir diese Anzahl $n - l - 1$, so bezeichnet n gerade die Bohrsche Hauptquantenzahl, während die Nebenquantenzahl k von Bohr immer gleich $(l + 1)$ ist.

Ein willkürlicher stationärer Zustand des Elektrons wird durch das Symbol n_k bezeichnet.

In fig. (II) ist der Verlauf der Wellenfunktion skizziert für eine gerade Anzahl von Nullpunkten. Ist die Anzahl der Nullpunkte ungerade, so ist das Zeichen der Wert der R -Funktion für Werte von $r < r_1$ und von $r > r_2$ verschieden.

Für $E = 0$ hat sich der zweite Nullpunkt in fig. (I) ins Unendliche entfernt. Für $E > 0$ existiert für die y -Funktion nur ein Nullpunkt. Für jeden E -Wert existieren jetzt überall-endliche Lösungen, die für $r > r_0$ einen oszillierenden Charakter besitzen. Diese Lösungen entsprechen Zuständen, in welchen das Elektron frei ist; sie bleiben für unser Problem ausser Betrachtung.

§ 2. Die halbzahlige Quantisierungsregel des radialen Phasenintegrals in der Wellenmechanik.

KRAMERS l. c. S. 4 hat gezeigt — auf den Beweis werden wir nachher bei der näheren Betrachtung der Wellenfunktion zurückkommen —, dass die diskreten Eigenwerte $E < 0$ mit grosser Annäherung der Beziehung genügen:

$$(5) \int \sqrt{2m(E - V(r)) - \frac{K^2(l + \frac{1}{2})^2}{r^2}} dr = (n - l - \frac{1}{2}) h; n \geq l + 1,$$

wobei die Integration einmal hin und zurück zwischen den Nullpunkten des Radikanden erstreckt wird. Die linke Seite stellt gerade vor das radiale Phasenintegral der klassischen Mechanik für ein Teilchen mit dem Impulsmomente: $(l + \frac{1}{2}) K$. In der älteren Form der Quantentheorie genügte das Impulsmoment im Falle der Zentralbewegungen der Quantenbedingung:

$$p_{\varphi} = k \frac{h}{2\pi}; (k = 1, 2, 3, \dots),$$

während für das radiale Phasenintegral die Beziehung galt:

$$\int \sqrt{2m(E - V(r) - \frac{p_{\varphi}^2}{r^2})} dr = (n - k) h.$$

Es geht also aus der Gleichung (5) hervor, dass die Sommerfeldsche Quantisierungsregel annähernd richtige Resultate liefert, wenn die ganzzahlige Quantisierung durch eine halbzahlige Quantisierung ersetzt wird.

Wenn in der Atomtheorie von halbzahligen Quantenzahlen die Rede ist, kann sich dieses auf zwei verschiedene Sachen beziehen.

Erstens kommt es vor, wie in dem von uns betrachteten Fall, wenn man mittels mechanischer Modelle die Eigenschaften der von der Wellenmechanik beherrschten Atomstruktur anzunähern versucht. Die durch die ganzen Zahlen n und l gekennzeichneten stationären Zustände werden dann gefunden, indem man die Phasenintegrale der alten Theorie halbzahligen Vielfachen von h gleich setzt.

Der zweite Fall der halbzahligen Quantisierung ist ein wesentlicher Bestandteil der modernen Quantenmechanik, und tritt auf, wenn der Einfluss des rotierenden Elektrons in Betracht genommen wird. Bei der Beschreibung der anomalen Zeemanaufspaltungen von Dublett-, Quartettspektren u.s.w. hatte Landé schon entdeckt, dass die Klassifikation der Terme eine halbzahlige magnetische Quantenzahl fordert. Diese Halbzahligkeit findet man in der modernen Theorie des rotierenden Elektrons auch zurück.

§ 3. Das Ca^+ -Atom.

Die halbzahlige Quantisierung wird jetzt benutzt um in dem konkreten Fall von Ca^+ das Potentialfeld des Atoms zu bestimmen. Hierbei gelten dieselben Überlegungen wie die von UREY und SUGIURA (l.c.S.4.u.6). Die Potentialfunktion muss der Anforderung genügen, dass die der Spektroskopie entnommenen E-Werte in die linke Seite von (5) substituiert, mit den richtigen Werten von n und l an der rechten Seite von (5) übereinstimmen.

Nach der Theorie von BOHR des periodischen Systems der Elemente ist der Atomrumpf von Ca^+ b.z.w. aufgebaut aus zwei $1s$, zwei $2s$, sechs $2p$, zwei $3s$ und sechs $3p$ -Elektronen. Der Grund-

zustand des einmal ionisierten Ca -Atoms ist der 4_1 -Zustand. Die angeregten Zustände sind in der Reihenfolge wachsender Energie die $3_3, 4_2, \dots$ Zustände.

Die Spektrallinien ($4_1 \rightarrow 4_2$) und ($3_3 \rightarrow 4_2$) sind b.z.w. identisch mit dem Fraunhoferschen H - K -Dublett:

$$\lambda_1 = 3933 \text{ Å}.$$

$$\lambda_2 = 3968 \text{ Å}.$$

und dem X -Triplet:

$$\lambda_1 = 8498 \text{ Å}.$$

$$\lambda_2 = 8542 \text{ Å}.$$

$$\lambda_3 = 8662 \text{ Å}.$$

im Sonnenspektrum. Die Multiplettaufspaltung lassen wir vorläufig ausser Betracht.

Der direkte Übergang $4_1 \rightarrow 3_3$ kann nicht vorkommen, weil nur Sprünge von k um $+1$ oder -1 möglich sind. Der 3_3 -Zustand ist ein meta-stabiler Zustand, gewissermassen vergleichbar mit dem Grundzustand von Ca^+ .

Während im Fall des Wasserstoffatoms immer ein höheres Energieniveau zu einem grösseren Werte der Hauptquantenzahl gehört, macht die angegebene Niveau-lage im Ca -Atom darauf zum ersten Male eine Ausnahme, wenn die Atome in der Reihe wachsender Atomnummer betrachtet werden. BOHR hat bekanntlich gezeigt, dass dies eine Folge ist des Tauchbahncharakters der Bahnen mit niedriger Nebenquantenzahl.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der 4_1 -, 4_2 - und 3_3 -Niveaus vereinigt:

TABELLE I.

	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu/R \text{ (Mittelwert)}^*$
4_1	95719,2	0,873
4_2	{ 70305,7 70528,7	0,641
4_3	{ 82008,7 82069,5	0,747

* Die Niveaufspaltungen sind bei den folgenden Berechnungen vernachlässigt. Die ν -Werte der Komponenten sind durch einen Mittelwert ersetzt.

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} = 109737 \text{ cm}^{-1} \text{ ist die Rydberg-konstante.}$$

Wenn V in solcher Weise konstruiert worden ist, dass diese drei Niveau-Werte in die Gleichung (5) substituiert, das richtige Resultat ergeben, so müssen automatisch auch die Energiewerte der höheren n_k -Zustände dieser Gleichung genügen. Diese Energiewerte werden nämlich für einen gegebenen k -Wert mit grosser Annäherung berechnet aus einer Rydberg-Formel:

$$E = - \frac{Rhc Z^2}{(n - \alpha_k)^2},$$

worin der Quantumdefekt α_k ausschliesslich von k abhängig ist. Berechnet man andererseits in der Wellenmechanik die Energiezustände der höheren n_k -Niveaus mittels (5), so wird, weil V ausserhalb des Atomrumpfes praktisch einen Coulombschen Charakter besitzt, auch aus der Theorie ein konstanter Quantumdefekt in jeder Termreihe resultieren. Die Anpassung des Potentialfeldes an die 4_1 , 4_2 und 3_3 -Niveaus wird also selbstverständlich die Anpassung aller höheren S , P und D -Niveaus zufolge haben. Eine Betrachtung der n_4 -, n_5 -Zustände u.s.w. würde ohne Bedeutung sein, weil diese zu sehr wasserstoffähnlich sind.

§ 4. Die graphische Methode zur Bestimmung des Potentialfeldes.

In § 2 Kap. I. wurde schon mitgeteilt, dass man zur näheren Bestimmung des Potentialverlaufes in dem Atominnern die experimentell-bestimmten Röntgenniveaus benutzen kann. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass die Energie, die z. B. zur Entfernung eines 1_1 - oder 2_2 -Elektrons aus dem Atomrumpfe nötig ist, der grossen Zahl der Elektronen zufolge praktisch denselben Wert hat wie das Energieniveau eines in dem effektiven Potentialfelde des Atoms bewegenden Extra 1_1 -, oder 2_2 -Elektrons.

Die folgende Tabelle gibt die Grösse der für unser Problem wichtigen Röntgen-niveaus an:

TABELLE 2.

Niveau	n_k	ν/R^* (Mittelwert)
K	1_1	297.5
L_I	2_1	32.5
L_{II} }	2_2	25.7
L_{III} }		
M_I	3_1	4.08
M_{II} }	3_2	2.0
M_{III} }		

* Die Werte und Bezeichnung der Röntgenniveaus sind den Tabellen von Siegbahn entnommen. Die umränderten Zahlwerte sind durch Extrapolation erhalten und also weniger zuverlässig. Gleichwie bei den optischen Niveaus, ist die vom Elektronenspin herrührende Aufspaltung [L_{II} und L_{III} z. B.] vernachlässigt. Diese Aufspaltung ist hier klein, sodass wir einfach den Mittelwert genommen haben.

Zur Bestimmung der mit den experimentellen Daten übereinstimmenden Potentialfunktion wird die folgende Einheiten-Transformation benutzt. Die neue Energie-Einheit ist die zu dem Grundzustand des Wasserstoffatoms gehörige Ionisationsarbeit E_0 . Aus dem alten Modelle des Wasserstoffatoms wird die Beziehung erhalten:

$$(6) \quad E_0 = \frac{e^2}{2a_0}, \text{ wo}$$

$$(7) \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

den Radius der kreisförmigen Grundbahn des Elektrons vorstellt. Die neue Längeneinheit ist a_0 . In den neuen Einheiten werden r , $-E$ und $V(r)$ b.z.w. durch: ρ , ε und $v(\rho)$ bezeichnet. Zwischen den alten und den neuen Einheiten gelten die Beziehungen:

$$(8) \quad r = \rho a_0; \quad E = -\varepsilon E_0; \quad V(r) = v(\rho) E_0.$$

(5) nimmt sodann die Form an:

$$(9) \quad n - l - \frac{1}{2} = \frac{1}{\pi} \int_{\rho_{min}}^{\rho_{max}} \frac{1}{\rho} \sqrt{-\varepsilon \rho^2 - (l + \frac{1}{2})^2 - \rho^2 v(\rho)}.$$

ρ_{max} und ρ_{min} sind die zu den Umkehrpunkten der klassischen

Elektronenbahn gehörige ρ -Werte, die den Wurzelausdruck null machen.

Bequemlichkeitshalber schreiben wir:

$$(10) \quad A = -\varepsilon\rho^2 - (l + \frac{1}{2})^2 - \rho^2 v(\rho).$$

Nach der Methode von Fues (l.c.S.3) wird jetzt die A -Grösse als eine Funktion von ρ graphisch bestimmt.

In der Figur (III) sind die zu den $1_1, 2_1, 3_1, 4_1, 2_2, 3_2, 4_2, 3_3$ -Niveaus gehörigen Parabeln in derselben Weise bezeichnet. Durch die $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve wird die bei unsren Berechnungen benutzte $-\rho^2 v(\rho)$ -Funktion dargestellt, während der Verlauf dieser Funktion nach der Fermi'schen Theorie durch F wird dargestellt. Die punktierten Linien (20) und (2) entsprechen der $-\rho^2 v(\rho)$ -Funktion im Fall eines Coulombfeldes mit der Kernladungszahl (20) und (2).

Wenn in der Figur (III) die Funktion: $\varepsilon\rho^2 + (l + \frac{1}{2})^2$ für die verschiedenen Niveaus durch die Parabeln und die Funktion $-\rho^2 v(\rho)$ durch die Kurve $\rho^2 v(\rho)$ abgebildet sind, erhält man aus der Differenz der genannten Funktionswerte für die verschiedenen ρ -Werte die Abhängigkeit der A -Funktion von ρ ; sie lässt sich aus der Figur sofort ablesen.

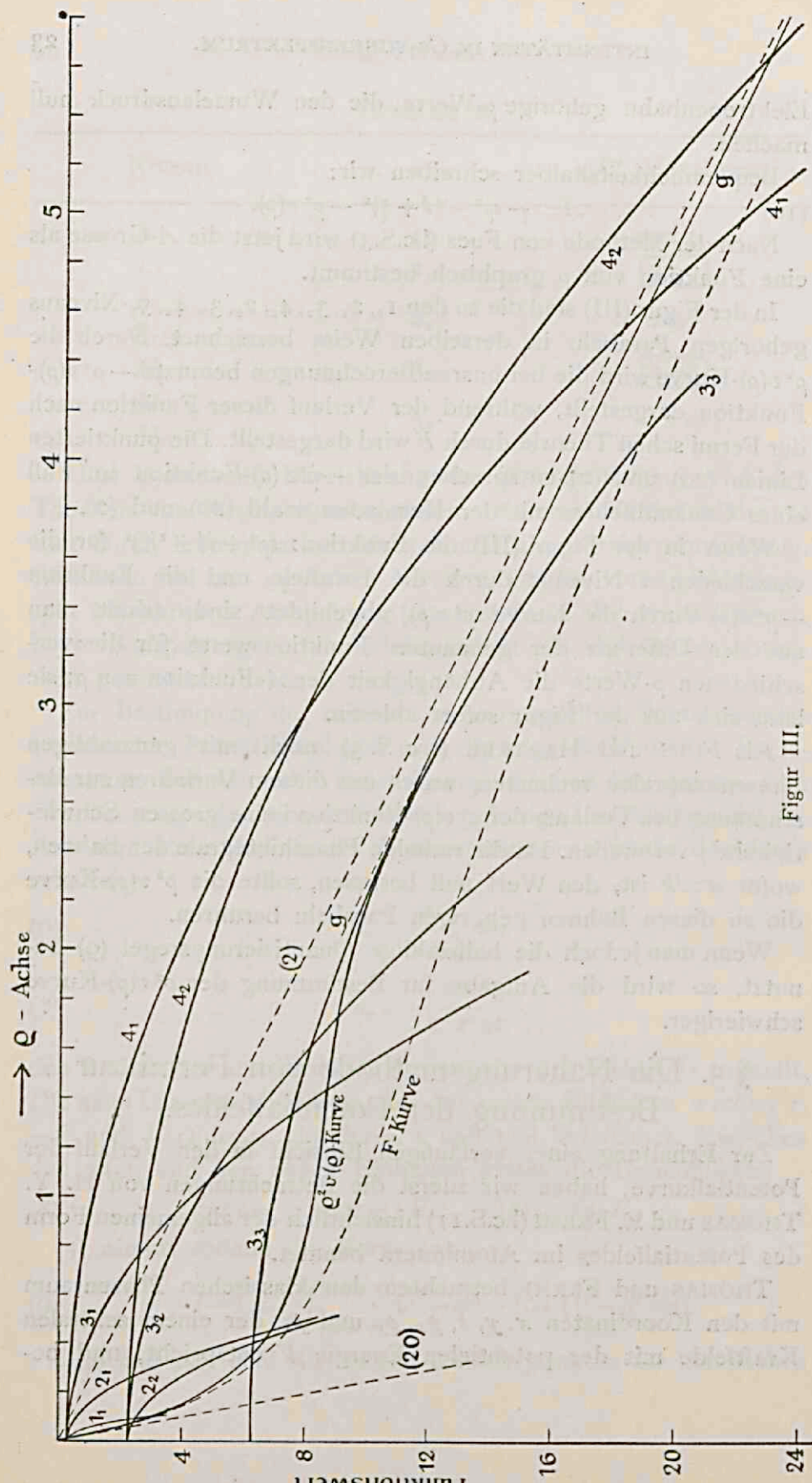
Als FUES und HARTREE (l.c.S. 3) noch mit ganzzahligen Phasenintegralen rechneten, waren mit diesem Verfahren zur Bestimmung des Verlaufs der $\rho^2 v(\rho)$ -Funktion keine grossen Schwierigkeiten verbunden. Da die radialen Phasenintegrale der Bahnen, wofür $n=k$ ist, den Wert null besaßen, sollte die $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve die zu diesen Bahnen gehörigen Parabeln berühren.

Wenn man jedoch die halbzahlige Quantisierungsregel (9) benutzt, so wird die Aufgabe zur Bestimmung der $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve schwieriger.

§ 5. Die Näherungsmethode von Fermi zur Bestimmung der Potentialfeldes.

Zur Erhaltung einer vorläufigen Einsicht in den Verlauf der Potentialkurve, haben wir zuerst die Betrachtungen von H. Y. THOMAS und E. FERMI (l.c.S.11) hinsichtlich der allgemeinen Form des Potentialfeldes im Atominnern benutzt.

THOMAS und FERMI betrachten den klassischen Phasenraum mit den Koordinaten x, y, z, p_x, p_y und p_z , der einem zentralen Kraftfelde mit der potentiellen Energie V entspricht, und be-



Figur III.

hauptein, dass in dem Grundzustande eines neutralen Kernatoms die Wahrscheinlichkeit ein Elektron in diesem Phasenraum innerhalb der Fläche:

$$V + \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = 0,$$

anzutreffen, überall gleich gross ist und den Wert $\frac{2}{h^3}$ besitzt.

In jeder Phasenzelle der Grösse h^3 sind also zwei Elektronen enthalten. In der Sprache der Fermi-Statistik könnte man reden von einem Elektronengase um den Kern in jenem Zustande völliger Entartung, der bei dem absoluten Nullpunkte auftritt.

Die Anzahl der Elektronen, die nach dieser Behauptung durchschnittlich in einem Volumenelement dk in der Entfernung r von dem Kerne enthalten sind, muss dann gleichgesetzt werden:

$$\frac{2}{h^3} dk \times (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{3/2} \cdot \frac{4}{3} \pi = \frac{8\pi (2m)^{3/2}}{3 h^3} [-V]^{3/2} dk.$$

Es wird jetzt angenommen, dass die mittlere Ladungsdichte σ , die man bekommt durch Multiplikation des Faktors von dk in dieser Formel mit der elektrischen Ladung e , mit der potentiellen Energie V durch die Gleichung von Poisson zusammenhängt:

$$(11) \quad \Delta V = -4\pi e \sigma = -\frac{32\pi^2 e^2 (2m)^{3/2}}{3 h^3} [-V]^{3/2}.$$

Mit den Nebenbedingungen:

$$r \rightarrow \infty, V \rightarrow 0, \text{ und } r \rightarrow 0, \frac{dV}{dr} \rightarrow +\frac{Ze^2}{r},$$

wodurch automatisch $\int_{r=0}^{r=\infty} 4\pi r^2 \sigma dr = Ze$ ist, kann V in seiner

Abhängigkeit von r aus der Diff. Gleichung (11) numerisch berechnet werden.

FERMI hat folgende Hilfsgrössen eingeführt:

$$(12) \quad \begin{aligned} x &= \frac{r}{\mu} \cdot \left[\mu = \frac{3^{2/3} h^2}{2^{13/3} \pi^{1/3} m e^2 Z^{1/3}} \right], \\ \varphi &= \frac{xV}{\gamma} \cdot \left[\gamma = -\frac{2^{13/3} \pi^{1/3} m e^2 Z^{1/3}}{3^{2/3} h^2} \right], \end{aligned}$$

und die zu den verschiedenen Werten von x gehörigen φ -Werte in einer Tabelle vereinigt.

Als Anwendung hat FERMI in interessanter Weise nachgewiesen, dass in diesem Zentralfelde die Elektrone mit kleinerem n - und

grösserem k -Werte eine lössere Bindung besitzen können als die mit grösserem n - und kleinerem k -Werte, entsprechend der Bohrschen Erklärung der Anomalien im periodischen System.

Aus der Fermischen Theorie wird in befriedigender Weise abgeleitet, für welche Atomnummer Bahnen eines bestimmten n_k -Typus zum ersten Male auftreten.

Mit Rücksicht auf unser Problem suchen wir den Verlauf des Kraftfeldes in einem zweifach-ionisierten Atom, das, im Gegensatz zum Thomas-Fermischen Potentialfelde für grosse r -Werte ein Coulombfeld ist, Nach der von FERMI in seiner zweiten Arbeit ¹⁾ benutzten Methode, addieren wir zur Bestimmung des Kraftfeldes in unsrem Falle das THOMAS-FERMI-Feld eines neutralen Atoms mit der Kernladung 18 zu einem Coulombfelde, das zwei Elementarladungen entspricht. Der Einwand liegt nahe, dass das in dieser Weise konstruierte Zentralfeld für wachsende r -Werte nicht schnell genug zu einem Coulombfelde zweier Elementarladungen reduziert wird, da man bei einer grösseren Kernladungszahl als 18 — in unsrem Falle 20 — erwarten wird, dass die achtzehn Elektrone des Atomrumpfes näher um den Kern gedrängt werden. Diese Erwartung wird auch durch die weiteren Betrachtungen bestätigt.

Es scheint nicht möglich, auf dem Grunde der Fermischen Betrachtungen die Theorie so zu verfeinern, dass man imstande wäre sofort einen allgemeinen Potentialverlauf für ionisierte Atome zu konstruieren.

Aus (12) erhalten wir:

$$-\rho^2 v(\rho) = 4\rho - x \varphi \frac{\gamma e^2 \mu^2}{a^2 \epsilon_0} = 4\rho + 2Z\rho \varphi(x).$$

$$\rho = \frac{\sqrt{\frac{9\pi^2}{128}}}{Z^{1/3}} x.$$

Da $Z=18$ ist, wird:

$$-\rho^2 v(\rho) = 13,96 x \varphi(x) + 4\rho.$$

In der Figur (III) ist die so berechnete Potentialkurve, die wir einfachheitshalber die „Fermikurve“ nennen werden, durch eine punktierte Linie F angedeutet. Aus der Figur (III) lesen wir die A -Werte sofort ab.

¹⁾ I. c. S. 10.

Es wurden nun die Kurven $\frac{1}{\rho} \sqrt{A}$ für die verschiedenen Niveaus konstruiert und daraus mit dem Planimeter die Phasenintegrale (9) bestimmt.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

TABELLE 3.

Niveau	$n - k + \frac{1}{2}$	Phasenintegral
1 ₁	0.5	0.46
2 ₁	1.5	1.49
2 ₂	0.5	0.56
3 ₁	2.5	2.62
3 ₂	1.5	1.94
3 ₃	0.5	1.18
4 ₁	3.5	4.02
4 ₂	2.5	3.01

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Fermi-kurve für grosse r -Werte zu niedrig verläuft. Für kleine r -Werte kann das Verhalten der $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve in folgender Weise kontrolliert werden. Das Potentialfeld ist hier praktisch ein Coulombfeld, das einer Kernladungszahl $N=20$ entspricht; es gilt deshalb:

$$(13) \quad v(\rho) = -\frac{40}{\rho} + C.$$

Durch die Einführung der Grösse C wird der äusseren Abschirmung des K_I -Röntgenniveaus Rechnung getragen. Nach der Tabelle (1) ist $E_{K_I} = -297,5 E_0$, während für die Energie eines einzelnen Elektrons in einem Coulombfelde von zwanzig Elementarladungen gilt: $E = -400 E_0$. Der Unterschied kommt offenbar auf Rechnung von C in (13), sodass $C = 102,5$. Unsere $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve genügt also für kleine ρ -Werte der Gleichung:

$$\rho^2 v(\rho) = -40\rho + 102,5\rho^2.$$

Die Neigung der Tangente in dem Ursprunge, die durch den linearen Bestandteil des rechten Gliedes dieser Gleichung bestimmt wird, fällt eo ipso mit der Neigung der Fermikurve zusammen. Wenn man auch den quadratischen Term $102,5\rho^2$ berücksichtigt, so ist der Anschluss an die Fermi-kurve bis ungefähr $\rho = 0.12$ sehr befriedigend.

§ 6. Die Korrektur der Fermi-kurve mittels der halbzahligen Quantisierungsregel des radialen Impulses

Der weitere Verlauf der $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve wird jetzt bestimmt, indem sie soviel höher als die Fermi-kurve gezeichnet wird, dass sie der Bedingung (9) für die verschiedenen Niveaus so gut wie möglich entspricht. Wir haben uns zuletzt mit der gezeichneten $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve begnügt, welche die folgenden Phasenintegrale liefert:

TABELLE 4.

Niveau.	$n - l - \frac{1}{2}$.	Phasenintegral.
1_1	0.5	0.52
2_1	1.5	1.49
2_2	0.5	0.51
3_1	2.5	2.50
3_2	1.5	1.55
3_3	0.5	0.51
4_1	3.5	3.49
4_2	2.5	2.50

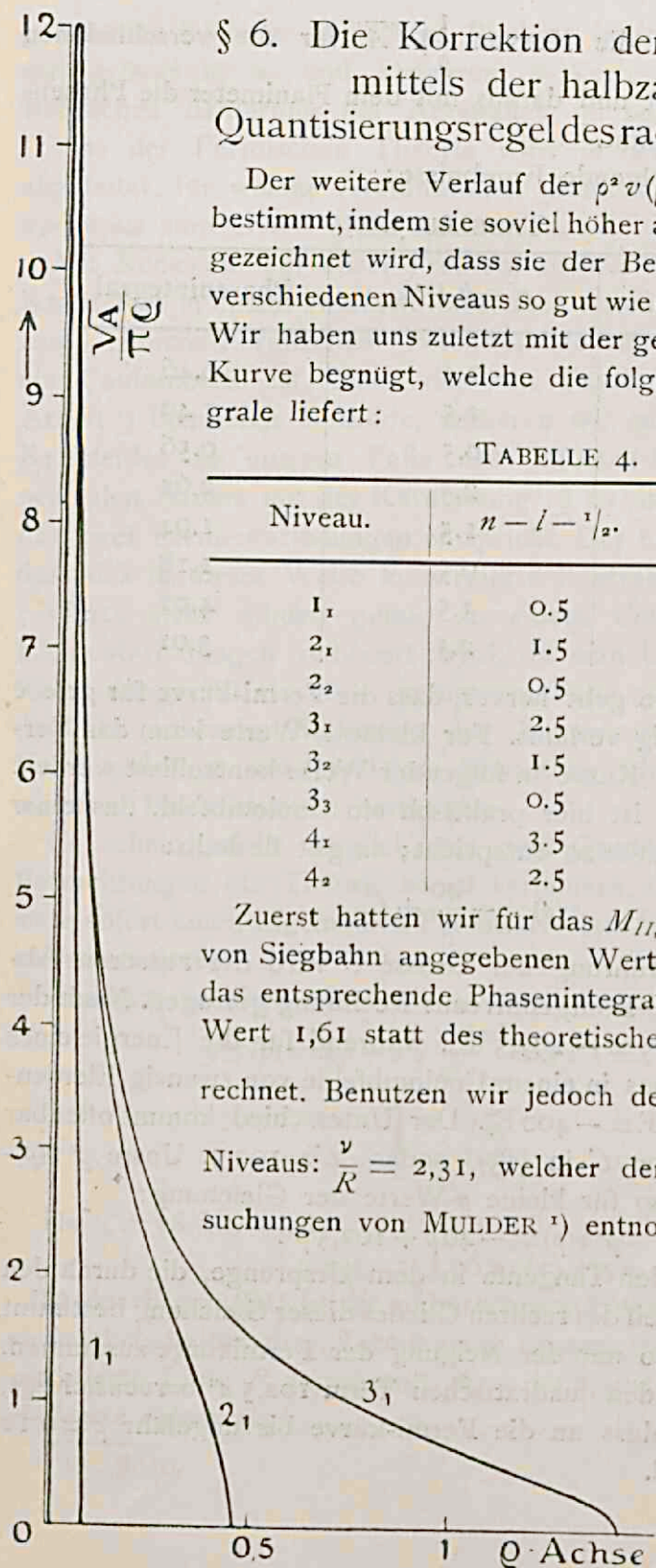
Zuerst hatten wir für das $M_{II, III}$ -Niveau den von Siegbahn angegebenen Wert 2,0 benutzt. Für das entsprechende Phasenintegral wurde dann der Wert 1,61 statt des theoretischen Wertes 1,5 berechnet. Benutzen wir jedoch den $\frac{\nu}{R}$ -Wert dieses

Niveaus: $\frac{\nu}{R} = 2,31$, welcher den neueren Untersuchungen von MULDER ¹⁾ entnommen ist, so be-

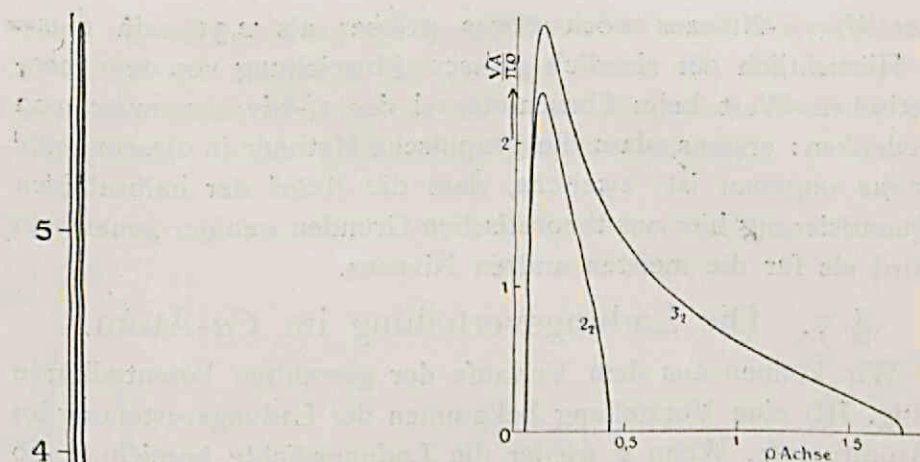
kommen wir den in der Tabelle erwähnten Wert 1,55,

¹⁾ MULDER,

Arch.Néerl. 1927



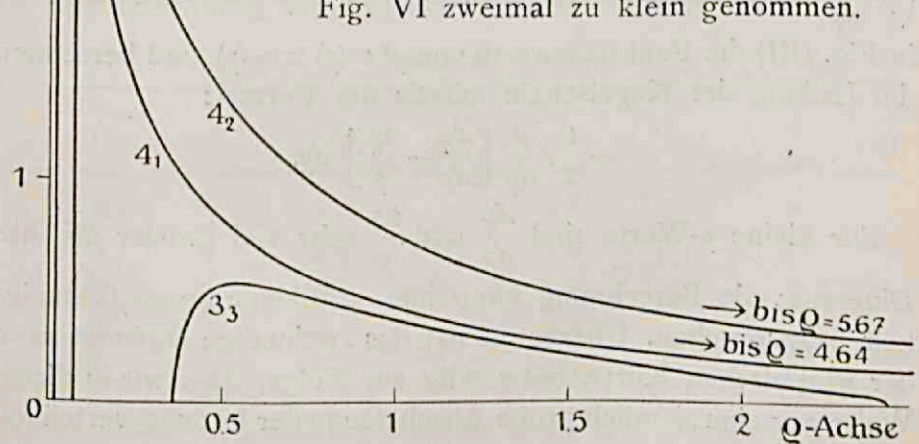
Figur IV.



Figur V.

Fig. IV, V und VI enthalten die Kurven $\frac{1}{\pi\rho} \sqrt{A}$; die Zahlenwerte des Phasenintegrals in Tabelle (4) sind aus diesen Kurven berechnet.

Aus praktischen Gründen sind die angegebenen Ordinatenwerte der 4_1 -Kurve in Fig. VI zweimal zu klein genommen.



Figur VI.

womit also eine bessere Übereinstimmung gefunden ist. Die Vermutung ist vielleicht gerechtfertigt, dass der $\frac{\nu}{R}$ -Wert

des $M_{II,III}$ -Niveaus noch etwas grösser als 2,31 sein muss.

Hinsichtlich der ziemlich grossen Abweichung von dem theoretischen Wert beim Phasenintegral des 1_1 -Niveaus, muss man bedenken: erstens, dass die graphische Methode in diesem Falle etwas ungenau ist; zweitens, dass die Regel der halbzahligen Quantisierung hier aus theoretischen Gründen weniger genau sein wird als für die meisten andren Niveaus.

§ 7. Die Ladungsverteilung im Ca -Atom.

Wir können aus dem Verlaufe der gewählten Potentialkurve (Fig. III) eine Vorstellung bekommen der Ladungsverteilung im Atomrumpfe. Wenn σ wieder die Ladungsdichte bezeichnet, so ist die Ladung in der zu dem Intervalle $(r \rightarrow r + dr)$ gehörigen Kugelschale: $\sigma \cdot 4 \pi r^2 dr$.

Da:

$$\Delta V = -4 \pi \sigma e$$

ist, so gilt in Polarkoordinaten:

$$\sigma \cdot 4 \pi r^2 dr = -\frac{1}{e} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right) dr.$$

Da:

$$V(r) = v(\rho) \cdot E_0 \text{ und } r = \rho a_0$$

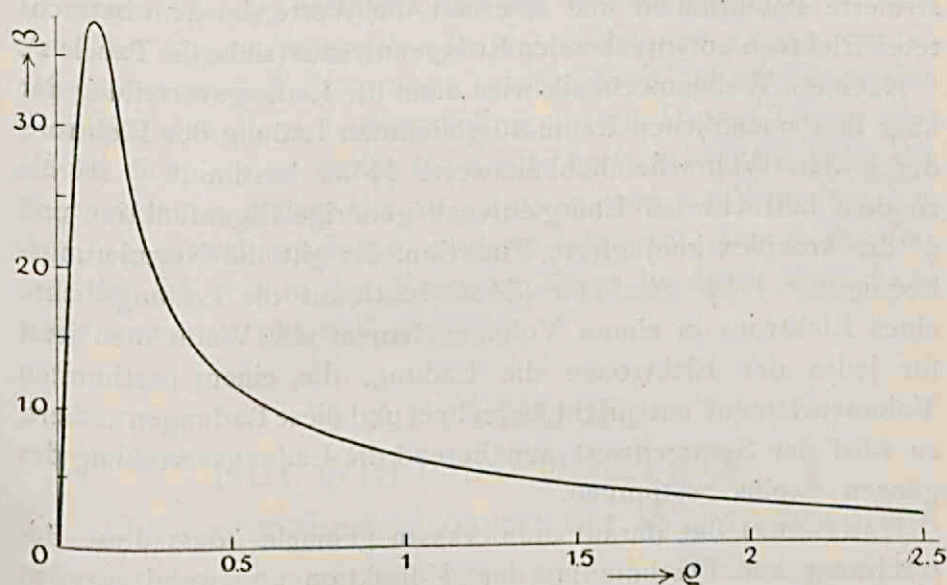
ist, so wird die Ladung der Kugelschale auch durch: $-\frac{1}{2} e \frac{d}{d\rho}$ $\left(\rho^2 \frac{dv}{d\rho} \right) d\rho$ bestimmt. Wir entnehmen der $\rho^2 v(\rho)$ -Potentialkurve in Fig. (III) die Funktionswerte von $\rho^2 v(\rho) = \varphi(\rho)$, und berechnen die Ladung der Kugelschale mittels der Formel:

$$-\frac{1}{2} e \frac{d}{d\rho} \left[\frac{d\varphi}{d\rho} - \frac{2\varphi}{\rho} \right] d\rho.$$

Für kleine ρ -Werte sind $\frac{d\varphi}{d\rho}$ und $\frac{2\varphi}{\rho}$ sehr viel grösser als ihre Differenz; die Berechnung kann hier also keine grosse Genauigkeit beanspruchen. Überhaupt hat das zweimalige Differenzieren der graphischen Kurve notwendig zur Folge, dass wir in dieser Weise nur eine ziemlich grobe Abschätzung der Ladungsverteilung erhalten.

Zur Kontrolle berechnen wir mit dem Planimeter das Integral: $\int_0^\infty 4 \pi r^2 \sigma_r dr$, das durch den Inhalt der Ebene zwischen der

Kurve und der ρ -Achse in Fig. VII bestimmt wird. Wir erhalten den Wert $22e$, während der richtige Wert $18e$, die Gesamtladung der Elektronenwolke ist. Die ziemlich grosse Abweichung erklärt sich aus der groben Abschätzungsmethode.



Figur VII.

Führen wir $\beta = \frac{1}{2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dv}{d\rho} \right)$ als neue Variabele ein, so folgt aus der Berechnung die folgende Tabelle der β -Werte:

TABELLE 5.

ρ	β	ρ	β
0.05	25	0.8	8
0.1	37.5	1.0	7
0.2	28	1.2	5
0.4	14	1.8	$3\frac{1}{2}$
0.6	10.5	2.4	2

In der Figur (VII) sind die β -Werte längs der Ordinatachse abgesetzt.

Die Figur (VII) zeigt in auffallender Weise, wie die Ladung in der Nähe des Kernes zusammengedrängt, ist. Wir sind auch imstande die Richtigkeit davon zu bestätigen. Es ist nämlich

möglich, wie HARTREE (l.c.S.3) zum erste Male gezeigt hat, noch in andrer Weise die Ladungsverteilung des Atoms zu untersuchen.

Wir betrachten dazu für jedes der achtzehn Rumpf-elektrone die Wellengleichung (2). Die V -Funktion sei das von uns konstruierte Potentialfeld und E erhält die Werte der dem betrachteten Elektron entsprechenden Röntgenniveaus (siehe die Tabele 1).

Nach der Wellenmechanik wird dann die Ladungsverteilung der über den unendlichen Raum ausgedehnten Ladung des Elektrons durch den Wahrscheinlichkeitswert: $\psi\psi^*dk$ bestimmt. ψ sei die zu dem betrachteten Energieniveau gehörige Eigenfunktion und ψ^* die komplex-konjugierte Funktion. Es gilt die Normierungsbedingung: $\int \psi\psi^* dk = 1$; $e \int \psi\psi^* dk$ bestimmt die Ladungsdichte eines Elektrons in einem Volumenelement dk . Wenn man jetzt für jedes der Elektronen die Ladung, die einem bestimmten Volumenelement entspricht, berechnet und diese Ladungen addiert, so wird der Summenwert annäherend die Ladungsverteilung des ganzen Atoms bestimmen.

HARTREE¹⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass diese Betrachtung zur Bestimmung der V -funktion angewandt werden kann. Die V -funktion wird nämlich der Bedingung genügen müssen, dass sie mit der in dieser Weise berechneten Ladungsverteilung mittels der Poissonschen Formel zusammenhängt. Diese Hartree'sche Methode zur Bestimmung der V -function ist also eine Art quantenmechanischer Verfeinerung der Fermischen Methode. Es sei noch hervorgehoben, dass HARTREE bei seinen Rechnungen darauf geachtet hat, dass ein Elektron nicht durch das Zentralfeld seiner eignen ausgeschmierten Ladung beeinflusst wird. Die Hartree'sche Methode ist theoretisch näher von GAUNT untersucht worden.²⁾

Für unsern Fall wollen wir nun die Ladungsverteilung in der Nähe des Kernes bestimmen. In diesem Gebiete wird der grösste Ladungsbeitrag von den zwei K_I -Elektronen geliefert. In erster Annäherung darf man behaupten, dass sie sich in einem Coulombfelde bewegen mit der Kernladungszahl 20. Nach der Wellenmechanik wird also für das K_I -Elektron die Eigenfunktion die

¹⁾ D. R. HARTREE, *Cambr. Phil. Soc.* 24, 89, III, 426, '28.

²⁾ F. GAUNT. *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 24, 328, '28.

Form: $2 Z^{3/2} \alpha_0^{-3/2} e^{-Zr/\alpha_0}$ annehmen, und die Ladung innerhalb einer Kugelschale der Dicke dr wird:

$$\psi \psi^* dk \rightarrow 4 e Z^3 e^{-2Z\rho} \rho^2 d\rho.$$

Die Kurve, die die von den zwei K_I -Elektronen herrührende Ladungsverteilung bestimmt, hat ein Maximum für $\rho = 1/20$, dessen Wert $\beta = 22$ entspricht. In der Nähe von $\rho = 0,1$ werden ausser den zwei K -Elektronen hauptsächlich die zwei folgenden L_I -Elektronen einen Ladungsbeitrag liefern. Dieser Beitrag wird jedoch nicht ein so steiles Maximum besitzen wie im Falle der K -Elektronen, sodasz der zu $\rho = 0,1$ gehörige β -Wert ($37^{1/2}$) in der Tabelle wahrscheinlich zu gross sein wird. Der steile Verlauf der β -Kurve in der Nähe der Kerne ist durch diese Kontrolle immerhin plausibel gemacht,

KAPITEL III.

DIE WELLENFUNKTION.

§ 1. Die angenäherte Lösung der Wellengleichung.

Betrachten wir zuerst ein System mit einem Freiheitsgrad, dem die Wellengleichung:

$$(14) \quad R'' + \frac{y}{K^2} R = 0; \quad y = 2m(E - V),$$

entspricht und wo der Bereich der Variable r sich zunächst von $-\infty$ nach $+\infty$ erstreckt. Die Potentialfunktion sei von der Art, dass ihr klassisch eine oszillatorische Bewegung des Massenpunktes zwischen den Umkehrpunkten r_1 und r_2 , den Nullpunkten von y , entspricht. BRILLOUIN und WENTZEL (l. c. S. 12) haben eine Näherungsmethode zur Lösung dieser Diff. Gleichung entwickelt, indem sie für die Lösung von (14) den Ansatz machten:

$$R = \exp \left[\frac{i}{K} \left(S_0 + K S_1 + K^2 S_2 + \dots \right) \right].$$

Wenn man in der Gleichung (14) R durch diesen Ausdruck ersetzt und die Koeffizienten wachsender Potenzen von K null stellt, findet man für S_0, S_1, \dots leicht die folgenden Ausdrücke:

$$S_0 = \pm \int \sqrt{y} \, dx;$$

$$S_1 = \frac{i}{4} \ln y + \text{const}; \text{ u.s.w.}$$

In erster Annäherung bekommen wir also die zwei angenäherten Partikularlösungen:

$$(15) \quad R = \exp \left(\pm \frac{i}{K} \int_{r_0} \sqrt{y} \, dr \right).$$

In zweiter Annäherung nehmen sie die Form an:

$$R = y^{1/4} \exp \left(\pm \frac{i}{K} \int_{r_0} \sqrt{y} \, dr \right).$$

r_0 ist ein den verschiedenen Fällen angemessener Anfangswert für die Integration.

Die zwei Partikularlösungen in erster und zweiter Annäherung können für reelle r -Werte reelle Funktionen darstellen. Im Gebiete, wo y negativ ist, gilt:

$$(16) \quad R = A \left| y^{1/4} \right| \exp \left[\pm \frac{1}{K} \int_{r_0} \sqrt{-y} \, dr \right];$$

A ist eine willkürliche Konstante.

Im Gebiete, wo y positiv ist, bekommt man nur durch geeignete Kombination der zwei Partikularlösungen einen reellen Ausdruck:

$$(17) \quad R = B \left| y^{1/4} \right| \cos \left[\frac{1}{K} \int_{r_0} \sqrt{y} \, dr + \beta \right],$$

wo B und β willkürliche reelle Konstanten sind.

Die Näherungslösungen der Gleichung (14) besitzen deshalb in dem Gebiete $y < 0$ einen exponentiellen, in dem Gebiete $y > 0$ einen Kosinuscharakter. Es folgt daraus, dass eine und dieselbe Partikularlösung unserer linearen Diff. Gleichung in verschiedenen Bereichen der Variable r im allgemeinen durch die verschiedenen Näherungsausdrücke dargestellt werden muss. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, dass die Nullpunkte der y -Funktion singuläre Stellen der Näherungsfunktion sind in dem Sinne, dass der Näherungscharakter dieser Lösungen in der unmittelbaren Nähe dieser Punkte verloren gegangen ist.

Die nähere Betrachtung der höheren als die zwei ersten Näherungsausdrücke zeigt ebenso, dass das Näherungsverfahren einen asymptotischen Charakter besitzt: der Unterschied zwischen dem zu einem gegebenen Werte r gehörigen wirklichen Funktionswerte und dem Werte seiner Näherungsfunktion kann nicht durch die sukzessiven Annäherungen verschwindend klein gemacht werden. Angenommen, dass überhaupt eine genügende Annäherung ausserhalb der unmittelbaren Umgebung der Nullpunkte erhalten

wird, ist diejenige Lösung von (14), die die Schrödinger-Wellenfunktion darstellen muss, in den Bereichen $r < r_1$ und $r > r_2$ näherungsweise durch diejenige exponentielle Funktion (16) gegeben, welche sich für $r \rightarrow \pm \infty$ nach null nähert; sonst wäre die Bedingung der Überallendlichkeit nicht erfüllt. Dieselbe Funktion wird jedoch zwischen den Nullpunkten durch (17) dargestellt, und zwar mit ganz bestimmten Werten für B und β , damit der Anschluss an die exponentielle Funktion links von r_1 und rechts von r_2 gesichert sei. Es zeigt sich, dass das so entstandene Problem des Anschlusses unter ziemlich allgemeinen Voraussetzungen gelöst werden kann.

Das Resultat lässt sich folgendermassen schreiben:

$$\begin{aligned}
 (18) \quad & \frac{1}{2} |y^{1/4}| \exp \left\{ - \int_r^{r_1} \frac{1}{K} \sqrt{-y} dr \right\} \longleftrightarrow |y^{1/4}| \cos \left\{ \frac{1}{K} \int_{r_1}^r \sqrt{y} dr - \frac{\pi}{4} \right\} \equiv \\
 & \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \\
 & \quad \quad \quad (r < r_1) \quad \quad \quad (r_1 < r < r_2) \\
 \equiv & |y^{1/4}| \cos \left\{ \frac{1}{K} \int_r^{r_2} \sqrt{y} dr \mp \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4} \right\} \longleftrightarrow \pm \frac{1}{2} |y^{1/4}| \exp \left\{ - \int_{r_2}^r \frac{1}{K} \sqrt{-y} dr \right\}, \\
 & \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \\
 & \quad \quad \quad (r_1 < r < r_2) \quad \quad \quad (r > r_2)
 \end{aligned}$$

wenn in allen vier Gliedern die positive Wurzel gemeint ist. In den zwei letzten Gliedern von (18) gilt das obere oder untere Zeichen, je nachdem die Funktionswerte in r_1 und r_2 gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben. Ein allgemeiner Beweis für den Anschluss zwischen dem ersten und zweiten Gliede von (18) geben wir in dem nächsten Paragraphen.

§ 2. Der Anschluss der Annäherungsfunktionen ¹⁾.

Als STOKES mit einer Untersuchung über die Besselfunktionen beschäftigt war, entdeckte er das nach ihm genannte Phänomen, das folgendermassen beschrieben werden kann: die Konstanten, die in der Darstellung einer analytischen Funktion mittels asymptotischer Reihen enthalten sind, können in den verschiedenen Teilen der komplexen Ebene verschiedene Werte annehmen. ²⁾

Wir beschränken uns auf den Fall einer linearen Diff. Gleichung

¹⁾ Vgl. zu den Ausführungen dieses und der folgenden Paragraphen: H. JEFFRIES, London Math. Soc. (2), 23, 428, '24.

²⁾ G. N. WATSON, Theory of Bessel-Functions S. 201. Cambridge, 1922.

zweiter Ordnung, deren Koeffizienten einfache analytische Funktionen sind. In vielen Fällen kann die Lösung in der Form: $f(r) \sim c_1 R_1 + c_2 R_2$, geschrieben werden, wo R_1 und R_2 zwei asymptotische Reihen und c_1, c_2 gewisse Konstanten sind. Es stellt sich nun oft heraus, dass bei dem Übergange von einem Teilgebiete der komplexen Ebene nach einem anderen, einer der c -Werte sich plötzlich ändert, und zwar derjenige c -Wert, für den die entsprechende R -Funktion auf der Grenze zwischen den Teilgebieten vernachlässigbar klein wird verglichen mit der anderen R -Funktion. Es ist ja klar, dass dies überhaupt die einzige Weise ist, in der ein Sprung der c -Werte möglich ist, wenn die R wirklich den Charakter annäherender Lösungen der Diff. Gleichung besitzen. Auch sieht man, dass von einer scharfen Trennung der Teilgebiete schwierig die Rede sein kann.

Betrachten wir wieder die Diff. Gleichung:

$$(19) \quad R'' + y R = 0;$$

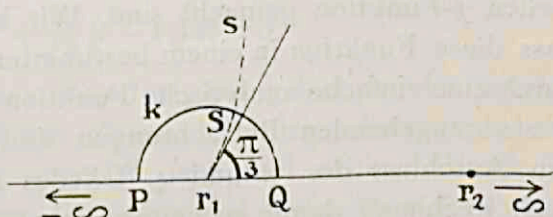
wo y eine differentiiierbare reelle Funktion von r ist, die zwei reelle Nullpunkte erster Ordnung r_1 und r_2 ($r_1 < r_2$) besitzt. Zwischen den Nullpunkten ist y positiv, ausserhalb negativ. Die allgemeine Lösung in einem Punkte r , wo $|r - r_1|$ nicht zu klein ist, wird asymptotisch durch:

$$(20) \quad R = c_1 y^{-1/4} e^{\frac{i}{K} \int^r \sqrt{y} dr} + c_2 y^{-1/4} e^{-\frac{i}{K} \int^r \sqrt{y} dr},$$

dargestellt, wo die c 's willkürliche Konstanten sind.

Die Lösung wird eine Schrödingersche Wellenfunktion darstellen, wenn sie der Bedingung genügt, dass sie für reelle r -Werte reell ist und ausserdem für $r \rightarrow -\infty$ dem Wert null anstrebt. Angenommen, dass \sqrt{y} für die reellen r -Werte $r < r_1$ positiv-imaginär ist, so muss c_1 der Grenzbedingung gemäss für $r \rightarrow -\infty$ null sein. Wir nehmen nun an, dass die y -Funktion in (19) auf der komplexen r -Ebene innerhalb eines Kreises um den Mittelpunkt r_1 mit dem Radius R in genügender Annäherung durch eine analytische Funktion approximiert werden kann, und zwar soll man R so gross wählen, dass der Ausdruck (20), sowohl in der Umgebung von $r = r_1 + R$, wie $r = r_1 - R$, eine gute Annäherung gibt, während zugleichzeit keine Singularitäten oder weitere Nullpunkte von y innerhalb des Kreises in der komplexen Ebene vorkommen.

Betrachten wir (Fig. VIII) einen Übergang von P nach Q dem Kreise k entlang. Da die R -Funktion in dem Punkte P reell sein muss, wird ein solcher c_2 -Wert angenommen, dass das Argument von $c_2 y^{1/4}$ dort null ist. Das Argument von $c_2 y^{1/4}$ wird bei der Bewegung in der komplexen Ebene entlang k nach Q mit dem Werte $+\frac{1}{4}\pi$ anwachsen, weil r_1 ein einfacher Nullpunkt der y -Funktion ist. Da die Schrödinger-Funktion R in Q einen reellen Wert annimmt, kann c_1 dort nicht mehr null sein. Angenommen, dass $y^{1/4}$ in Q reell ist,



Figur VIII.

so müssen die Koeffizienten c_1 und c_2 in Q der Bedingung: $c_1 = c_2^*$ genügen, wenn c_2^* den komplex-konjugierten Wert von c_1 darstellt.

Irgendwo auf der Kurve muss jetzt das Stokes'sche Phänomen auftreten. Der Koeffizient c_1 wird von null auf den Wert c_2^* springen in oder in der Nähe des Punktes S der k -Kurve, wo das Argument von $\int_{r_1}^r \sqrt{y} dr$ den Wert $\frac{1}{2}\pi$ hat, weil in diesem Punkte das Verhältnis der absoluten Werte des 1. und 2. Gliedes in (20) maximal ist.

Arg $\int_{r_1}^r \sqrt{y} dr = \frac{1}{2}\pi$ ist die Gleichung der Kurve (in der Figur VIII durch s dargestellt), die der Bedingung genügt, dass das Verhältnis des Absolutwertes des ersten Gliedes der Lösung zu dem des zweiten am schnellsten in der Richtung dieser Kurve anwächst. Diese Kurve verlässt den Punkt r_1 unter dem Winkel $\frac{\pi}{3}$ mit der positiven r -Achse und ist in einem einfachen Fall von NIESSEN¹⁾ genau untersucht worden.

Für die Lösung in Q wird also gefunden:

$$\begin{aligned}
 R_Q &= e^{1/4 \pi i} \cdot |c_2| \cdot y^{1/4} e^{\frac{i}{K} \int_{r_1}^r \sqrt{y} dr} + e^{1/4 \pi i} \cdot |c_2| \cdot y^{1/4} \cdot e^{-\frac{i}{K} \int_{r_1}^r \sqrt{y} dr} \\
 &= 2 \cdot |c_2| \cdot y^{1/4} \cos \left\{ \frac{1}{K} \int_{r_1}^r \sqrt{y} dr - \frac{1}{4} \pi \right\}.
 \end{aligned}$$

¹⁾ K. F. NIESSEN. Ann. d. Phys. 85. 497. '28.

Aus diesen Betrachtungen wird deshalb der Anschluss:

$$\frac{1}{2} |y^{1/4}| \exp \left\{ - \left| \frac{1}{K} \int_{r_1}^{r_P} \sqrt{y} dr \right| \right\} \longleftrightarrow |y^{1/4}| \cos \left\{ \frac{1}{K} \int_{r_1}^{r_Q} \sqrt{y} dr - \frac{1}{4} \pi \right\}$$

in Übereinstimmung mit (18) gefunden.

Nachdrücklich muss nochmals betont werden, dass in diesen Betrachtungen keine Annahmen über den ganzen Verlauf der reellen y -Funktion gemacht sind. Wir haben nur vorausgesetzt, dass diese Funktion in einem bestimmten Bereiche um r_1 herum, durch eine einfache analytische Funktion dargestellt werden kann. Die vorangehenden Betrachtungen sind unverändert gültig für den Anschluss des 3. und 4. Gliedes in (18). Nur haben wir noch Rechnung damit zu halten, dass das Vorzeichen eventuell verschieden ausfällt.

§ 3. Die halbzahlige Quantisierung des radialen Phasenintegrals.

Die notwendige Identität des 2. und 3. Gliedes in (18), die beide die Wellenfunktion zwischen den Umkehrpunkten darstellen, liefert sofort das im zweiten Abschnitt benutzte Ergebnis, dass die Eigenwerte der Wellengleichung durch halbzahlige Quantisierung der Phasenintegrale gefunden werden können. In der Tat erhalten wir aus der genannten Identität:

$$(21) \quad \frac{1}{K} \int_{r_1}^r \sqrt{y} dr - \frac{1}{4} \pi = - \left[\frac{1}{K} \int_r^{r_2} \sqrt{y} dr \mp \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4} \right] + 2m\pi,$$

wo m eine ganze, nicht negative Zahl ist.

In dem 2. Gliede muss [] mit dem Minuszeichen versehen werden, weil sonst keine Identität möglich ist.

Aus (21) folgt:

$$\int \sqrt{y} dr = 2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{y} dr = 2K \left[2m\pi \pm \frac{\pi}{2} \right] = h \left(2m \pm \frac{1}{2} \right).$$

§ 4. Das Kramers'sche Anschlussverfahren.

KRAMERS¹⁾ hat den in § (2) bewiesenen Anschluss in einer etwas andren und weniger allgemeinen Weise erhalten. Er ist jedoch mit seinem Anschlussverfahren imstande den Verlauf der Wellenfunktion auch in der nächsten Umgebung des Umkehrpunktes annähernd zu bestimmen. Er macht die Annahme, dass die

¹⁾ l. c. S. 4.

y -Funktion in der Nähe eines Umkehrpunktes, z. B. r_1 , in einem genügend grossen Bereiche durch:

$$(22) \quad y = \alpha_1 (r - r_1); \quad \alpha_1 = \left(\frac{dy}{dr} \right)_{r=r_1},$$

dargestellt werden kann.

Die dadurch vereinfachte Diff. Gleichung (14):

$$(23) \quad R'' + \frac{\alpha_1}{K^2} (r - r_1) R = 0,$$

wird sodann mittels eines Airy-Integrals gelöst, wo der Integrationsweg in der komplexen Ebene der Integrationsvariable so gewählt ist, dass für $r \rightarrow -\infty$ R nach null nähert. Mittels der Sattelpunktmethode kann dieses Integral in den Bereichen $r < r_1$ und $r > r_1$ durch zwei verschiedene asymptotische Lösungen dargestellt werden, deren Form zu (16) und (17) analog ist. Für $r < r_1$ erhält er:

$$R = \sqrt{\pi} \left[\left(\frac{\alpha_1}{K^2} \right)^{1/3} (r_1 - r) \right]^{-1/4} \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{\alpha_1}{K^2} \right)^{1/3} (r_1 - r)^{3/4} \right].$$

Für $r_1 < r < r_2$:

$$R = 2 \sqrt{\pi} \left[\left(\frac{\alpha_1}{K^2} \right)^{1/3} (r - r_1) \right]^{-1/4} \cos \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\alpha_1}{K^2} \right)^{1/3} (r - r_1)^{3/4} - \frac{\pi}{4} \right].$$

Die Argumente der exponentiellen- und Kosinus-Funktion sind bzw. identisch mit den Argumenten in (16) und (17), wenn das y aus (22) benutzt wird und $\beta = -\frac{1}{4}\pi$ gesetzt wird. Weiter gilt $B = 2A = \sqrt{\pi}$.

Für $r > r_1$ bekommt man z. B.:

$$\frac{1}{K} \int_{r_1}^r \sqrt{y} dr = \frac{1}{K} \int_{r_1}^r \sqrt{\alpha_1 (r - r_1)} dr = \frac{2}{3} \left(\frac{\alpha_1}{K^2} \right)^{1/3} (r - r_1)^{3/4}.$$

Unter weniger allgemeinen Voraussetzungen ist also aufs neue der Anschluss (18) erhalten. Ausserdem ist aber auch eine Darstellung der Schrödinger-Funktion in und in der Nähe des Umkehrpunktes erhalten, wie durch die folgende Reihe von anschliessenden Funktionen näher erläutert wird:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} |y^{-1/4}| \exp \left\{ -\int_{r_1}^r \frac{1}{K} \sqrt{-y} dr \right\} &\longleftrightarrow (K\alpha_1)^{-1/6} \omega \left[\left(\frac{\alpha_1}{K^2} \right)^{1/3} (r - r_1) \right] \longleftrightarrow \\ &\longleftrightarrow y^{-1/4} \cos \left[\frac{1}{K} \int_{r_1}^r \sqrt{y} dr - \frac{\pi}{4} \right], \end{aligned}$$

wo:

$$\omega(\xi) = -\frac{i}{2\sqrt{\pi}} \int_{\infty}^{\xi} \exp \left[\xi t + \frac{1}{3} t^3 \right] dt,$$

das bereits erwähnte Airy-Integral darstellt. Der Integrationsweg muss sich asymptotisch den Richtungen mit dem Argument $\pm \frac{\pi}{3}$ anschliessen, damit die Grenzbedingung für $r \rightarrow -\infty$ erfüllt ist. M. v. D. HELD¹⁾ hat $\omega(\xi)$ numerisch berechnet. Seine Resultate werden wir später benutzen.

Der Gebrauch dieser ω -Funktion ist zulässig, wenn die Annäherung (22) in einem genügend grossen Bereiche in der Nähe von $r = r_1$ benutzt werden darf. Für die praktische Konstruktion der Wellenfunktion kann diese ω -Funktion sogar für das ganze Intervall $-\infty < r < r_1$ angewandt werden, weil für solche r -Werte in diesem Intervall, wofür (22) nicht mehr gültig ist, die zugehörige Wellenfunktion schon sehr klein ist.

Auf Grund genau analoger Betrachtungen in der Nähe des zweiten Umkehrpunktes, darf ebenso in (18) zwischen dem 3. und 4. Gliede die Funktion:

$$(24) \quad \pm \left| \left(K\alpha_2 \right)^{-1/6} \right| \omega \left[\left(\frac{\alpha_2}{K} \right)^{1/3} (r_2 - r) \right]$$

eingeschaltet werden.

Das Verfahren, bei dem in der Nähe der Umkehrpunkte die y -Funktion durch eine lineare Funktion ersetzt wird, ist sicher nicht in allen Fällen gerechtfertigt. Ein Beispiel hierfür findet KRAMERS bei dem Problem der Zentralbahnen. In § 1 Kapitel II wurde schon erwähnt, dass dieses Problem zurückgeführt werden kann auf ein Problem eines Freiheitsgrades, deren Schrödingergleichung durch (4) wird dargestellt. Der Unterschied mit dem in dem vorigen § diskutierten Fall ist zunächst, dass die variable r jetzt nur den Wertbereich $0 \leq r \leq \infty$ durchläuft. Jedoch zeigt sich auch in diesem Fall, dass unser Näherungsverfahren, allerdings mit Ausschluss der kleinsten l -Werte, in dem Intervall links des ersten Umkehrpunktes gültig bleibt. Für sehr kleine r -Werte verhält sich ja $\int_r^{r_1} \frac{1}{K} \sqrt{-y} dr$ annähernd wie $-\sqrt{l(l+1)} \ln r$ und $(-y)^{-1/2}$ wie $r^{1/2}$, weil in (4) E und $V(r)$ gegen das 3. Glied in y vernachlässigt werden dürfen. Die zu diesem Intervall gehörige exponentielle Funktion (18) verhält sich also in der Nähe

¹⁾ H. A. KRAMERS, l. c. S. 4.

von $r=0$ wie: $r^{1/2} \cdot r^{\sqrt{l(l+1)}} \approx r^{l+1}$, sodass der Näherungsausdruck für $r=0$ ungefähr in derselben Weise null wird wie diejenige Fundamentallösung der Gleichung (4), die für $r=0$ nicht unendlich wird. Für $l=1$ ist die Übereinstimmung noch leidlich. Für $l=0$ verhält sich jedoch der Näherungsausdruck wie $r^{1/2}$, da in der y -Funktion das Glied $V(r)$ für kleine r -Werte dominiert und die Potentialfunktion jetzt mit grosser Annäherung einen Coulombschen Charakter besitzt, sodass:

$$|y^{-1/2}| \exp \int_r^{r_1} \frac{1}{K} \sqrt{-y} dr \rightarrow \sqrt[4]{r} e^{-c\sqrt{r}} \rightarrow \sqrt[4]{r}.$$

Es stellt sich also heraus, dass für sehr kleine l -Werte — und dieser Fall wird gerade in unsren folgenden Betrachtungen vorkommen — die Anwendung des Näherungsverfahrens (18) in dem Intervall $0 \leq r \leq r_1$ nicht erlaubt ist.

KRAMERS betont in seiner Arbeit, dass der Gebrauch der ω -Funktion in der Nähe von $r=0$ und $r=r_1$ ebenfalls nicht zulässig ist, weil die y -Kurve dort [jedenfalls für $l \neq 0$] von $r=0$ bis etwas weiter als $r=r_1$ steil hinaufgeht und nachher wieder steil abfällt, bevor die Wellenfunktion ihren oszillatorischen Charakter zu zeigen anfängt. [Besonders gilt dies für $l=1$ und $l=2$ bei den schweren Atomen]. Bei dem Gebrauch der ω -Funktion wird jedoch vorausgesetzt, dass die y -Funktion noch genügend linear verläuft in dem Bereiche, wo der oszillatorische Charakter der Wellenfunktion sich zuerst äussert. Für den Fall $l=0$ wird der Gebrauch der ω -Funktion ganz hinfällig.

Zur Bestimmung des approximativen Verlaufs der Wellenfunktion für kleine r -Werte, schlägt KRAMERS daher einen andren Weg ein. Er macht darauf aufmerksam, dass die y -Funktion der Formel (4) für kleines r mit grosser Annäherung durch:

$$(25) \quad \frac{y}{K^2} = \frac{2mZe^2}{K^2} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} = \frac{1}{a_0^2} \left[\frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right]$$

$$\left(r = \rho a_0; a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \right),$$

dargestellt werden darf. Die einzige wichtige Vernachlässigung ist hierbei die Konstante der äusseren Abschirmung [siehe (13)].

Die Wellengleichung (4) transformiert sich daher in die Diff. Gleichung:

$$(26) \quad R'' + \left[\frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0,$$

deren Lösung, die für $\rho=0$ nicht unendlich wird, geschrieben werden kann:

$$(27) \quad R = \sqrt{\pi \rho} J_{2l+1}(\sqrt{8Z\rho}),$$

wenn J_{2l+1} eine Besselfunktion der $(2l+1)$ -Ordnung darstellt.

Diese Näherungslösung kann für kleine l -Werte und auch für $l=0$ angewandt werden. Überdies gelingt es einen Anschluss zwischen dieser Funktion und dem Kosinus-ausdruck (17) der allgemeinen Näherungsmethode zu finden. Wenn wir von den bei Jahnke-Emde gegebenen Formeln Gebrauch machen und von den dort angegebenen asymptotischen Reihen $P_p(r)$ und $Q_p(r)$ [S. 90] nur das erste Glied berücksichtigen, können wir für (27) schreiben:

$$(28) \quad R = \pi^{-1/2} (2Z)^{-1/4} \rho^{1/4} \cos \left[\sqrt{8Z\rho} + \frac{2l(l+1) + 3/8}{\sqrt{8Z\rho}} - \pi(l + 1/2) - \frac{\pi}{4} \right].$$

Andererseits leitet KRAMERS einen Näherungsausdruck ab für die Kosinus-funktion (17) in dem Bereiche, wo die y -Funktion noch mit genügender Annäherung geschrieben werden kann:

$$(29) \quad \frac{y}{K^2} = \frac{1}{\alpha_0^2} \left[\frac{2Z}{\rho} - \frac{l'^2}{\rho^2} \right],$$

wo l' vorläufig noch unbestimmt gelassen wird.

Eine einfache Berechnung ergibt:

$$(30) \quad R = (2Z)^{-1/4} \alpha_0^{-1/2} K^{-1/2} \rho^{1/4} \cos \left[\sqrt{8Z\rho} + \frac{2l'^2}{\sqrt{8Z\rho}} - \pi l' - \beta \right].$$

Ein befriedigender Anschluss zwischen (28) und (30) wird erhalten, wenn $l' = l + 1/2$ und $\beta = \frac{\pi}{4}$ gleichgesetzt wird. Die

ρ -Werte müssen dabei der Bedingung genügen: $\rho \geq \frac{1}{64Z}$.

KRAMERS hat hieraus den Schluss gezogen, dass der Kosinus-ausdruck (17) die Wellenfunktion annäherend bestimmt wenn die y -Funktion in (4) ersetzt wird durch:

$$(31) \quad y^* = 2m(E - V(r)) - \frac{K^2(l + 1/2)^2}{r^2}.$$

In dieser Weise wird der Anschluss:

$$\sqrt{\pi\rho} J_{2l+1}(\sqrt{8Z\rho}) \rightarrow \rho^{1/2} A^{-1/2} \cos \left[\int_{\rho_1}^{\rho} \frac{1}{\rho} V A d\rho - \frac{1}{4} \pi \right]$$

erhalten, wenn die A -Funktion dieselbe Bedeutung hat wie in (10).

Man könnte gegen dieses Verfahren einwenden, dass der Ersatz von y durch y^* nur für kleine r -Werte zulässig sein wird, und dass sie für grosse r zu einem falschen Näherungsausdruck führen wird. Dieses Bedenken ist jedoch nicht wesentlich, weil für die grösseren r -Werte der numerische Wert des 3. Gliedes der y -Funktion klein ist verglichen mit den Werten der zwei ersten Glieder. Es ist daher zulässig, dass wir den weiteren Verlauf der Wellenfunktion bis zum 2. Umkehrpunkte auch durch den Kosinus-ausdruck mit y^* darstellen und für Werte $r > r_2$ die exponentielle Funktion in (18) benutzen, und zwar so, dass auch hier y durch y^* ersetzt wird. Da der Verlauf der y -Funktion in unsrem Zentralfeldproblem in der Umgebung des 2. Nullpunktes r_2 , weiter keine besonderen Züge aufweist, wird der Anschluss der Kosinus-funktion an letztere Funktion genau analog sein zum Anschluss, der durch die zwei letzten Glieder in (18) formuliert wird.

Wir erhalten so schliesslich analog der Identität des 2. und 3. Gliedes in (18):

$$|y^{*-1/2}| \cos \left\{ \frac{1}{K} \int_{r_1}^r V y^* dr - \frac{\pi}{4} \right\} \equiv |y^{*-1/2}| \cos \left\{ \frac{1}{K} \int_r^{r_2} V y^* dr \mp \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4} \right\},$$

was zur halbzahligen Quantisierungsvorschrift:

$$\int V y^* dr = (2m \pm \frac{1}{2}) h,$$

führt. Eben auf diese Vorschrift war die Bestimmung der V -Funktion des vorigen Kapitels gegründet.

§ 5. Ein neues Anschlussverfahren bei dem 2. Umkehrpunkte.

KRAMERS hatte angenommen, dass der Verlauf von y^* in der Nähe von r_2 genügend linear war, um zur Darstellung der Wellenfunktion in der Nähe von r_2 und für den ganzen Bereich $r_2 < r < \infty$, die in § 4 eingeführte ω -Funktion zu benutzen. Bei der tatsächlichen Berechnung der Eigenfunktionen im Fall des *Ca*-Atoms zeigte sich aber, dass eine solche Annäherung nicht die gewünschte Genauigkeit besass.

Zur genaueren Bestimmung der Wellenfunktion in diesem Gebiete haben wir deshalb noch folgenden Weg eingeschlagen. Aus der Figur (III) ersehen wir, dass die $r^2 V(r) \equiv 2 a_0 e^2 \rho^2 v(\rho)$ Kurve dort in grosser Annäherung eine gerade Linie darstellt, sodass wir statt der annäherenden Diff. Gleichung:

$$(32) \quad R'' + \frac{\alpha_2}{K^2} (r - r_2) R = 0; \alpha_2 = \left(\frac{dy}{dr} \right)_{r=r_2},$$

mit grosser Genauigkeit die Wellenfunktion mittels der Diff. Gleichung:

$$(33) \quad \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \left(a + \frac{b}{\rho} + \frac{c}{\rho^2} \right) R = 0$$

beschreiben können, indem wir diejenige Lösung suchen, die für $\rho \rightarrow \infty$ sich nach null nähert. Da $\rho^2 v(\rho)$ eine lineare Funktion von ρ ist, nimmt ja die exakte Wellengleichung (4) in r die Form (33) in ρ an.

Setzen wir:

$$(34) \quad \rho^2 v(\rho) = p\rho + q,$$

so haben die Koeffizienten in (33) die folgende Bedeutung:

$$(35) \quad a = -\varepsilon; b = -p; c = -q - l(l+1).$$

[Über die Bedeutung von $v(\rho)$, ε , u.s.w. siehe (8)].

Durch die Transformation:

$$(36) \quad \rho = \gamma\eta,$$

wird in Verbindung mit (35) aus (33) erhalten:

$$(37) \quad R''_{\eta} + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{a'}{\eta} - \frac{l'(l'+1)}{\eta^2} \right\} R = 0,$$

wenn:

$$(38) \quad \varepsilon\gamma^2 = \frac{1}{4}; -p\gamma = a'; q + l(l+1) = l'(l'+1).$$

Diese Diff. Gleichung (37) hat WHITTAKER ¹⁾ ausführlich untersucht. Er nennt sie die Diff. Gleichung der „confluent hypergeometric function“; sie besitzt einen ausserwesentlich-singulären Punkt für $\eta = 0$ und einen wesentlich-singulären Punkt für $\eta = \infty$.

WHITTAKER benutzt eine andre Bezeichnung, die mit der unsrigen zusammenhängt mittels: $a' = k$; $l' = m - \frac{1}{2}$. Im Fall, wo l' und a' [$a' \geq l' + 1$] positiv-ganzzahlig sind, ist (37) gerade

¹⁾ E. T. WHITTAKER and G. N. WATSON, Modern Analysis, S. 337. 3^d. ed.

die Schrödingersche Wellengleichung des Wasserstoff-atoms nach Abtrennung des Winkelbestandteils.

Diejenige Partikularlösung, die für $r \rightarrow \infty$ null ist, wird von WHITTAKER die $W_{k,m}$ -funktion genannt und kann für genügend grosse r -Werte mittels einer asymptotischen Reihe dargestellt werden. Sie lautet:

$$(39) \quad W(\eta) = e^{-1/2 \eta} \eta^{a'} \left[1 + \frac{(\ell' + 1/2)^2 - (a' - 1/2)^2}{1! \cdot \eta} + \right. \\ \left. + \frac{[(\ell' + 1/2)^2 - (a' - 1/2)^2][(\ell' + 1/2)^2 - (a' - 3/2)^2]}{2! \cdot \eta^2} + \dots \right],$$

wo das Restglied fortgelassen ist.

Sogar für $r < r_0$, wo die Wellenfunktion ihren oszillatorischen Charakter annimmt, liefert die Näherungsfunktion (39) noch genügend genaue Werte, um den Anschluss an den Kosinus-ausdruck zu gewährleisten.

In diesem Anschluss, den wir mittels:

$$(40) \quad |y^{*1/2}| \cos \left\{ \frac{1}{K} \int_r^{r_0} \sqrt{y^*} dr - \frac{\pi}{4} \right\} \longleftrightarrow \alpha W\left(\frac{r}{a_0 \gamma}\right) \\ [W\left(\frac{r}{a_0 \gamma}\right) = W(\eta). \text{ Vergl. (37) und (31)}],$$

darstellen können, tritt noch die unbekannte Konstante α auf. Wir können jedoch α theoretisch bestimmen. Unsere Methode geht darauf hinaus, dass wir eine asymptotische Darstellung von $W(\eta)$ ermitteln, die ganz verschieden ist von (39), aber gerade mit der asymptotischen Näherungsfunktion (17) zusammenfällt, wenn $\frac{a_0^2}{K^2} y$ ersetzt wird durch $\left(a + \frac{b}{\rho} + \frac{c - 1/4}{\rho^2}\right)$, das heisst, durch einen Ausdruck, der mit dem Koeffizient von R in (33) denselben Unterschied aufweist wie der durch (31) bestimmte Ausdruck $\frac{a_0^2 y^*}{K^2}$ mit $\frac{a_0^2}{K^2} y$. Wir wollen das Resultat dieser Berechnung, die im folgenden § gegeben wird, schon hier vorwegnehmen; es wird für α gefunden:

$$(41) \quad \alpha = \left(\frac{a_0 \gamma}{K}\right)^{1/2} e^{\ell' + 1/2} \sqrt{\pi} (a' - \ell' - 1/2)^{\frac{a' - \ell' - 1/2}{2}} \times \\ \times (a' + \ell' + 1/2)^{-\frac{a' + \ell' + 1/2}{2}} \times \Gamma(a' - \ell')$$

§ 6. Die Anwendung der Sattelpunktmethode zur Berechnung von α in Formel (41).

Die erwähnte Darstellung von R wird erhalten, indem wir die sogenannte Sattelpunktmethode von DEBYE zur Berechnung des La Place'schen Integrals, wodurch $R(\eta)$ dargestellt werden kann, anwenden. Diese Darstellung durch ein La Place-Integral erhalten wir folgendermassen: ¹⁾

Führen wir die Funktion $G(\eta)$ ein durch:

$$(42) \quad R = \eta^{l'+1} G,$$

so nimmt (37) die Form an:

$$(43) \quad G''_{\eta} + 2 \frac{(l' + 1)}{\eta} G'_{\eta} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{a'}{\eta} \right) G = 0.$$

Diese Gleichung wird gelöst durch den La Place'schen Ansatz:

$$(44) \quad G = \int e^{\frac{\eta z}{2}} f(z) dz.$$

Einsetzen in (43) gibt:

$$\int \left\{ \frac{z^2}{4} + z \frac{l' + 1}{\eta} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{a'}{\eta} \right) \right\} e^{\frac{\eta z}{2}} f(z) dz = 0,$$

oder nach partieller Integration:

$$(45) \quad \int e^{\frac{\eta z}{2}} \left[f(z) \{ (l' + 1) z + a' \} - \frac{d}{dz} \left\{ \frac{z^2 - 1}{2} f(z) \right\} \right] dz + \left[\frac{z^2 - 1}{2} f(z) e^{\frac{\eta z}{2}} \right] = 0.$$

Wir bestimmen $f(z)$ so, dass der erste Klammerausdruck null wird, und sorgen dafür, dass auch der zweite Klammerausdruck an den Enden des Integrationsweges null wird; in diesem Fall wird (44) eine Lösung der Diff. Gleichung (43) darstellen. Wir schreiben also:

$$\frac{d}{dz} \left\{ (z^2 - 1) f(z) \right\} = 2 f(z) \{ (l' + 1) z + a' \}.$$

Diese Diff. Gleichung besitzt die Lösung:

$$f(z) = (z - 1)^{l' + a'} (z + 1)^{l' - a'},$$

sodass in Verbindung mit (39):

$$(46) \quad R(z) = \eta^{l'+1} \int e^{\eta z/2} (z - 1)^{l' + a'} (z + 1)^{l' - a'} dz.$$

¹⁾ E. SCHRÖDINGER *Ann d. Phys.* 79, 365, '26. E. T. WITTAKER l.c. S. 36.

Der Integrand besitzt also zwei Verzweigungspunkte im endlichen: $z = \pm 1$. Der Integrationsweg, der, ausgehend von $-\infty$, um einen der beiden Verzweigungspunkte herumführt und dann wieder nach $-\infty$ zurückkehrt, macht den zweiten Klammerausdruck von (45) null, vorausgesetzt, dass η positiv ist. Damit ist eine nicht-triviale Lösung von (37) erhalten. Der Integrationsweg wird, in Übereinstimmung mit der Überallendlichkeitsbedingung der Wellenfunktion, in der negativen Hälfte der z -Ebene um den Verzweigungspunkt: $z = -1$ gewählt. Der Absolutwert des Integrandes (46) wird alsdann für $\eta \rightarrow +\infty$ in allen Punkten des Integrationsweges exponentiell dem Wert null anstreben und dasselbe wird für die R -funktion gelten.

Einerseits kann nun aus dem Integral (46) sofort in der von WHITTAKER¹⁾ angegebenen Weise die asymptotische Reihe (39) abgeleitet werden; andererseits gelingt es mittels der sogenannten Sattelpunktmethode, die zuerst von DEBYE auf physikalische Probleme angewandt wurde, ihn durch einen asymptotischen Ausdruck darzustellen, welcher sofort den Anschluss an den Kosinus-Ausdruck für die Wellenfunktion innerhalb der Umkehrpunkte erlaubt. Die Idee der Sattelpunktmethode zur Berechnung bestimmter Integrale in der komplexen Ebene, ist folgende:

Es sei das Integral in der Form:

$$(47) \quad \int g(z) e^{f(z)} dz$$

vorgelegt, wo der Verlauf des Absolutwertes des Integranden in erster Näherung vom Faktor $e^{f(z)}$ bestimmt wird. Man suche nun den Integrationsweg so zu legen, dass $Rf(z)$, das heisst der Realteil von $f(z)$, und also auch der Absolutwert von $e^{f(z)}$, diesem Weg entlang, möglichst klein ist. Man erreicht dies in vielen Fällen, indem man den Integrationsweg durch einen oder mehrere Sattelpunkte der Funktion $Rf(z)$ hindurchlegt, das heisst, durch solche Punkte z_0 , wo $Rf(z_0)$ einen stationären Wert besitzt. [$Rf(z)$ hat bekanntlich als Funktion der Punkte in der komplexen Ebene kein absolutes Maximum oder Minimum]. Weiter soll man dafür sorgen, dass der Integrationsweg auf beiden Seiten eines Sattelpunktes immer in diejenige Richtung verläuft, wo $Rf(z)$

¹⁾ l. c. S. 44.

am schnellsten abnimmt [Linie steilsten Abfalls]. Ist, wie in unsrem Fall, der allgemeine Verlauf des Integrationsweges von vornherein gegeben, so hängt es von der Form von $f(z)$ ab, durch welche Sattelpunkte der Integrationsweg zu legen ist. Die Integration wird sodann annähernd vollführt, indem man nur die Werte des Integranden in der unmittelbaren Nähe der Sattelpunkte in Betracht zieht, da nur diese einen merklichen Beitrag zum gesuchten Integral liefern werden.

Die Sattelpunkte genügen offenbar der Bedingung:

$$\frac{df}{dz} = 0,$$

und die Linien steilsten Abfalls sind dadurch ausgezeichnet, dass der Imaginärteil von $f(z)$ ihnen entlang, konstant ist. ¹⁾

Der „Beitrag“ eines Sattelpunktes z_0 zum Werte des bestimmten Integrals (47) berechnen wir nun leicht wie folgt:

$$(48) \quad \int_{z_0} g(z) e^{f(z)} dz \approx \int g(z_0) e^{f(z_0) + \frac{1}{2} f''(z_0) (z-z_0)^2} dz = \pm g(z_0) \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(z_0)}} e^{f(z_0)}.$$

Es ist offenbar angenommen, dass infolge des Gliedes mit $(z-z_0)^2$ der Integrand der Linie steilsten Abfalls entlang so schnell abnimmt, dass in erster Näherung die höheren Entwicklungsglieder in $f(z)$ und die Glieder, die bei der Entwicklung von $g(z)$ nach Potenzen von $(z-z_0)$ auftreten würden, vernachlässigt werden dürfen. Das Vorzeichen in (48) hängt noch ab von der Richtung, in der man durch den Sattelpunkt hindurchintegriert hat. Auf die schwierigen Fragen, die mit der Grössenbestimmung des Restgliedes zusammenhängen, und die wohl in jedem Falle einer besonderen Untersuchung bedürfen, werden wir nicht weiter eingehen.

Wenn wir jetzt die Sattelpunktmethode zur annäherenden Berechnung von (46) anwenden, so erhebt sich die Frage nach der Wahl von $g(z)$ und $f(z)$. Wir wollen untersuchen, zu welchen Konsequenzen die folgende Wahl Anlass gibt:

$$(49) \quad g(z) = (z-1)^{-\varepsilon} (z+1)^{-\delta}; \quad f(z) = \frac{\eta z}{2} + (l' + a' + \varepsilon) \ln(z-1) + \\ + (l' - a' + \delta) \ln(z+1).$$

¹⁾ Courant-Hilbert, *Methoden der Math. Phys.* I, 435. G. N. WATSON, *Theory of Bessel-Functions*, S. 235.

Die Sattelpunkte ergeben sich aus:

$$f'(z_0) = \frac{\eta}{2} + \frac{l' + a' + \varepsilon}{z_0 - 1} + \frac{l' - a' + \delta}{z_0 + 1} = 0.$$

Oder:

$$(50) \quad \frac{\eta}{2} z_0^2 + z_0 (2l' + \varepsilon + \delta) + (2a' + \varepsilon - \delta - \frac{1}{2}\eta) = 0.$$

Die Bedingung:

$$\frac{1}{4} (2l' + \varepsilon + \delta)^2 - \frac{\eta}{2} \left(2a' + \varepsilon - \delta - \frac{\eta}{2} \right) \geq 0,$$

zeigt an, wo die Sattelpunkte reell und verschieden, zusammenfallend oder komplex-konjugiert sind.

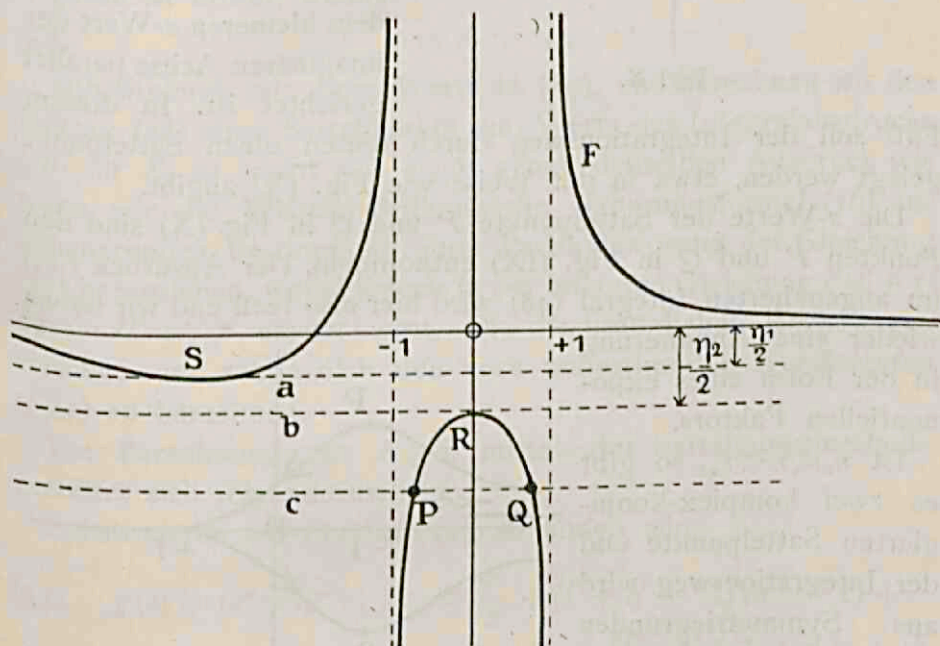


Fig. IX.

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf den Fall, dem Fig. (IX) entspricht, nämlich: $(l' + a' + \varepsilon)$ ist reell positiv und $(l' - a' + \delta)$ reell negativ. In § 7 wird sich zeigen, dass dieser Fall gerade dem 4_2 -Zustande des Ca^+ -Atoms entspricht. Die z -Werte der Schnittpunkte der punktierten Linien a , b und c mit der F -Kurve $\left[F(z) = f'(z) - \frac{\eta}{2} \right]$ sind die z -Werte der mit den zugehörigen η -Werten der punktierten Linien korrespondierenden

Sattelpunkte. Der Fall zusammenfallender Sattelpunkte (vgl. die Punkte R und S) ergibt sich für:

$$(51) \quad \frac{1}{4}(2l' + \varepsilon + \delta)^2 - \eta/2(2a' + \varepsilon - \delta - \eta/2) = 0.$$

Nehmen wir an, dass die Wurzeln von (51) reell sind, und bezeichnen wir sie mit η_1 und η_2 ($\eta_2 > \eta_1$), so bestätigt man leicht,

dass es im Falle $\eta > \eta_2$, zwei reelle Sattelpunkte zwischen -1 und $+1$ gibt, und zwar so, dass die Linie steilsten Abfalls durch den Sattelpunkt mit dem kleineren z -Wert der imaginären Achse parallel gerichtet ist. In diesem

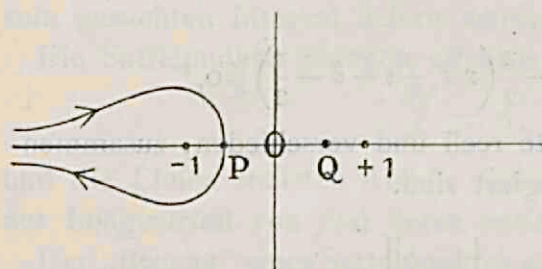


Fig. X.

Fall soll der Integrationsweg durch diesen einen Sattelpunkt gelegt werden, etwa in der Weise wie Fig. (X) angibt.

Die z -Werte der Sattelpunkte P und Q in Fig. (X) sind den Punkten P und Q in Fig. (IX) entnommen. Der Ausdruck $f(z_0)$ im angenäherten Integral (48) wird hier also reell und wir haben wieder eine Annäherung in der Form eines exponentiellen Faktors.

Ist $\eta_1 < \eta < \eta_2$, so gibt es zwei komplex-konjugierten Sattelpunkte und der Integrationsweg wird aus Symmetriegründen durch beide Punkte gehen, etwa in der in Fig. (XI) gezeichneten Weise.

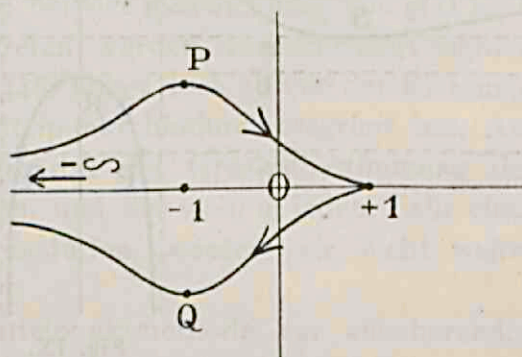


Fig. XI.

Die z -Werte der Punkte P und Q sind die z -Werte der komplex-konjugierten Schnittpunkte einer zwischen a und b befindlichen punktierten Linie mit der F -Kurve. Die genaue Form ist für unsren Zweck belanglos. Zum angenäherten Wert unsres Integrals (47) bekommen wir jetzt also die Summe zweier Ausdrücke von der Form (48), und zwar so, dass die beiden Summanden komplex-konjugiert sind. Zusammen liefern sie eben einen

Annäherungsausdruck für R , welcher „Kosinuscharakter“ besitzt.

Es liegt nun nahe zu versuchen, ob wir nicht einen Anschluss an unsre alten Näherungsformeln (16) und (17) bekommen, wenn (δ) und (ε) so gewählt werden, dass der quadratische Ausdruck (51) in η , dessen Nullpunkte den Übergang vom exponentiellen zum Kosinus-Charakter der Näherung beherrschen, gerade mit dem quadratischen Ausdruck zusammenfällt, in den A (10) übergeht, wenn wir dort für $\rho^2 v(\rho)$ den Ausdruck (34) setzen. Das führt, nachdem ρ mittels (36) in η ausgedrückt ist, zur Identität:

$$-\frac{1}{4}(2l' + \varepsilon + \delta)^2 + \eta/2(2a' + \varepsilon - \delta - \eta/2) = -\frac{\eta^2}{4} + a'\eta - (l' + 1/2)^2.$$

Diese ist erfüllt, wenn:

$$(52) \quad \varepsilon = \delta = 1/2.$$

Substituieren wir diese Werte in (49), und berechnen wir den Beitrag (48) eines Sattelpunkts zum Werte des Integralausdrucks (46) für R , so ergibt sich sogar genau denselben Ausdruck wie wenn wir die Wentzel-Brillouinsche Näherungsformel (16) zur annäherenden Bestimmung einer Partikularlösung der Gleichung (37) heranziehen, wobei jedoch in der letzteren Gleichung $l'(l' + 1)$ durch $(l' + 1/2)^2$ ersetzt wird. Die diesbezüglichen Rechnungen erlauben uns schliesslich den noch unbestimmten Koeffizienten α (41) zu berechnen.

Die Berechnung von R (46) mittels der Sattelpunktmethode gestaltet sich folgendermassen:

Substituieren wir (52) in (51), so finden wir:

$$(53) \quad g(z) = (z^2 - 1)^{-1/2}; f(z) = \frac{\eta z}{2} + (l' + a' + 1/2) \ln(z - 1) + (l' - a' + 1/2) \ln(z + 1).$$

Hieraus wird berechnet:

$$(54) \quad f''(z_0) = -\frac{l' + a' + 1/2}{(z_0 - 1)^2} - \frac{l' - a' + 1/2}{(z_0 + 1)^2}.$$

Für die Sattelpunkte finden wir gemäss (50):

$$(55) \quad z_0 = -\frac{2l' + 1}{\eta} \pm 2i\sqrt{w}; w = -\frac{1}{4} + \frac{a'}{\eta} - \frac{(l' + 1/2)^2}{\eta^2}.$$

Setzen wir (53), (54) und (55) in (48) ein, so findet man für den Beitrag eines Sattelpunkts zum Integral (46) nach einiger Umrechnung:

$$(56) \quad R = \pm \sqrt{\pi} e^{-(l'+1/2)} \eta^{l'+1/2} e^{\mp \frac{\pi i}{4}} w^{-\frac{1}{4}} e^{\pm i\eta \sqrt{w}} \\ \left(-\frac{2l'+1+\eta}{\eta} \pm 2i \sqrt{w} \right)^{l'+a'+1/2} \left(-\frac{2l'+1-\eta}{\eta} \pm 2i \sqrt{w} \right)^{l'-a'+1/2}$$

Andrerseits ergibt der Näherungsausdruck (17), angewandt auf die Gleichung:

$$\frac{d^2 R}{d\eta^2} + w R = 0,$$

ebenfalls nach einigen Umrechnungen:

$$(57) \quad \frac{e^{\pm i \int \sqrt{w} d\eta + i\beta}}{w} = C e^{i\beta} \eta^{l'+1/2} w^{-1/4} e^{\pm i\eta \sqrt{w}} \\ \left(-\frac{2l'+1+\eta}{\eta} \pm 2i \sqrt{w} \right)^{l'+a'+1/2} \left(-\frac{2l'+1-\eta}{\eta} \pm 2i \sqrt{w} \right)^{l'-a'+1/2}$$

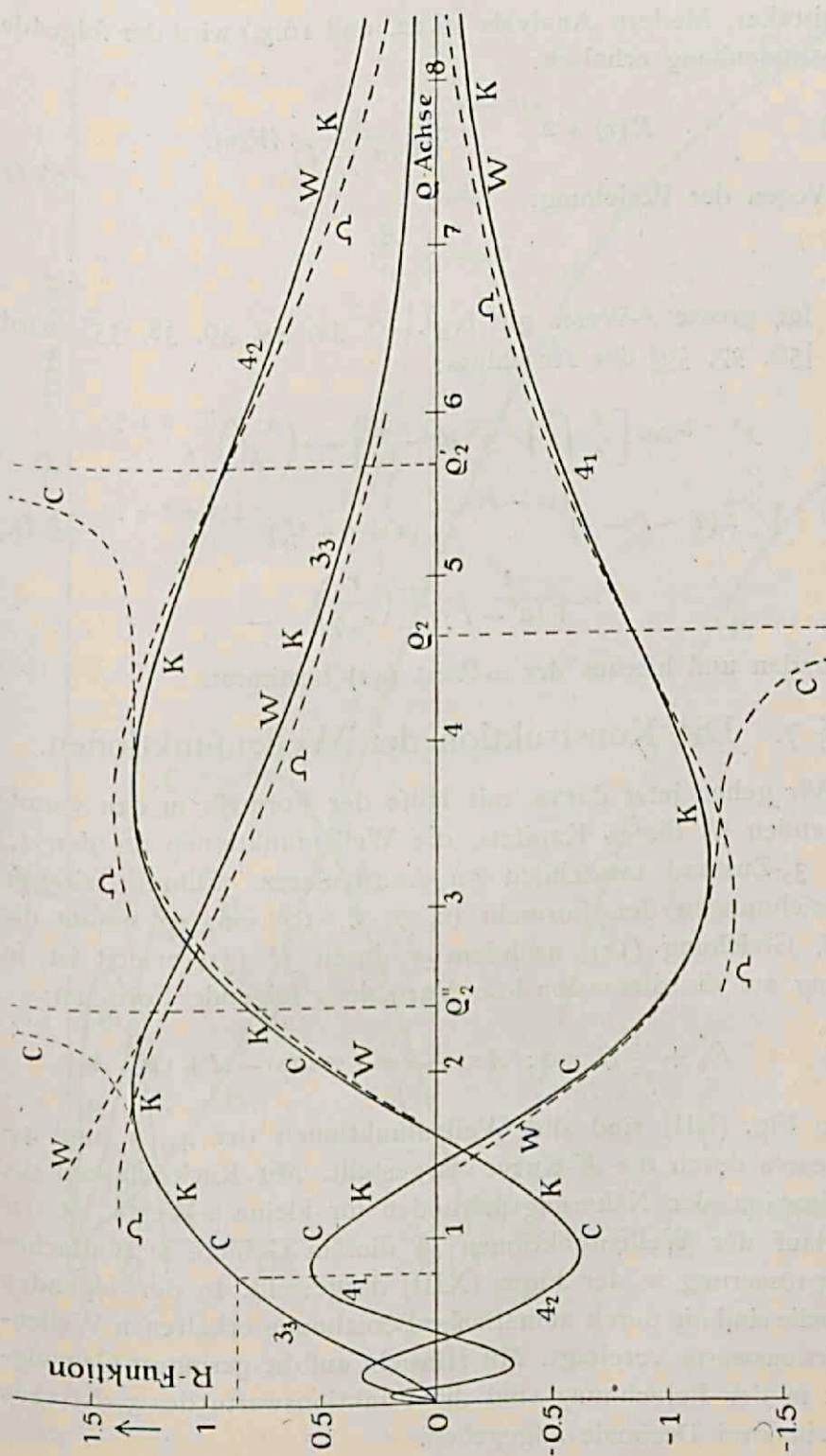
Den Wert C berechneten wir, indem wir η links und rechts gleich η_2 setzten. So erhalten wir:

$$(58) \quad C = 2^{-(2l'+1)} (l'+a'+1/2)^{-1/2} (l'+a'+1/2) (-l'+a'-1/2)^{-1/2} (l'-a'+1/2).$$

Tatsächlich zeigt sich, dass der Näherungsausdruck (56) der Wellenfunktion mittels der Sattelpunktmethode erhalten, ausser einem konstanten Faktor, dem Wentzel-Brillouinschen Näherungsausdruck (57) identisch ist, während für β wieder $+\frac{1}{4}\pi$ gewählt werden muss. Es bleibt noch übrig den Zusammenhang zwischen (56) und (39) zu ermitteln. Die asymptotische Reihe (39) wird in der folgenden Weise aus der komplexen Integraldarstellung (46) der Wellenfunktion erhalten. Indem wir behaupten, dass der Integrationsweg, ausgehend von $-\infty$, den Punkt $z = -1$ im positiven Sinne (entgegengesetzt der Richtung eines in dem Punkte befestigten Uhrzeigers) umkreist, und dann wieder nach $-\infty$ zurückkehrt, so wird durch die Substitutionsformeln: $z+1 = -t$ und $\eta t = 2u$, (46) in den Ausdruck:

$$R(\eta) = -2 \frac{2l'+1}{\eta} \frac{a'}{\eta} e^{-1/2 \eta} \int_{+\infty}^{(+)} e^{-u} \left(1 + \frac{u}{\eta} \right)^{l'+a'} u^{l'-a'} du$$

transformiert, der mit der Whittakerschen Integraldarstellung der $W_{k,m}$ Funktion equivalent ist, und aus dem die asymptotische Reihe (39) erhalten wird durch Entwicklung von $\left(1 + \frac{u}{\eta} \right)^{l'+a'}$ und gliedweise Integration. Nach einfacher Rechnung (vgl.



Figur XII.

Whittaker, Modern Analysis 16.12. und 16.3.) wird der folgende Zusammenhang erhalten:

$$(59) \quad R(\eta) \rightarrow 2^{2(l'+1)} \pi \frac{1}{\Gamma(a'-l')} W(\eta).$$

Wegen der Beziehung:

$$w_\eta = \gamma^2 \frac{A}{\rho^2},$$

die für grosse r -Werte gilt [vgl. 10, 34, 35, 36, 38, 55], wird aus [56, 57, 59] der Anschluss:

$$(60) \quad y^{*-1/2} \cos \left[\frac{1}{K} \int_r^{r_2} \sqrt{y^*} dr - \frac{\pi}{4} \right] \leftrightarrow \left(\frac{a_0 \gamma}{K} \right)^{1/2} e^{l'+1/2} \\ \times \sqrt{\pi(a'-l'-\frac{1}{2})}^{\frac{1}{2}(a'-l'-\frac{1}{2})} (a'+l'+\frac{1}{2})^{-\frac{1}{2}(a'+l'+\frac{1}{2})} \times \\ \times \frac{1}{\Gamma(a'-l')} W\left(\frac{r}{a_0 \gamma}\right),$$

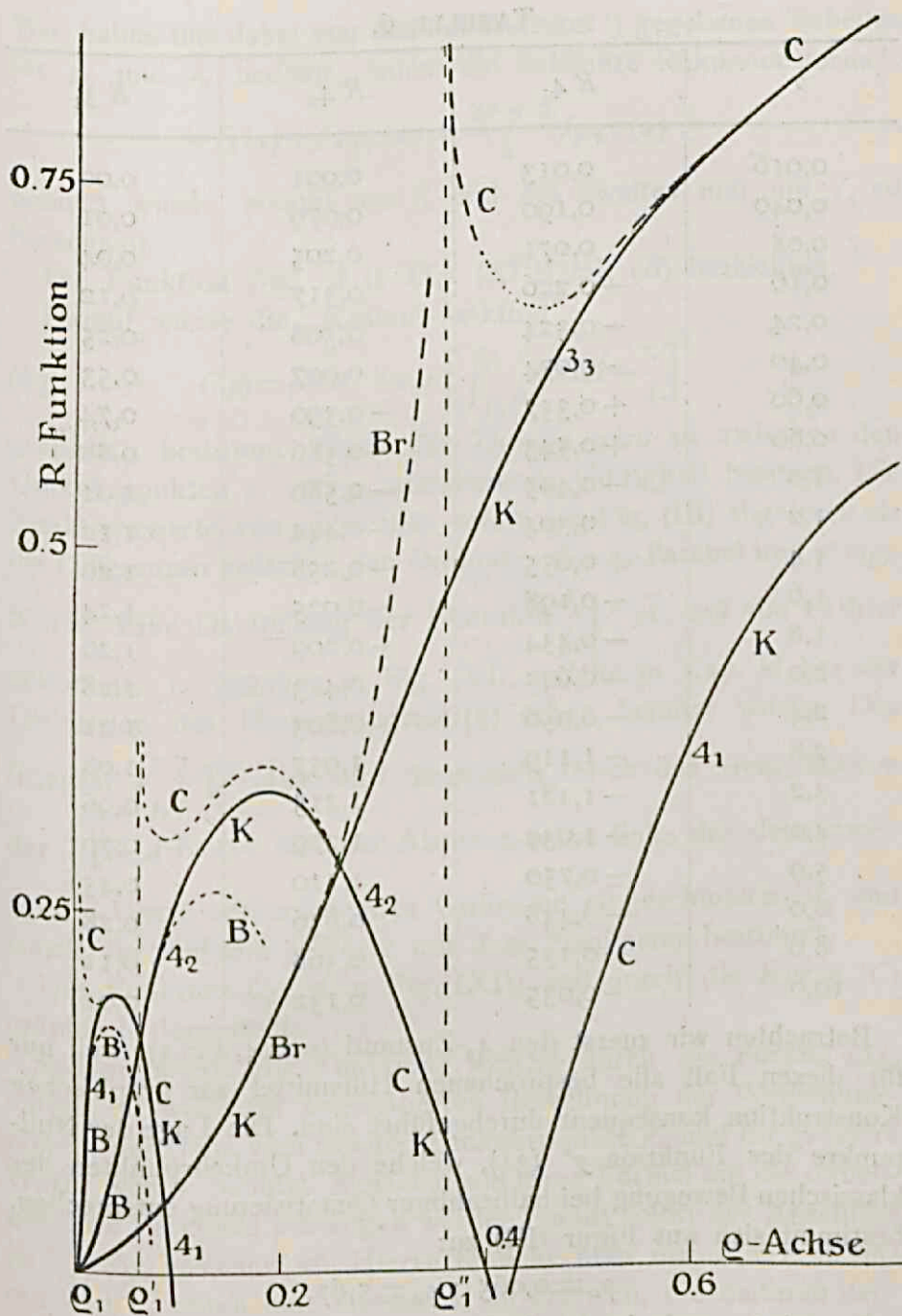
gefunden und hieraus der α -Wert (41) bestimmt.

§ 7. Die Konstruktion der Wellenfunktionen.

Wir gehen jetzt daran, mit Hilfe der Formeln in den vorangehenden §§ dieses Kapitels, die Wellenfunktionen für den 4_1 , 4_2 , 3_3 -Zustand tatsächlich zu konstruieren. Führen wir die Bezeichnungen der Formeln (6, 7, 8, 10) ein, so nimmt die Diff. Gleichung (14), nachdem y durch y^* (31) ersetzt ist, in Bezug auf die dimensionslose Variable ρ folgende Form an:

$$(61) \quad R_\rho'' + \frac{A}{\rho^2} R = 0; \quad A = -\varepsilon \rho^2 - \rho^2 v(\rho) - (l + \frac{1}{2})^2.$$

In Fig. (XII) sind die Wellenfunktionen der 4_1 , 3_3 und 4_2 -Niveau's durch die K -Kurve dargestellt. Mit Rücksicht auf die Diskussion der Näherungsmethoden für kleine ρ -Werte, ist der Verlauf der Wellenfunktionen in diesem Gebiete in fünffacher Vergrößerung in der Figur (XIII) dargestellt. In der folgenden Tabelle sind die durch numerische Berechnung erhaltenen Wellenfunktionswerte vereinigt. Mit Hinsicht auf die geringere Genauigkeit in der Berechnung sind die Funktionswerte des 3_3 -Niveaus nur in zwei Dezimale angegeben.



Figur XIII.

TABELLE 6.

ρ	R_{4_1}	R_{4_2}	R_{3_3}
0,016	0,013	0,001	0,00
0,040	0,190	0,079	0,01
0,08	0,071	0,205	0,04
0,16	-0,226	0,317	0,12
0,24	-0,324	0,308	0,25
0,40	-0,074	0,007	0,53
0,60	+0,357	-0,390	0,74
0,80	+0,543	-0,586	0,88
1,0	-0,495	-0,580	1,01
1,2	0,304	-0,444	1,12
1,4	0,055	-0,258	1,20
1,6	-0,198	-0,025	1,24
1,8	-0,434	+0,209	1,26
2,0	-0,645	0,423	1,28
2,4	-0,956	0,803	1,21
2,8	-1,119	1,057	1,08
3,2	-1,181	1,215	0,96
4,0	-1,039	1,279	0,70
5,0	-0,750	1,110	0,45
6,0	-0,448	0,836	0,28
8,0	-0,135	0,368	0,11
10,0	-0,035	0,132	0,02

Betrachten wir zuerst den 4_2 -Zustand ($n=4, l=1$), weil nur für diesen Fall alle besprochenen Hilfsmittel zur graphischen Konstruktion konsequent durchgeführt sind. Die Lage der Nullpunkte der Funktion y^* (31), welche den Umkehrpunkten der klassischen Bewegung bei halbzahliger Quantisierung entsprechen, bestimmt sich aus Figur (III) zu:

$$\rho_1 = 0,065 ; \rho_2 = 5,67.$$

Zunächst wurde in der Nähe von $r=0$ die Funktion:

$$(62) \quad B(\rho) = \sqrt{\pi\rho} J_3(\sqrt{8.20\rho})$$

konstruiert, welche aus (27) hervorgeht, wenn $l=1$ und Z , der Kernladung des Ca -Atoms entsprechend, gleich 20 gesetzt wird.

Wir haben uns dabei von den bei WATSON ¹⁾ gegebenen Tabellen für J_0 und J_1 bedient, indem die bekannte Rekursionsformel:

$$J_p(x) + J_{p+2}(x) = \frac{2p+2}{x} J_{p+1}(x)$$

benutzt wurde, einmal um J_2 und ein zweites mal um J_3 zu berechnen.

Die Funktion $B(\rho)$ ist in Fig. (XIII) mit (B) bezeichnet.

Darauf wurde die „Kosinus-funktion“:

$$(63) \quad C(\rho) = \rho^{1/2} A^{-1/2} \cos \left[\int_{\rho_1}^{\rho} \frac{1}{\rho} \sqrt{A - \frac{\pi}{4}} d\rho \right]$$

graphisch bestimmt. Nach der Theorie wird sie zwischen den Umkehrpunkten ρ_1 und ρ_2 annähernde Gültigkeit besitzen. Die Funktionswerte von A werden sofort aus Fig. (III) abgelesen als die Differenzen zwischen den Ordinaten der 4_2 -Parabel und $\rho^2 v(\rho)$ -

Kurve. Eine Darstellung der Funktion $\frac{1}{\rho} \sqrt{A}$, auf die es hier ankommt, ist gegeben in Fig. (VI), welche in Kap. II bei der Diskussion des Phasenintegrals (5) schon benutzt wurde. Das

Integral $\int_{\rho_1}^{\rho} \frac{1}{\rho} \sqrt{A} d\rho$ wird dargestellt durch das Areal, das von der $\frac{1}{\rho} \sqrt{A}$ -Kurve und der Abzissen-achse links des dem jeweiligen ρ -Werte entsprechenden Ordinaten eingeschlossen ist, und wurde für mehrere ρ -Werte mit dem Planimeter bestimmt.

Die Funktion C_ρ ist in Fig. (XII) und durch die Kurve (C) graphisch dargestellt.

Sodann wurde die Funktion, welche durch die Formel (24) dargestellt wird, zur angenäherten Berechnung der Wellenfunktion in der Nähe vom zweiten Umkehrpunkte r_2 und für grössere Werte von r benutzt. Zunächst soll diese Formel auf die dimensionslose Variable ρ bezogen werden, damit sofort der Anschluss an $C(\rho)$ (63) gesichert ist. Hierzu braucht man nur $K=1$ zu setzen und α_2 durch eine Grösse β_2 zu ersetzen, die dadurch definiert ist, dass in der Nähe von ρ_2 die Formel:

$$\frac{A}{\rho^2} = \beta_2 (\rho_2 - \rho)$$

¹⁾ G. N. WATSON, Theory of Bessel-Functions. S. 666, u. f.

gilt. Die Formel (24) geht damit über in:

$$(64) \quad \Omega(\rho) = \beta_2^{-1/2} \omega [\beta_2^{1/2} (\rho_2 - \rho)].$$

Für β_2 finden wir:

$$\left[\frac{dA}{d\rho} \frac{1}{\rho^2} \right]_{\rho=\rho_2} = \frac{1}{\rho_2^2} \left(\frac{dA}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_2},$$

weil $A_{\rho=\rho_2}$ null ist. Der Wert von $\left(\frac{dA}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_2}$ wurde graphisch aus

Fig. (III) bestimmt. Für β_2 wurde so der Wert 0,11 gefunden. Die Unsicherheit im Werte β_2 hat wegen des kleinen gebrochenen Exponenten in (64) nur einen geringen Einfluss auf die Werte für $\Omega(\rho)$, besonders im Bereiche, wo ρ etwas kleiner ist als ρ_2 . Der Verlauf der Funktion (64) wurde sodann mittels der Tabelle von v. D. HELD (l.c. S.40) berechnet und ist in den Figuren (XII und XIII) durch die Kurve Ω dargestellt.

Was nun die Konstruktion der Wellenfunktion anbelangt, so ist erstens aus der Figur ersichtlich, dass die B -Kurve sich für $\rho > \rho_1$ nicht sehr nahe an die C -Kurve anschmiegt, sondern durchaus niedriger verläuft. Qualitativ entspricht dies der Erwartung, weil die Besselfunktion einer Lösung der Gleichung (26) entspricht, wo für A Werte angenommen wurden (vgl. (25)), die schon bei $\rho = \rho_1$ ziemlich viel grösser sind wie die tatsächlichen A -Werte. Immerhin können wir noch mit ziemlich grosser Sicherheit eine glatte Funktionskurve konstruieren (vgl. die ausgezogene Kurve K in der Figur), welche für $\rho = \rho_1$ einen Wendepunkt besitzt, und welche die gesuchte Wellenfunktion approximiert. Die Unsicherheit der Funktionswerte in der Nähe von $\rho = 0$, fällt übrigens bei der späteren Berechnung der Matricelemente fast nicht ins Gewicht.

Aus der Figur sieht man, dass die C -Kurve und Ω -Kurve sich im Gebiete $\rho < \rho_2$ ziemlich gut aneinanderschmiegen, sodass der Konstruktion der Wellenfunktion hier scheinbar nichts im Wege steht. Man sieht jedoch, dass die Wellenfunktion in der Nähe von ρ_2 und für Werte $\rho > \rho_2$ beträchtliche Werte annimmt, und es erhebt sich die Frage, in wiefern die Ω -Funktion, die auf der Annahme eines streng linearen Verlaufes von $\frac{A}{\rho^2}$ gegründet war, in diesem Gebiete die Wellenfunktion mit Hinsicht

auf die späteren Anwendungen genügend approximiert. Dies war der Anlass dazu, die Berechnung in der Weise zu verfeinern, dass wir in diesem Gebiete die A -Funktion durch eine quadratische Funktion in ρ darstellen [vgl. (34)] und die Lösung der so entstehenden Diff. Gleichung mittels der Whittakerschen W -Funktion benutzen. Der Umstand, dass die $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve mit grosser Annäherung in dem erwähnten ρ -Bereiche eine gerade Linie darstellt, stützt die Berechtigung dieses Verfahrens.

Wir können jetzt die Formeln der § 6 benutzen. Es handelt sich in erster Stelle darum, die Werte von a , b und c in der Gleichung (33) zu finden. Aus Figur (III) wurde gefunden, dass die gerade Linie g , welche $\rho^2 v(\rho)$ für grosse ρ gut approximiert, durch:

$$\rho^2 v(\rho) = -3,80 \rho - 1,36,$$

dargestellt werden konnte. In unsrem Falle der 4_2 -Kurve konnten a , b und c also berechnet werden aus [vgl. (34) und (35)]:

$$a\rho^2 + b\rho + c = -\varepsilon_{4_2} \rho^2 + 3,8 \rho + 1,36 - 1.2.$$

Das gibt:

$$a = -0,64; \quad b = 3,80; \quad c = -0,64.$$

Für die Grössen γ , l' und a' [vgl. 38] finden wir so:

$$\gamma = 0,625; \quad l' = 0,445; \quad a' = 2,380.$$

Aus (40) und (36) entnehmen wir nun, dass der Anschluss zwischen der $C(\rho)$ -Funktion (63) und der Whittakerschen W -Funktion sich folgendermassen ergibt:

$$(65) \quad C(\rho) = \rho^{1/2} A \rho^{1/2} \cos \left[\int_{\rho_1}^{\rho} \frac{1}{\rho} \sqrt{A - \frac{\pi}{4}} d\rho \right] = \gamma^{1/2} w_n^{1/2} \cos \left[\int_{\eta_1}^{\eta} \sqrt{w_n} d\eta - \frac{\pi}{4} \right] \longleftrightarrow \\ \longleftrightarrow W(\rho) = \left(\frac{K}{a_0} \right)^{1/2} \cdot \alpha \cdot W_{a', l' + 1/2} \left(\frac{\rho}{\gamma} \right),$$

wo α durch (41) und $W\left(\frac{\rho}{\gamma}\right)$ durch (39) gegeben ist. Mit Hilfe der obigen Werte für γ , l' und a' wurden die Werte der in (65) definierten W_ρ -funktion berechnet.

In der Figur (XII) sind sie durch die Kurve (W) graphisch dargestellt.

Obgleich (39) eine asymptotische Reihe ist, ergab sie genügend genaue Werte etwa bis zum Werte $\rho = 1,6$ herab, wo die grösste

Wurzel der W -Funktion liegt. Die W -Kurve schliesst sich für $\rho < \rho_2$ viel besser an die C -Kurve an wie die Ω -Kurve. Im Gebiete $\rho > \rho_2$ verläuft sie bedeutend höher und gibt hier sicherlich eine bessere Darstellung der Wellenfunktion. So ist es schliesslich gelungen die Wellenfunktion, welche durch die K -Kurve dargestellt wird, für alle ρ -Werte mit genügender Genauigkeit zu konstruieren.

Die Wellenfunktion, die dem 4_1 -Zustande entspricht, ist der Hauptsache nach nach demselben Schema konstruiert. Die Lage der Nullpunkte der Funktion $y^*(3_1)$, bestimmt sich aus Fig. (III) zu:

$$\rho_1 = 0,005 ; \rho_2 = 4,64.$$

In den Figuren (XII) und (XIII) entsprechen wieder die gestrichelten B , C , Ω und W -Kurven den durch (62), (63), (64) und (65) dargestellten Funktionen. Die B - und C -Kurven schliessen schöner an einander an wie im Falle des 4_2 -Zustandes. Bei der Berechnung des in der W -Funktion auftretenden Faktors α , stössen wir aber auf eine Schwierigkeit. Es zeigte sich nämlich, dass γ , l' und a' folgende Werte annehmen:

$$\gamma = 0,535 ; l' + \frac{1}{2} = 1,04i ; a' = 2,035.$$

Der Umstand, dass $(l' + \frac{1}{2})$ imaginär ist, hat zur Folge, dass der Ausdruck für α (41), der sich ergeben hat unter Annahme l' reell, nicht ohne weiteres anwendbar ist, und es wären noch besondere Rechnungen zur Ermittlung dieser Grösse notwendig. Auf die Berechnung der Reihe (39) hat dies jedoch keinen Einfluss, da hier nur $(l' + \frac{1}{2})^2$ auftritt. Wir haben uns damit begnügt, den Wert von (α) so zu wählen, dass graphisch ein möglichst guter Anschluss zwischen der W - und C -Funktion hergestellt wurde.

Die Berechnung der Wellenfunktion, welche dem 3_3 -Zustande entspricht, konnte mittels des beim 4_1 - und 4_2 -Zustande gefolgten Schemas, nicht mit so grosser Genauigkeit durchgeführt werden wie in den zwei ersten Fällen. SUGIURA's ¹⁾ Methode würde hier natürlich bessere Resultate gegeben haben; sie ist aber mit viel mehr Rechenaufwand verbunden. Die Funktion $B(\rho)$ konnte kaum mit Vertrauen benutzt werden, weil der erste Umkehrpunkt so weit vom Kerne entfernt ist; auch die C -Funktion macht hier

¹⁾ l. c. S. 3.

auf weniger Genauigkeit Anspruch, weil die Wellenfunktion gar keinen Nullpunkt zwischen ρ_1 und ρ_2 besitzt.

$$\rho_1 = 0,365; \quad \rho_2 = 2,4.$$

Die Ω -Funktion wird voraussichtlich auch schlechtere Resultate geben, weil der Verlauf von $\frac{A}{\rho^2}$ im Gebiete ρ ungefähr gleich ρ_2 und $\rho > \rho_2$ noch weit von einem linearen Verlauf entfernt ist. Die W -Funktion wird schliesslich auch keinen so guten Anschluss an die C -Funktion gewähren, weil die $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve in der Umgebung vom zweiten Umkehrpunkt schon ziemlich viel von der geraden Linie g (vgl. Figur III) abweicht. Überdies führt auch beim 3_3 -Zustande die Berechnung von α auf Schwierigkeiten wegen des Umstandes, dass g die 3_3 -Parabel nicht schneidet. Es wird nämlich gefunden:

$$\gamma = 0,58; \quad l' = 1,71; \quad a' = 2,20.$$

Zwar ist l' hier reell; es nimmt aber der Faktor $(a' - l' - \frac{1}{2})$, der in (41) vorkommt, einen negativen Wert an, sodass auch hier eine nähere Untersuchung zur theoretischen Ermittlung von α erforderlich wäre. Wir haben uns damit begnügt, α so zu wählen, dass ein möglichst befriedigender Anschluss zwischen der C -Kurve und der W -Kurve erhalten wurde (vgl. Figur (XII)).

Im Gebiete kleiner ρ -Werte haben wir ganz und gar auf den Gebrauch der $B(\rho)$ -Funktion verzichtet und anstatt dessen die ursprüngliche Brillouin-Wentzelsche Formel (16) für benutzt $0 < \rho < \rho_1$. Wir erhalten sodann die folgende Funktion (vgl. (18)):

$$Br(\rho) = \frac{1}{2} \rho^{1/2} A^{-1/2} \exp \int_{\rho}^{\rho_1} \frac{1}{\rho} \sqrt{-A} d\rho.$$

Die Kurve (Br) in der Figur (XIII) stellt diese Funktion graphisch dar.

Da die Wellenfunktion im betreffenden Gebiet relativ kleine Werte annimmt, konnte sie dort mit genügender Genauigkeit graphisch konstruiert werden (vgl. die ausgezogene K -Kurve).

Die in diesem Kapitel konstruierte Wellenfunktionen genügen noch nicht der Schrödingerschen Normierungsbedingung. In den Berechnungen des folgenden Kapitels muss diesem Umstande noch Rechnung getragen werden.

KAPITEL IV. DIE ÜBERGANGSWAHRSCHEINLICHKEITEN.

§ 1. Formeln für die Heisenberg'schen Matrix-elemente.

Wenn φ_1 und φ_2 zwei nicht-normierte Wellenfunktionen sind, die zwei stationären Zuständen eines Teilchens in einem dreidimensionalen Kraftfelde entsprechen, so ergibt sich nach Schrödinger für die Matrix-komponenten einer Funktion f der Koordinaten und Impulse folgender Ausdruck:

$$(66) \quad f_{12} = \frac{1}{C_1 C_2} \int dV \varphi_1^* f \varphi_2.$$

$$(67) \quad C_1^2 = \int dV \varphi_1^* \varphi_1; \quad C_2^2 = \int dV \varphi_2^* \varphi_2.$$

dV ist dabei das Volumelement im drei-dimensionalen Raum während f derjenige Hermitesche Operator ist, welcher der Funktion f entspricht. Wenn q_1, q_2, q_3 die Kartesischen Koordinaten und p_1, p_2, p_3 die kanonisch-konjugierten Impulse darstellen, ist bekanntlich p_k als Operator $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$ aufzufassen. Es gilt:

$$(68) \quad \int dV \varphi_1^* \varphi_2 = 0,$$

wenn φ_1 und φ_2 zu verschiedenen Eigenwerten gehören; im Falle von Entartung lassen sich die Eigenfunktionen so wählen, dass die Gleichung (68) allgemein gilt. In diesem Fall wird die Matrix, welche zur Hamiltonschen Energiefunktion $H(p_1, p_2, p_3, q_1, q_2, q_3)$ gehört, infolge der Schrödingerschen Gleichung: $H\varphi_i = E_i \varphi_i$ [$E_i = i$ -ter Eigenwert], zu einer Diagonalmatrix [vgl. 66].

Bekanntlich gelten die Gleichungen: ¹⁾

$$(69) \quad (Hq_k - q_k H)_{12} = h\nu_{12} \cdot q_{k12} = \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \right)_{12}.$$

$$(70) \quad (Hp_k - p_k H)_{12} = h\nu_{12} \cdot p_{k12} = -\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \right)_{12},$$

wo ν_{12} die Bohrsche Frequenz:

$$\nu_{12} = \frac{1}{h} (E_1 - E_2)$$

¹⁾ M. BORN, und P. JORDAN. *Zs. f. Phys.* 34, 858, '26.

ist. H ist von der Form:

$$\frac{1}{2m} (p^2_1 + p^2_2 + p^2_3) + V(q_1, q_2, q_3),$$

und es folgt aus (69) und (70) sofort:

$$(71) \quad 2\pi i \nu_{12} q^k_{12} = \left(\frac{p^k}{m} \right)_{12} = \dot{q}^k_{12}.$$

$$(72) \quad 2\pi i \nu_{12} p^k_{12} = -m (2\pi \nu_{12})^2 q^k_{12} = - \left(\frac{\partial V}{\partial q^k} \right)_{12} = m \ddot{q}^k_{12}.$$

Von diesen Formeln werden wir später Gebrauch machen.

Im Falle eines Teilchens in einem Zentralfelde führt man Polarkoordinaten ein, und die Eigenfunktionen nehmen die Form:

$$\frac{R^l_n(r)}{r} P^l_m(\cos \theta) e^{im\chi}$$

an. Die Formeln (66) und (67) vereinfachen dann zu:

$$(73) \quad f_{12} = \frac{1}{C_{n_1 l_1 m_1} C_{n_2 l_2 m_2}} \int r^2 dr d\cos \theta d\chi \cdot \frac{R^{l_{n_1}}(r)}{r} P^{m_{l_1}}(\cos \theta) e^{-im_1 \chi_1} \times \\ \times f \left\{ \frac{R^{l_{n_2}}(r)}{r} P^{m_{l_2}}(\cos \theta) e^{im_2 \chi_2} \right\}.$$

$$(74) \quad C^2_{n_i l_i m_i} = 2\pi \int_0^\infty [R^{l_{n_i}}(r)]^2 dr \cdot \int_0^\pi [P^{m_{l_i}}(\cos \theta)]^2 d\cos \theta \\ = \frac{4\pi}{2l_i + 1} \cdot \frac{(l_i + m_i)!}{(l_i - m_i)!} \int_0^\infty [R^{l_{n_i}}(r)]^2 dr.$$

Zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten sollen die Matrixkomponenten der Kartesischen Koordinaten berechnet werden. Im Falle eines Zentralfeldes folgt aus den Eigenschaften der Kugelfunktionen in bekannter Weise, dass diese Komponenten nur von null verschieden sein können für Übergänge, wo l um eins springt und m entweder unverändert bleibt oder um eins springt. Bei einem gegebenen Sprunge: $n_1, l_1 \rightarrow n_2, l_2$ genügt es offenbar nur den Fall zu betrachten, wo m sowohl vor wie nach dem Sprunge den Wert null besitzt, denn mittels der Formeln von GOUDSMIT, KRONIG und HÖNL für die Intensitäten der Zeemankomponenten, die sich bekanntlich sofort durch Anwendung von (73) ableiten lassen, sind damit auch die Matrixkomponenten, die den anderen m -Werten entsprechen, zu erhalten.

Bezeichnen wir die Kartesische Koordinate parallel der Polarachse

speziell mit $\varepsilon_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}$, so finden wir für den Übergang: $m_1 = 0 \rightarrow m_2 = 0$, aus (73) und (74):

$$(75) \quad \varepsilon_{n_2 l_2 0}^{n_1 l_1 0} = \frac{2\pi}{C_{n_1 l_1 0} \times C_{n_2 l_2 0}} \int_0^\infty r R_{n_1}^{l_1}(r) R_{n_2}^{l_2}(r) dr \cdot \int_0^\pi \cos \theta P_{l_2}(\cos \theta) P_{l_1}(\cos \theta) d \cos \theta$$

$$(76) \quad C_{n_i l_i 0}^2 = \frac{4\pi}{2l_i + 1} \int_0^\infty \left[R_{n_i}^{l_i}(r) \right]^2 dr.$$

Das zweite Integral in (75) ist bekanntlich nur von null verschieden, wenn $l_1 - l_2 = \pm 1$ ist [Auswahlregel für die Azimuthale Quantenzahl]. Aus (71) und (72) entnehmen wir, dass die gesuchten Matrixkomponenten auch berechnet werden können, wenn wir für f in (73) nicht ε , sondern

$$\frac{1}{2\pi i \nu_{12} m} p_z = - \frac{\hbar}{4\pi^2 \nu_{12} m} \frac{\partial}{\partial z} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{4\pi^2 \nu_{12}^2 m} \frac{\partial V}{\partial z}$$

einsetzen. Als Operator in Polarkoordinaten entspricht $\frac{\partial V}{\partial z}$ einer Multiplikation mit einer Funktion der Koordinaten, welche, da V nur von r abhängt, durch:

$$\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{dV}{dr} \cdot \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta \frac{dV}{dr}$$

dargestellt wird. Der Operator $\frac{\partial}{\partial z}$, auf Polarkoordinaten transformiert, nimmt folgende Form an:

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \chi}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \chi},$$

was, wegen:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2; \cos \theta = z/r; \operatorname{tg} \chi = \frac{y}{x},$$

sich reduziert auf:

$$(78) \quad \frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}.$$

Die Ausdrücke, die man so für die Matrix-komponenten von z bekommt, sind natürlich wegen des Zurechtbestehens der Schrödinger-Gleichung, identisch mit (75). Wir werden sie aber später (vgl. § 3) als Kontrolle für unsere numerischen Berechnungen heranziehen.

§ 2. Der Zusammenhang zwischen der Stärke der Spektrallinien und den Matrixkomponenten der Raumkoordinaten.

In der ursprünglichen Matrixtheorie von Heisenberg wurden die Matrixkomponenten q_{12} der Kartesischen Koordinaten eingeführt auf Grund der phenomenologischen Definition der den ausgesandten Spektrallinien entsprechenden charakteristischen Amplituden. Die einem Übergang $1 \rightarrow 2$ zugeordneten charakteristischen Amplituden waren die den drei Raumrichtungen entsprechenden Amplituden C_1, C_2, C_3 eines harmonisch schwingenden Dipols, dessen Frequenz und Schwingungsform mit der Frequenz ν_{12} und dem Polarisationszustande der ausgesandten Spektrallinie übereinstimmen und dessen pro Zeiteinheit klassisch ausgestrahlten Energie der im Mittel vom Atom in Zustand 1 ausgesandten Strahlungsenergie der Frequenz ν_{12} gleich ist. Handelt es sich um ein einzelnes Elektron in einem drei-dimensionalen Kraftfelde, so hängen die Matrixkomponenten $q^1_{12}, q^2_{12}, q^3_{12}$ in folgender Weise mit den Vektorkomponenten des erwähnten virtuellen Dipols zusammen:

$$C_k \cos(2\pi\nu_{12}t - \delta_k) = e(q^k_{12} e^{2\pi i\nu_{12}t} + q^k_{21} e^{-2\pi i\nu_{12}t}); (k=1, 2, 3).$$

Die Ausstrahlung pro Zeiteinheit wird daher:

$$(79) \quad \frac{e^2}{3c^3} (2\pi\nu_{12})^4 \cdot 4 \cdot \sum_k |q^k_{12}|^2 = A_{12} h \nu_{12},$$

wo A_{12} den Einsteinschen Koeffizient der spontanen Emission darstellt (vgl. Kap. I, § 2). Nehmen wir an dass $1 \rightarrow 2$ sich auf einen Übergang zwischen nicht-entarteten Zuständen bezieht, so gilt nach der Einsteinschen Theorie des Planckschen Strahlungsgesetzes:

$$(80) \quad A_{12} = B_{21} \frac{8\pi h \nu_{12}^3}{c^3},$$

wo B_{21} bekanntlich so definiert ist, dass

$$(81) \quad B_{21} \cdot h \nu_{12} \cdot \rho(\nu_{12}),$$

die von einem Atom im Zustand 2 im Mittel pro Zeiteinheit absorbierte Energie darstellt, wenn $\rho(\nu) d\nu$ die Energiedichte im Frequenzintervall $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ der als unpolarisiert und isotrop verteilt gedachten elektromagnetischen Strahlung im Raume an der Stelle des Atoms ist. Von DIRAC wurden, unter Heranziehung

der Quantelung der Hohlraumstrahlung, die Formeln (79) und (80) aus quantenmechanischen Prinzipien abgeleitet; beiläufig sei erwähnt, dass (79) nur gilt, wenn die Abmessungen des Atoms klein sind verglichen mit der Wellenlänge des Lichtes.

Die von einem isotrop mit Frequenz ν schwingenden Elektron klassisch pro Zeiteinheit absorbierte Energie beträgt nach PLANCK:

$$(82) \quad \frac{\pi e^2}{m} \rho(\nu).$$

Wir definieren jetzt die Stärke f einer Spektrallinie durch die Formel:

$$(83) \quad B_{21} h\nu_{12} = f \frac{\pi e^2}{m} \rho(\nu).$$

Die Grösse f bezeichnet also das Verhältnis zwischen der Absorptionsfähigkeit gegenüber Licht der Frequenz ν_{12} eines Atoms im Zustande 2 und eines isotropen harmonischen Elektrons mit der Frequenz ν_{12} nach der klassischen Elektronentheorie.

Vergleich von (79), (80) und (83) ergibt:

$$(84) \quad f_{21} = \frac{8\pi^2 m \nu_{12}}{3h} \sum_k |q_{12}^k|^2,$$

und

$$(85) \quad A_{12} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu_{12}^2}{mc^3} f_{21} = 3\gamma(\nu_{12}) \cdot f_{21},$$

wo

$$\gamma(\nu_{12}) = \frac{8\pi^2 e^2 \nu_{12}^2}{3mc^3}$$

das reziproke der klassischen Abklingungszeit eines elastisch gebundenen Elektrons ist.

Das in der Einleitung erwähnte Gesetz von THOMAS—KUHN lässt sich mit Hilfe von (84) leicht aus den BORN—JORDANSCHEN Vertauschungsrelationen:

$$(86) \quad p^k q^l - q^l p^k = \frac{h}{2\pi i} \delta^{kl},$$

ableiten. Unter Benützung von (71) gibt Gleichsetzung der Diagonalelemente auf beiden Seiten von (86):

$$-2 \cdot 2\pi i m \sum_j \nu_{ji} |q_{ji}^k|^2 = \frac{h}{2\pi i}.$$

Summieren wir noch über k ($k = 1, 2, 3$), so gibt Vergleich mit (84) sofort:

$$\sum_j f_{ji} = 1,$$

das heisst: die Summe der Absorptionsstärken aller Spektrallinien, die Übergängen von einem Zustande i aus entsprechen, wobei eine eventuelle kontinuierliche Absorption auch mitberücksichtigt werden soll, ist gleich 1. Dabei ist zu beachten, dass Übergängen, die einer Emission entsprechen ($\nu_{ji} < 0$) einen negativen f -Wert beizulegen ist, der Einsteinschen negativen Absorption oder induzierten Emission entsprechend.

Für spätere Zwecke wollen wir noch angeben, was aus (84) wird, wenn die Matrixkomponenten in dem Radius der ersten Bohrschen Wasserstoffbahn $\left[a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \right]$ als Einheit ausgedrückt werden und gleichzeitig die Rydberg-Frequenz: $R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}$ als Einheit der Frequenz eingeführt wird.

Man findet leicht:

$$(87) \quad f_{21} = \frac{1}{3} \frac{\nu_{12}}{R} \sum_k \left(\frac{q_{12}^k}{a_0} \right)^2.$$

Im Falle, wo die stationären Zustände entartet sind, so wie es bei Anwendungen auf Zentralsysteme stets der Fall ist, ist die totale Stärke einer ins Auge gefassten Absorptionslinie und die effektive Einsteinsche Übergangs-Wahrscheinlichkeit leicht zu finden, indem man sich die Entartung durch ein schwaches äusseres Feld ausgehoben denkt, sodass sowohl der Anfangs- wie der Endzustand in Zustände mit gleichen statistischen Gewichten aufgespalten sind. Es mögen sich die beiden Zustände in g_1 b.z.w. g_2 Zustände spalten. Für die totale Stärke des Absorptionsübergangs $2 \rightarrow 1$ gilt da:

$$(88) \quad g_2 f_{21} = \sum_i f_{21}^i,$$

wo die Summation über alle möglichen Übergänge von einem niedrigeren nach einem höheren Zustande zu erstrecken ist. Entsprechend gilt:

$$(89) \quad g_1 A_{12} = \sum_i A_{12}^i,$$

wo wiederum über alle Übergänge, die nach Aufhebung der Entartung möglich geworden sind, summiert werden soll.

Wegen der Invarianz des statistischen Gewichtes und des Satzes der spektroskopischen Stabilität sind die durch (88) und (89) definierten Grössen f_{21} und A_{12} tatsächlich unabhängig von der Weise, in der die Entartung aufgehoben ist.

Mittels der Formel (75) lässt sich der f - und A -Wert berechnen, der zum Übergang: $m_1 = 0 \rightarrow m_2 = 0$ gehört. Um mit Hilfe von (88) und (89) die totale Stärke und den Einsteinkoeffizient für eine Gesamtlinie $n_1 l_1 \rightarrow n_2 l_2$ zu finden, benutzen wir noch die Goudsmit-Kronig'schen Formeln für die Intensitätsverteilung der Komponenten des Zeemaneffektes. Für den Übergang $l \rightarrow l-1$ gilt:

$$(90) \quad l^2 \frac{f_{m_1 m_2}}{f_{00}} = \begin{cases} \frac{1}{2} (l + m_1) (l + m_2) ; [m_2 = m_1 - 1]. \\ (l + m_1) (l - m_2) ; [m_2 = m_1]. \\ \frac{1}{2} (l - m_1) (l - m_2) ; [m_2 = m_1 + 1]. \end{cases}$$

Um den Ausdruck: $\sum_i f_i$ in (88) auf diesen Fall anzuwenden, soll nun über alle möglichen Kombinationen i von m_1 und m_2 summiert werden. Für diese ergibt sich leicht aus (90):

$$(91) \quad \sum_i f_i = f_{00} \frac{(2l+1)(2l-1)}{l}.$$

Analog gilt:

$$(92) \quad \sum_i A_i = A_{00} \frac{(2l+1)(2l-1)}{l}.$$

Diese Formel gilt natürlich unabhängig davon, ob l dem höheren oder dem niedrigeren Energiezustand entspricht. Im Zustande l ist das statistische Gewicht gleich $2l+1$, im Zustande $l-1$ gleich $2l-1$.

§ 3. Die numerische Ermittlung der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Für den Übergang $4_2 \rightarrow 4_1$ haben wir in (75) und (76) $l_1 = 1$, $l_2 = 0$ zu setzen. Das zweite Integral in (75) wird, wenn wir noch $\cos \theta = u$ setzen:

$$(93) \quad \int_{-1}^{+1} u P_0(u) P_1(u) du = \int_{-1}^{+1} u^2 du = \frac{2}{3}.$$

Die Integration über r wird naturgemäss durch eine Integration über: $\rho = \frac{r}{a_0}$ ersetzt. Mit Hilfe der graphischen Darstellungen für $R^1_4(\rho)$ und $R^0_4(\rho)$ [in Tabelle 6, S. 43. b. z. w. R_{41} und R_{42} genannt] haben wir folgende Werte für diese Integrale gefunden,

indem die Integranden für eine Anzahl ρ -Werte numerisch berechnet und die Areale der so erhaltenen Kurven planimetrisch bestimmt wurden:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\infty \rho R_{4,1}^1(\rho) R_{4,1}^0(\rho) d\rho = -17,93 \\
 (94) \quad & \int_0^\infty [R_{4,1}^1(\rho)]^2 d\rho = 5,86 \\
 & \int_0^\infty [R_{4,1}^0(\rho)]^2 d\rho = 3,84
 \end{aligned}$$

Benutzen wir nun die Werte von (93) und (94), so wird aus (75) und (76) erhalten:

$$(95) \quad \left| z_{400}^{410} \right| = 2,19 a_0.$$

In derselben Weise berechnen wir die z -Matrixkomponente z_{320}^{410} . In (75) und (76) ist in diesem Fall: $l_1 = 1$; $l_2 = 2$. Das zweite Integral in (75) ergibt:

$$(96) \quad \int_{-1}^{+1} u P_1(u) P_2(u) du = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} u \cdot u (1 - 3u^2) du = -\frac{4}{15}.$$

Analog (94) gilt ebenso:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\infty \rho R_{4,1}^1(\rho) R_{3,2}^2(\rho) d\rho = 12,52. \\
 & \int_0^\infty [R_{4,1}^1(\rho)]^2 d\rho = 5,86. \\
 & \int_0^\infty [R_{3,2}^2(\rho)]^2 d\rho = 4,30.
 \end{aligned}$$

Wir finden also:

$$(97) \quad \left| z_{320}^{410} \right| = 1,29 a_0.$$

Es wird aus dem Verlauf der $R_{4,1}^0$, $R_{4,1}^1$ und $R_{3,2}^2$ -Kurven in Fig. (XII) leicht gefolgert, dass die Teile in der Nähe des Kernes den Wert der z -Matrixkomponenten in dieser Weise berechnet, fast nicht beeinflussen, sodass eine genaue Kenntnis der Wellenfunktion für kleine ρ -Werte nicht notwendig ist.

Als Kontrolle für unsere Berechnungen werden wir nun die z -Matrixkomponenten mittels der Ausdrücke (77) und (78) noch in anderer Weise bestimmen. Ersetzen wir zuerst z durch:

$\frac{1}{4\pi^2 v_{12}^2 m} \frac{\partial V}{\partial z}$, sodass die neue Berechnung der z -Matrixkomponenten darauf hinausgeht, dass für f in (73): $f = \frac{1}{4\pi^2 v_{12}^2 m} \cos \theta \frac{dV}{dr}$ gesetzt werden muss. Es zeigt sich, dass die Integration des Winkelbestandteiles in (73) denselben Wert ergibt wie bei der vorigen Berechnung nach (75) [vgl. (93) und (96)]. Die Integration über r wird ebenfalls durch eine Integration über ρ ersetzt. Vergleichen wir nun die nach dieser und nach der vorigen Methode erhaltenen Ausdrücke für den ρ -Bestandteil in (73), so muss die Gleichheit:

$$(98) \quad \int_0^\infty \left(-\frac{2\varphi}{\rho^3} + \frac{\varphi'}{\rho^2} \right) R_1 R_2 d\rho = \frac{1}{2} \left(\frac{v_{12}}{R} \right)^2 \int_0^\infty \rho R_1 R_2 d\rho$$

bestehen, wenn:

$$\varphi(\rho) \equiv \rho^2 v(\rho)$$

ist. Nach der graphischen Methode können nun die Integrale in dem rechten Gliede von (98) in bekannter Weise bestimmt werden, wo die $\varphi(\rho)$ -Werte der Figur (III) entnommen sind. Stellt sich heraus, dass die zwei Glieder von (98) wirklich übereinstimmende Werte besitzen, so dürfen wir schliessen, dass die von uns konstruierten Wellenfunktionen dem geforderten Zusammenhang im Falle der betrachteten Spektrallinien genügen.

Es zeigte sich jedoch, dass die numerische Bestimmung des linken Gliedes in (98) Schwierigkeiten aufliert. Für kleine ρ -Werte ist nämlich der Unterschied von $\frac{\varphi'}{\rho^2}$ und $\frac{2\varphi}{\rho^3}$ klein verglichen mit den Werten dieser zwei Grössen selbst, sodass diese Kontrolle eine genaue Kenntnis des Verlaufs der R -Funktion in der Nähe des Kernes fordert. Die Näherung mittels der Besselfunktion und der grobe Anschluss mit der Kos.-Funktion sind aber für diesen Zweck nicht ausreichend. Wir haben uns bemüht eine genauere Kenntnis der R -Funktion in diesem Gebiete zu erlangen. Wir ersetzten den Ausdruck: $\rho^2 v(\rho) = -40\rho$, der der Näherung mit der Besselfunktion entspricht, durch (13), worin die Abschirmungskonstante: $C = 102,5$ ist, und fügten dann noch ein Korrektionsglied in ρ^2 dazu, damit ein möglichst guter Anschluss an die $\rho^2 v(\rho)$ -Kurve in Fig. (III) erhalten wurde.

Wenn wir den so erhaltenen Ausdruck für $\rho^2 v(\rho)$ in (33) substituieren, können wir die Diff. Gleichung in R mittels einer konvergenten Reihenentwicklung exakt lösen. Eine genaue Wertbestimmung der in dieser Weise erhaltenen alternierenden Reihe forderte langwierige Berechnungen, sodass wir diese Kontrollmethode nicht weiter durchgeführt haben.

Die Kontrolle gelingt jedoch besser, wenn wir auf Grund von (78) in (73) für f :

$$(99) \quad -\frac{\hbar}{4\pi^2 \nu_{12} m} \left[\cos \theta \frac{r}{\partial r} + \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right]$$

einsetzen. Im Fall des $4_2 \rightarrow 4_1$ Übergangs braucht man nur das erste Glied des Ausdruckes (99) zu betrachten, weil das zweite Glied des Operators in (73) eingesetzt keinen Beitrag liefert, wegen $l_2 = 0$. Die Integration des Winkelbestandteiles führt daher zu demselben Ergebnis wie bei der Berechnung der Matrixkomponenten mittels (75). Der Vergleich der radialen Bestandteile liefert die Gleichheit:

$$(100) \quad -\int_0^\infty \rho R_{4^1}(\rho) \frac{d}{d\rho} \left(\frac{R_{4^0}(\rho)}{\rho} \right) d\rho = \frac{\nu_{4_2-4_1}}{2R} \int_0^\infty \rho R_{4^1}(\rho) R_{4^0}(\rho) d\rho.$$

Der Wert des Integrales im rechten Gliede ist in (94) gegeben, während die Tabelle (1): $\frac{\nu_{4_2-4_1}}{2R} = 0,116$ ergibt. Zur numerischen Bestimmung des linken Gliedes schreiben wir:

$$(101) \quad -\int_0^\infty \rho R_{4^1}(\rho) \frac{d}{d\rho} \left(\frac{R_{4^0}(\rho)}{\rho} \right) d\rho = \int_0^\infty \frac{1}{\rho} R_{4^1}(\rho) R_{4^0}(\rho) d\rho + \int_0^\infty R_{4^1}(\rho) \frac{dR_{4^0}(\rho)}{d\rho} d\rho,$$

und berechnen die Integrale in gewöhnlicher Weise mit dem Planimeter. In dem zweiten Integrale muss das Diff. Quotient $\frac{dR_{4^0}(\rho)}{d\rho}$ für verschiedene Werte graphisch bestimmt werden, wobei wir jedesmal für kleine ρ -Intervalle den Mittelwertsatz:

$$\frac{R_{4^0}(\rho + h) - R_{4^0}(\rho)}{h} = \left(\frac{dR_{4^0}(\rho')}{d\rho} \right)_{\rho' = \rho + \theta h}; \quad 0 < \theta < 1$$

benutzen und $\theta = 1/2$ setzen.

Die graphische Bestimmung des linken Gliedes in (100) gelingt

jedoch einfacher, wenn wir dafür schreiben: $-\int_0^\infty \rho R_4^1(\rho) d \frac{R_4^0(\rho)}{\rho}$.

Wir zeichnen also eine Kurve, welche durch die Parameterdarstellung:

$$x = \frac{R_4^0(\rho)}{\rho}; y = \rho R_4^1(\rho)$$

in einem x - y -Diagram gegeben ist. Das gesuchte Integral $\int y dx$ lässt sich jetzt sofort mit dem Planimeter bestimmen. Es wird für das linke Glied in (100) der Wert $-2,03$ gefunden, während das rechte Glied den Wert: $0,116 \times -17,93 = -2,08$ besitzt.

Für die z -Matrixkomponente ergibt die Kontrollrechnung:

$$(102) \quad \left| z \begin{smallmatrix} 410 \\ 400 \end{smallmatrix} \right| = 2,14 a_0,$$

in guter Übereinstimmung mit (95).

In analoger Weise ist im Fall des $(4_2 \rightarrow 3_3)$ -Überganges die Kontrollrechnung durchgeführt. Das Endergebnis war:

$$(103) \quad \left| z \begin{smallmatrix} 410 \\ 320 \end{smallmatrix} \right| = 1,34 a_0,$$

gleichfalls in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem Werte (97).

Für die weiteren Berechnungen benutzen wir die Mittelwerte:

$$(104) \quad z \begin{smallmatrix} 410 \\ 400 \end{smallmatrix} = 2,17 a_0 \quad \text{und:} \quad z \begin{smallmatrix} 410 \\ 320 \end{smallmatrix} = 1,31 a_0$$

Die Bestimmung der totalen Stärke und der effektiven Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeit mittels der Werte (104) stützt sich auf die Formeln in § 2 dieses Kapitels.

Im Fall des $4_2 \rightarrow 4_1$ Überganges gilt für f_{00} , indem wir in (87): $\frac{\nu_{12}}{R} = 0,232$ [vgl. Tabelle 1. S. 20] und $q_{k_{11}} = 2,17^5 a_0$ einsetzen: $f_{00} = 0,36$. Für die Gesamtstärke wird mittels (88) und (91) gefunden: $\sum_i f_{21}^i = 3 \cdot f_{00} = 1,08$, und:

$$f_{4_1 \rightarrow 4_2} = \frac{S_{41}}{1} \sum_i f_{21}^i = 1,08.$$

Für die Bestimmung von A_{00} aus (85) und (104), brauchen wir den Wert der klassischen Abklingungszeit $\gamma_{4_2 \rightarrow 4_1}$. Aus den folgenden Daten:

$e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ ($m_{1/2}$, $cm^{3/2}, sec^{-1}$); $m = 0,9 \cdot 10^{-27}$; $c = 3 \cdot 10^{10}$ (cm, sec^{-1}) wird der Wert: $\gamma_{4_2 \rightarrow 4_1} = 1,425 \cdot 10^8$ erhalten, sodass:

$$A_{00} = 3 \cdot 1,425 \cdot 10^8 \cdot \frac{1}{3} \cdot 1,08 = 1,55 \cdot 10^8.$$

Aus (92) und (89) folgt zuletzt:

$$A_{4_2 \rightarrow 4_1} = \frac{1}{g_{4_1}} \sum_i A^i_{i_{12}} = 1,55 \cdot 10^8.$$

In derselben Weise wird das Rechnungsverfahren für den $4_2 \rightarrow 3_3$ Übergang durchgeführt. Da hier: $\frac{\nu_{12}}{R} = 0,106$ [vgl. Tabelle 1.] und $\gamma_{4_1 \rightarrow 3_3} = 2,98 \cdot 10^7$ ist, erhalten wir: $f_{00} = 0,06$; $\sum_i f^i_{21} = \frac{1}{2} f_{00} = 0,45$, und für die Gesamtstärke:

$$\sum f_{3_3 \rightarrow 4_1} = \frac{1}{g_{3_3}} \sum_i f^i_{21} = 0,09.$$

Ebenso: $A_{00} = 0,54 \cdot 10^7$, und für die effektive Übergangswahrscheinlichkeit:

$$A_{4_1 \rightarrow 3_3} = 1,3 \cdot 10^7.$$

Der gefundene Wert: $f_{4_2 \rightarrow 4_1} = 1,08$ stimmt, der Grössenordnung nach, mit der Erwartung, nach Analogie mit den Alkalispektren und auf Grund des Summensatzes von THOMAS-KUHN. MIN-KOWSKY¹⁾ hat bekanntlich aus Messungen des *Na*-Spektrums auf einen f -Wert für die *Na D*-Linie geschlossen, welcher sehr nahe an eins liegt, und SUGIURA²⁾ konnte dieses Resultat theoretisch bestätigen. Er findet: $f_{3_1 \rightarrow 3_2} = 0,973$. Dass wir einen etwas grösseren Wert als eins bekommen, trotzdem der Summensatz $\sum f = 1$ verlangt, rührt natürlich von den negativen f -Werten für die Übergänge $4_1 \rightarrow 3_2$ und $4_1 \rightarrow 2_2$ her, obgleich diese Übergänge wegen des Pauli-prinzips in einem Atom mit völlig besetzter *K*- und *L*-Schale nicht vorkommen können³⁾.

Der besonders niedrige f -Wert für den $(4_2 \rightarrow 3_3)$ -Übergang rührt teilweise davon her, dass das Gebiet, wo das 3_3 -Elektron sich bewegt, schon ziemlich nahe am Kerne liegt verglichen mit dem 4_2 -Elektron (vgl. Fig. XII), ist aber hauptsächlich in dem Umstande begründet, dass die Frequenz des $4_2 - 3_3$ Überganges bedeutend kleiner ist als im Falle des $4_2 - 4_1$ Überganges.

Bei den bisherigen Rechnungen wurden die Multiplettaufspaltungen der Linien vernachlässigt. Diese Aufspaltung rührt bekanntlich davon her, dass die Energieniveaus unseres Zentral-

¹⁾ R. MINKOWSKY, *Zs. f. Phys.* **34**. 839. '26.

²⁾ l. c. S. 3.

³⁾ Vgl. R. d. L. KRONIG und H. A. KRAMERS, l. c. S. 7.

systems für die $l \neq 0$ ist, sich infolge des Einflusses des Elektronenspins je in zwei Niveaus aufspalten. Diese Niveaus sind jeweils gekennzeichnet durch die zwei Werte der Quantenzahl des totalen Impulses:

$$j = l \pm 1/2.$$

Für $l = 0$ tritt keine Aufspaltung auf und es gilt: $j = 1/2$. Da die Aufspaltungen klein sind verglichen mit den Übergangsfrequenzen, können wir mittels der bekannten Regeln für die Intensitätsverhältnisse in Multipletts ¹⁾ [oder, da wir es hier mit einem Dublettspektrum zu tun haben, aus den Summenregeln von ORNSTEIN und BURGER ²⁾] sofort die f - und A -Werte für die einzelnen Multiplett-komponenten angeben. Es gilt:

TABELLE (7).

Übergang	λ (in \AA . E.)	f	A
$(4_2, 7/2) \rightarrow (4_1, 1/2)$.	3968,63	$\frac{1}{3} \cdot f_{4_1 \rightarrow 4_2} = 0,36$	1. $A_{4_1 \rightarrow 4_2} = 1,55 \cdot 10^8$
$(4_2, 3/2) \rightarrow (4_1, 1/2)$.	3933,83	$\frac{2}{3} \cdot f_{4_1 \rightarrow 4_2} = 0,72$	1. $A_{4_1 \rightarrow 4_2} = 1,55 \cdot 10^8$
$(4_2, 3/2) \rightarrow (3_3, 5/2)$.	8542,47	1. $f_{3_3 \rightarrow 4_2} = 0,09$	$\frac{9}{16} \cdot A_{4_2 \rightarrow 3_3} = 1,17 \cdot 10^7$
$(4_2, 3/2) \rightarrow (3_3, 3/2)$.	8498,35	$\frac{1}{6} \cdot f_{3_3 \rightarrow 4_2} = 0,015$	$\frac{1}{16} \cdot A_{4_2 \rightarrow 3_3} = 0,13 \cdot 10^7$
$(4_2, 1/2) \rightarrow (3_3, 3/2)$.	8662,5	$\frac{5}{6} \cdot f_{3_3 \rightarrow 4_2} = 0,075$	1. $A_{4_2 \rightarrow 3_3} = 1,3 \cdot 10^7$

Es erübrigt sich noch ein Wort über den vermutlichen Fehler in unseren Endresultaten zu sagen. Die gefolgte Methode stellt uns nicht ohne weiteres im Stande eine einigermaßen genaue Fehlerabschätzung zu machen. Sie ist aber von der Art, dass die Abweichungen in den Resultaten der zwei Rechnungsmethoden der Matrixelemente wohl ein Mass für die Unsicherheit geben. Bei der starken $(4_2 \rightarrow 4_1)$ -Linie weichen diese Resultate ungefähr $2\frac{1}{2}\%$ von einander ab, und 5% wäre hier also ein Mass für die Unsicherheit im Werte: $f_{4_1 \rightarrow 4_2} = 1,08$. Bei der schwachen

¹⁾ R. DE L. KRONIG. *Zs. f. Phys.* **31**. 885. '25. H. HÖNL. *Zs. f. Phys.* **31**. 340. '25.

²⁾ L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER. *Zs. f. Phys.* **29**. 241. '24.

³⁾ Vgl. PASCHEN—GÖTZE. *Seriengesetze der Linienspektren*. S. 82.

$4_2 \rightarrow 3_3$ Linie weichen die zwei Werte für das s -Matrixelement ungefähr 4 % von einander ab, was wohl mit der relativ grossen Unsicherheit in der Konstruktion der Wellenfunktion für den 3_3 -Zustand zusammenhängt. Für den bezüglichen f -Wert: $f_{3_3 \rightarrow 4_2} = 0,09$ möchten wir also einen Fehler von etwa 8 % als möglich ansehen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

KAPITEL I. *Problemstellung und Übersicht der Methoden und Resultate.*

§ 1.	Allgemeines zur Berechnung von Intensitäten von Spektrallinien	1
§ 2.	Die graphische Methode zur Bestimmung des zentralen Kraftfeldes im Atom.....	2
§ 3.	Die Bestimmung der Stärke von Spektrallinien mittels der Quantenmechanik.....	4
§ 4.	Die Milne'sche Theorie der Sonnenchromosphäre	7
§ 5.	Übersicht über den Inhalt der folgenden Kapitel	11

KAPITEL II. *Die Potentialfunktion.*

§ 1.	Die Eigenfunktionen und Eigenwerte in dem Zentralfelde eines Atoms.....	15
§ 2.	Die halbzahlige Quantisierungsregel.....	18
§ 3.	Das Ca^+ -Atom	19
§ 4.	Die graphische Methode zur Bestimmung des Potentialfeldes..	21
§ 5.	Die Näherungsmethode von Fermi zur Bestimmung des Potentialfeldes.....	23
§ 6.	Die Korrektur der Fermi-Kurve mittels der halbzahligen Quantisierungsregel des radialen Impulses.....	28
§ 7.	Die Ladungsverteilung im Ca -Atom.....	30

KAPITEL III. *Die Wellenfunktion.*

§ 1.	Die angenäherte Lösung der Wellengleichung	33
§ 2.	Der Anschluss der Annäherungsfunktionen	35
§ 3.	Die halbzahlige Quantisierung des radialen Phasenintegrals..	38
§ 4.	Das Kramerssche Anschlussverfahren	38
§ 5.	Ein neues Anschlussverfahren bei dem 2. Umkehrpunkte....	43
§ 6.	Die Anwendung der Sattelpunktmethode zur Berechnung von α in Formel (41).....	46
§ 7.	Die Konstruktion der Wellenfunktionen.....	54

KAPITEL IV. *Die Übergangswahrscheinlichkeiten.*

§ 1.	Formeln für die Heisenberg'schen Matrix-elemente	62
§ 2.	Der Zusammenhang zwischen der Stärke der Spektrallinien und den Matrix komponenten der Raumkoordinaten	65
§ 3.	Die numerische Ermittlung der Übergangswahrscheinlichkeiten	68

STELLINGEN.

I.

In Ann. d. Phys. 80,455, '26 is de formule (30), die SCHRÖDINGER in het geval van een ontaard probleem voor de gestoorde eigenfunctie in eerste benadering aangeeft, niet juist.

2.

In Ann. d. Phys. 80,478, '26 behandelt SCHRÖDINGER het Stark-effect met behulp van een storingsrekening in poolcoördinaten. De normeringsfactor (71), die met de η -variable correspondeert, moet vervangen worden door een normeringsfactor, die met r correspondeert.

3.

In het geval van ontaarde systemen, waarbij door storingsinvloeden de ontaarding geheel of gedeeltelijk wordt opgeheven, moet de intensiteit in eerste benadering der componenten, waarin de spectraallijnen onder invloed der storing gesplitst worden, uit dezelfde vergelijking bepaald worden als waaruit de energie in tweede benadering wordt afgeleid.

4.

Beschouwen we een centraal probleem, waarvoor geldig zijn de beperkingsregels van k en j (k kan slechts met ± 1 , j met 0 en ± 1 springen), dan blijven deze beperkingsregels in het geval van een storing van een inwendig magnetisch veld en na het aanbrengen van de relativiteitscorrectie, ook in nulde en eerste benadering geldig, terwijl dit niet het geval is, wanneer een uitwendig magnetisch veld wordt aangebracht (vgl. W. HEISENBERG en P. JORDAN; Zs. f. Phys. 39.499. '26).

5.

De seculaire determinantvergelijking (4,1), die K. DARWIN (Proc. Roy. Soc. (A). 115,1, '27) bij de afleiding van het anormale

Zeemaneffect volgens de Schrödingermethode gebruikt, is dezelfde als die, welke door W. HEISENBERG en P. JORDAN (Zs. f. Phys. 39,499, '26) volgens de matrixmethode is afgeleid. De asymmetrische vorm van de seculaire determinant van DARWIN, die eenvoudiger is dan de symmetrische determinant van HEISENBERG-JORDAN houdt verband met het feit, dat DARWIN niet-genormeerde eigenfunctie's gebruikt.

6.

De afleiding, die G. WENTZEL (Zs. f. Phys. 37,518, '26) met behulp van zijn approximatiemethode van de Sommerfeldsche phazenintegralen geeft, is onjuist. De correctie, die A. Sommerfeld (Atombau und Spektrallinien, Band II, Kap. I, § 12) aanbrengt, geeft geen wezenlijke verbetering.

7.

De manier waarop K. F. NIESSEN (Ann. d. Phys. 85, 497, '28) de zadelpuntmethode heeft toegepast om aan te toonen, dat de afleiding, die G. WENTZEL (zie stelling 6) met zijn approximatiemethode van de Sommerfeldsche phazenintegralen geeft, onjuist is, treft geen doel.

8.

De bewering van TH. REYE in zijn „Die Geometrie der Lage” (1e deel blz. 24 en inleidend voorbericht blz. VII), dat „das Dualitätsprinzip in der Geometrie des Masses nicht überall zur Geltung gebracht werden kann”, is onjuist.

9.

De hypothesen, die E. BACK en S. GOUDSMIT (Zs. f. Phys. 47, 174, '28) ter verklaring van de hyperfijnstructuur van de spectraallijn (4722\AA°) van Bi aanvoeren, zijn in strijd met de door hen verrichte intensiteitsmetingen van die spectraallijn.

