

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 3.

UEBER DIE INTENSITÄTEN DER
IM ELEKTRISCHEN FELD ERSCHEI-
NENDEN KOMBINATIONSLINIEN

VON

W. PAULI JR.



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

§ 1. Bekanntlich kann die Auswahlregel, dass die Quantenzahl k , welche die Serienstruktur der optischen Spektren charakterisiert, (abgesehen von Übergängen, wo mehrere Elektronen gleichzeitig ihre Quantenzahlen k ändern) nur um ± 1 springen kann, durch äußere, auf das emittierende Atom wirkende Kraftfelder durchbrochen werden, wobei die sogenannten Kombinationslinien erscheinen. Dies trifft insbesondere auch zu, wenn das Atom unter dem Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes steht, welcher Fall im Folgenden allein betrachtet werden soll. Wir werden dabei vor allem unser Augenmerk auf die relativen Intensitäten der verschiedenen, durch die Quantenzahl j charakterisierten Komplexstrukturkomponenten solcher Kombinationslinien richten sowie auf ihre Polarisation.¹ Die letztere ist bedingt durch die bei Vorhandensein des äußeren Feldes eintretende Aufspaltung jedes ursprünglichen Spektralterms in mehrere Terme, denen verschiedene Werte der die Orientierung des ganzen

¹ Eine allgemeine Diskussion der Gesichtspunkte, die der quantentheoretischen, auf dem Korrespondenzprinzip fussenden Erklärung des Auftretens von neuen Spektrallinien in äusseren Kraftfeldern zu Grunde liegen, ist in der Abhandlung von N. BOHR (D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, naturv. og mathem. Afd. 8. Række, IV. 1, vgl. besonders p. 108—110) durchgeführt. Den Anstoß zu den vorliegenden, auf weitere Einzelheiten eingehenden theoretischen Überlegungen haben die in Band V, 3, 1923 dieser Mitteilungen veröffentlichten, im Folgenden mehrfach zitierten Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER gegeben.

Atoms im Felde bestimmenden Quantenzahl m entsprechen. Wegen der axialen Symmetrie des Feldes kann diese Quantenzahl sich nur um 0 oder ± 1 ändern, wobei die ersteren Sprünge zu π -, die letzteren zu σ -Komponenten Anlaß geben. Aus Gründen der thermodynamischen Stabilität müssen ferner die Werte von m , die zu einem bestimmten Zustand des ungestörten Atoms gehören, im elektrischen und im magnetischen Feld dieselben sein und sind demnach bei der Sommerfeldschen Normierung von j durch die Ungleichung $m \leq j$ bestimmt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in einem äußeren Magnetfeld kann jedoch im elektrischen Feld aus Symmetriegründen die Energie bei blosser Änderung des Umlaufsinnes der Elektronen im Atom, das heißt bei Vorzeichenänderung von m sich nicht ändern. Zu jedem Übergang mit einem Sprung der Quantenzahl m von einem bestimmten Wert m nach $m+1$ gibt es also auch einen Übergang mit dem Sprung dieser Quantenzahl von $-m$ nach $-(m+1)$, bei welchem Licht derselben Frequenz, aber mit umgekehrtem Sinn der zirkularen Polarisation emittiert wird. Dies hat zur Folge, daß für das zur Beobachtung gelangende, von der Gesamtheit der Atome emittierte Licht die rechts- und links zirkular polarisierten σ -Komponenten nicht getrennt werden können und daher in einem elektrischen Feld die σ -Komponenten im allgemeinen elliptisch polarisiert erscheinen. Es muss jedoch bemerkt werden, daß die volle Auflösung einer Linie in ihre den verschiedenen Werten von m im Anfangs- und Endzustand entsprechenden Stark-effekt-Komponenten bei einem nicht-wasserstoffähnlichen Spektrum bisher nur in Ausnahmefällen gelungen zu sein scheint.

Um nun unter Zugrundelegung dieser allgemeinen Klassi-

fikation der spectrokopischen Terme beim Starkeffekt über die in Rede stehenden Intensitäten der im elektrischen Feld neu erscheinenden Kombinationslinien Aussagen machen zu können, werden wir zunächst im folgenden § 2 allgemeine Folgerungen ziehen mittels Anwendung der Theorie der Periodizitätssysteme auf das bekannte, gemäß dem Korrespondenzprinzip den empirischen Auswahlregeln angepaßte Modell des Atoms. Im § 3 werden wir durch Benutzung von Resultaten über die unter der Wirkung eines periodisch veränderlichen elektrischen Feldes von einem Atom zerstreute Strahlung, die von KRAMERS und HEISENBERG¹ gewonnen wurden, zu wesentlich weitergehenden Aussagen gelangen, deren Gültigkeit nicht an eine direkte Anwendbarkeit der Theorie der Periodizitätssysteme gebunden zu sein scheint. Wenn man annimmt, daß die Formeln dieser Verfasser auch im Grenzfall einer verschwindenden Frequenz des äusseren Feldes gültig bleiben, so gelangt man nämlich zu allgemeinen Ausdrücken für die Intensität der im konstanten elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien, in die nur die Frequenzen und Intensitäten der ungestörten Linien eingehen. Die hierbei auftretende Schwierigkeit, daß diese Formeln zunächst nur im Fall der Einwirkung eines elektrischen Feldes auf ein nicht entartetes Ausgangssystem Geltung haben, läßt sich durch gedankliches Hinzufügen eines Magnetfeldes parallel zum elektrischen Feld und geeignete Stabilitätsbetrachtungen umgehen.

¹ Zs. für Phys. **31**, 681, 1925. Es sei hervorgehoben, daß die hier benützten Formeln dieser Verfasser von den von ihnen zu Grunde gelegten speziellen theoretischen Vorstellungen über die ins Einzelne gehende Beschreibung der Strahlungsvorgänge in der Quantentheorie unabhängig sind, da sich diese Formeln nur auf Mittelwerte über eine große Zahl von Elementarvorgängen beziehen. Auf die mit den erwähnten Vorstellungen zusammenhängenden prinzipiellen Fragen soll an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Als spezielles Anwendungsbeispiel werden wir die Theorie im Folgenden mit den Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER über die im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationen zweier Triplet p -Terme im Hg-Spektrum vergleichen. Dabei werden für die relativen Intensitäten der Linien eines Multiplets und ihrer Zeeman-komponenten die von KRONIG¹ sowie von SOMMERFELD und HÖNL² angegebenen Ausdrücke benutzt.

§ 2. Die Auswahlregeln für die Quantenzahlen k und j führen bekanntlich auf Grund des Korrespondenzprinzips zu dem Bild, daß das äußere Elektron eine ebene periodische Bewegung vollführt, der erstens eine gleichförmige Rotation in der Bahnebene mit einer den Sprüngen von k korrespondierenden Frequenz ω_k und zweitens eine gleichförmige Rotation dieser Bahnebene um eine invariable Symmetrieachse des Atoms mit der den Sprüngen von j korrespondierenden Frequenz ω_j überlagert ist. Sicherlich ist der Wert eines solchen Bildes für die theoretische Deutung der Spektren nur ein begrenzter; gerade bei der Abschätzung der Intensitäten der Multipletlinien und ihrer Zeemankomponenten hat sich dieses jedoch bewährt³ und kann deshalb auch in unserem Fall des Starkeffektes herangezogen werden. In diesem Paragraphen sollen aus der Anwendung der Störungstheorie nur ganz allgemeine Folgerungen gezogen werden, während die genauere Theorie im folgenden Paragraphen dargestellt wird.

Legen wir die Z -Achse in die Richtung des Feldes, die X - und Y -Achse in die Ebene senkrecht hierzu und be-

¹ Zs. für Phys. **31**, 885, 1925.

² H. HÖNL, Zs. f. Phys. **31**, 340, 1925; A. SOMMERFELD u. H. HÖNL, Berl. Ber. 1925, S. 141.

³ A. SOMMERFELD und W. HEISENBERG, Zs. für Phys. **11**, 131, 1922.

zeichnet F die Stärke des äußeren elektrischen Feldes, so ist die Störungsfunktion (potentielle Energie des äusseren Feldes) einfach gleich

$$\Omega = eFZ. \quad (1)$$

Denken wir uns hierin im Sinne der Störungstheorie für Z seinen Wert für die ungestörte Bewegung eingesetzt, so sieht man, daß in Ω im allgemeinen Partialschwingungen mit allen Frequenzen der ungestörten Bewegung auftreten werden. Wir können diese schreiben ω_k und $\omega_k \pm \omega_j$, wenn wir hier und im Folgenden die mit den uns nicht interessierenden Sprüngen der Hauptquantenzahl verknüpfte Umlauffrequenz des Elektrons und ihre Multipla fortlassen. Da jedoch keine von ω_k freien Terme in der Störungsfunktion auftreten, verschwindet der zeitliche Mittelwert von Ω , erstreckt über die ungestörte Bewegung und über Zeiten der Größenordnung $\frac{1}{\omega_k}$. Daraus kann man gemäß der Störungstheorie unmittelbar schließen: Solange die (in Schwingungszahlen gemessene) Starkeffektaufspaltung des entsprechenden Terms des Wasserstoffspektrums im betrachteten Feld (die dem Fall $\omega_k = \omega_j = 0$ entspricht), klein ist gegenüber ω_k (Fall des schwachen Feldes), kann das elektrische Feld nur eine kleine in der Feldstärke F quadratische Aufspaltung des betreffenden Termes des Serienspektrums bewirken, nicht aber eine in F lineare, da die säkulare Störung des Feldes in diesem Fall nur in einer überlagerten Präzession des ganzen Atoms um die Z -Richtung mit einer zu F^2 proportionalen Frequenz ω_m besteht. Es sei noch bemerkt, daß gemäß dem Korrespondenzprinzip an Stelle der Drehungszahl ω_k auch die Abweichung des Spektralterms vom Wasserstoffterm derselben Hauptquantenzahl als ein Maß für die Art der Wirksamkeit des Feldes herangezogen werden kann. Im Folgenden wollen wir uns durchweg

auf den Fall eines schwachen Feldes beschränken und die Intensitäten der Kombinationslinien nur mit solcher Genauigkeit berechnen, daß in den zugehörigen Schwingungsamplituden Größen von höherer als erster Ordnung in der Feldstärke vernachlässigt werden können. Offenbar bedingt dies bei bestimmter Feldstärke einen um so größeren Fehler, je grösser die Hauptquantenzahl ist, da im Grenzfall sehr grosser Hauptquantenzahl schliesslich ω_k asymptotisch verschwindet und die Aufspaltungen wasserstoffähnlich werden.

Wir wollen überdies annehmen, daß die in F quadratische Änderung der Lage des betrachteten Termes bzw. dessen Aufspaltung klein ist gegenüber dem Abstand der Terme eines bestimmten Multiplets, eine Voraussetzung, die in den Fällen, wo wir die Theorie mit den Beobachtungen vergleichen werden, stets erfüllt sein wird. Dann können die formalen Störungsmethoden für den Fall eines (abgesehen von seiner willkürlichen Orientierung im Raum) nicht entarteten Ausgangssystems angewandt werden.¹ Auch können wir uns auf die erste Approximation beschränken. Wir werden jedoch unsere Aufmerksamkeit nicht auf die zu F^2 proportionalen Aufspaltungen und Verschiebungen der Terme richten, sondern vielmehr auf die im Feld neu auftretenden Spektralserien, die solchen Kombinationen entsprechen, bei denen die früher angegebenen Kombinationsregeln für die Änderung der Quantenzahlen k und j durchbrochen sind, und insbesondere auf die charakteristischen Intensitäten und Polarisierungen ihrer Komplexstrukturkomponenten.

Gemäss dem Korrespondenzprinzip ist das Auftreten von neuen Spektralserien im Feld auf das Auftreten von neuen harmonischen Komponenten in der Bewegung des

¹ Vgl. z. B. M. BORN und W. PAULI jr., Zs. für Phys. **10**, 137, 1922.

äußeren Elektrons unter dem Einfluss des Feldes zurückzuführen. Dieses ist bekanntlich in der Tat nach der Störungstheorie zu erwarten. Nach einem allgemeinen Satz dieser Theorie treten in erster Näherung, d. h. mit Amplituden proportional zur Intensität des störenden Feldes, in der Auflösung einer bestimmten Koordinate in harmonische Komponenten Partialschwingungen mit allen Frequenzen auf, die gleich sind der Summe oder Differenz aus Frequenzen der betreffenden Koordinate bei der ungestörten Bewegung und Frequenzen, die in der Darstellung der Störungsenergie als Funktion der Zeit auftreten, wenn man in dieselbe die ungestörte Bewegung einsetzt; es ist dies analog dem Auftreten von Summen- und Differenztönen in der Akustik. Bezeichnen wir die ungestörten Koordinaten mit dem Index 0, so haben wir also infolge des einfachen linearen Ausdruckes (1) für die Störungsenergie

$$\left. \begin{array}{l} \text{Frequenzen von } Z = \text{Frequenzen von } Z_0 \\ \pm \text{Frequenzen von } Z_0 \quad (\pi\text{-Komponenten}) \end{array} \right\} (2a)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Frequenzen von } X + iY = \text{Frequenzen von } X_0 + iY_0 \\ \pm \text{Frequenzen von } Z_0 \quad (\sigma\text{-Komponenten}) \end{array} \right\} (2b)$$

(Vgl. das über die Polarisation im § 1 gesagte).

Die neuen Perioden sind daher im allgemeinen gegeben durch

$$\left. \begin{array}{l} \pm 2\omega_k \pm 0\omega_j, \quad \pm 2\omega_k \pm \omega_j, \quad \pm 2\omega_k \pm 2\omega^j, \\ \pm 0\omega_k \pm 0\omega_j, \quad \pm 0\omega_k \pm \omega_j, \quad \pm 0\omega_k \pm 2\omega_j, \end{array} \right\} (3)$$

den Sprüngen $\Delta k = 0, \pm 2$, $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ der Quantenzahlen korrespondierend. Nicht nur kommen in erster Näherung keine harmonischen Komponenten vor, die Änderungen der Quantenzahlen um mehr als 2 Einheiten entsprechen, sondern auch keine Komponenten mit Frequenzen $\pm \omega_k \pm 2\omega_j$, die einer Änderung von k um ± 1 und

zugleich der Änderung von j um ± 2 entsprechen. Dies bedeutet, daß nach der Theorie in erster Näherung in den schon bei Abwesenheit des Feldes vorhandenen Spektralserien im elektrischen Feld keine neuen Komplexstrukturkomponenten auftreten sollen (im Gegensatz zur Wirkung von magnetischen Feldern). Diese Forderung der Theorie wird durch die Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER¹ bestätigt, indem z. B. im elektrischen Feld in der Nebenserie $2p-md$ keine neuen Komplexstrukturkomponenten auftreten.

Betrachten wir nun die Polarisierung der Komponenten, so können wir bereits aus der Regel, daß Sprüngen mit $\Delta m = 0$ π -Komponenten, solchen mit $\Delta m = \pm 1$ aber σ -Komponenten entsprechen, den Schluß ziehen, daß Linien, die durch Kombination zweier Terme mit $j = 0$ entstehen, (so daß die Quantenzahl m sowohl im Anfangs wie im Endzustand nur des Wertes 0 fähig ist), vollständig parallel zum Feld polarisiert sein müssen. In der Tat haben nun die Beobachtungen ergeben, daß die Kombinationen zweier p_0 -Terme² stets zu vollständig parallel polarisierten Linien Anlaß geben.³

Über das Auftreten derjenigen Starkeffektkomponenten, bei denen sowohl im Anfangs- wie im Endzustand $m = 0$ ist, können noch weitere einschränkende Regeln aufgestellt werden, ähnlich wie dies bei den betreffenden Zeeman-komponenten möglich war. Unter der Annahme, daß für $m = 0$ die invariable j -Achse des Atoms senkrecht zur Feldrichtung steht, führte bekanntlich das Korrespondenzprinzip zum Resultat, daß diese Zeemankomponenten im Falle

¹ l. c. S. 27, Anm. 1.

² Wir bezeichnen nach dem neueren Gebrauch die Terme in solcher Weise, daß der Index den (nach Sommerfeld normierten) j -Wert angibt.

³ l. c. S. 32—35,

$\Delta j = 0$ fortfallen müssen. Dasselbe muß auch für die betreffenden Starkeffektcomponenten bei denjenigen Serien gelten, die schon bei Abwesenheit des Feldes auftreten. Wie wir nun zeigen wollen, führt jedoch bei den im Felde neu erscheinenden Serien ($\Delta k = 0$ und $\Delta k = \pm 2$) die analoge Anwendung des Korrespondenzprinzips auf das zu Grunde gelegte Modell zu einem etwas anderen Ergebnis.

Die Komponenten mit $m = 0$ im Anfangs- und im Endzustand müssen hier (in schwachen Feldern) nicht im Falle $\Delta j = 0$ fortfallen, sondern im Falle $\Delta j = \pm 1$; falls $\Delta j = 0$ oder $\Delta j = \pm 2$ ist, können sie dagegen auftreten. Nach Voraussetzung fällt hier nämlich die Feldachse in die Ebene senkrecht zur Impulsachse des Atoms, also enthält hier in der ungestörten Bewegung Z nur die Frequenzen $\pm \omega_k \pm \omega_j$ und nicht die Frequenzen $\pm \omega_k$. Die für π -Komponenten (zu denen ja auch die fraglichen Übergänge mit $m = 0$ im Anfangs- und Endzustand Anlaß geben müßten) allein maßgebende Bewegung in der Z -Richtung enthält daher nach (2 a) in unserem Spezialfall nur Schwingungen mit den Frequenzen

$$0 \omega_k \pm 0 \omega_j, \quad 0 \omega_k \pm 2 \omega_j, \quad \pm 2 \omega_k \pm 0 \omega_j, \quad \pm 2 \omega_k \pm 2 \omega_j,$$

woraus die aufgestellte Behauptung sofort folgt.

Dieses Ergebnis kann zwar nicht allgemein geprüft werden, da die volle Auflösung der den verschiedenen Werten vom m entsprechenden Liniencomponenten noch nicht gelungen ist. Im speciellen Fall von im elektrischen Feld neu erscheinenden Linien, die Kombinationen eines Termes mit $j = 0$ und eines Termes mit $j = 1$ entsprechen, ist jedoch eine Prüfung durch die Erfahrung möglich. Da die Quantenzahl m beim Term mit $j = 0$ nur den Wert 0, beim Term mit $j = 1$ nur die Werte 0 und ± 1 annehmen

kann, bestände hier nämlich offenbar die einzige Möglichkeit für eine π -Komponente ($\Delta m = 0$) darin, daß m im Anfangs- und im Endzustand den Wert 0 hat. Da hier aber $\Delta j = \pm 1$ ist, so folgt, daß bei den betrachteten Linien die π -Komponenten in schwachen Feldern verschwindende Intensität haben müssen. In der Tat sind von HANSEN, TAKAMINE und WERNER die Kombinationslinien eines p_0 und eines p_1 Termes als ausschließlich senkrecht zum Feld polarisiert gefunden worden.¹

§ 3. Wir haben bisher aus dem zugrunde gelegten Modell und der gewöhnlichen Störungstheorie nur ganz allgemeine Schlüsse gezogen. Um weitere, durch die Erfahrung prüfbare Aussagen über die Intensität der in Rede stehenden Kombinationslinien machen zu können, ist es notwendig, ihre Berechnung gegenüber den aus der ursprünglichen Fassung des Korrespondenzprinzips ableitbaren Ergebnissen wesentlich zu verschärfen, da diese einen verhältnismäßig weiten Spielraum für die Werte der Intensitäten von Spektrallinien läßt. Eine solche Verschärfung der Berechnung der Intensitäten der Kombinationslinien wird nun in der Tat ermöglicht, wenn man sich auf die neuerdings aufgestellten genaueren Formeln für die relativen Intensitäten der Multipletlinien und ihrer Zeemankomponenten² sowie vor allem auf die Resultate von KRAMERS und HEISENBERG³ über die Streuung der Strahlung durch Atome stützt. Indem diese Verfasser mittelst Ersetzen von Differentialquotienten durch Differenzenquotienten die klassischen Formeln in geeigneter Weise modifizieren,

¹ l. c. S. 32—35.

² Vgl. die Zitate in Anm.¹ und ² auf S. 6.

³ Zs. für Phys., l. c. Anm.¹ auf S. 5.

gelangen sie zu bestimmten Ausdrücken für das von Atomen unter der Einwirkung einer monochromatischen Strahlung der Frequenz ν zerstreute Licht, das im allgemeinen auch von ν verschiedene Frequenzen besitzen kann. In diese Ausdrücke gehen von den Eigenschaften des Atoms nur die Frequenzen der Spektrallinien des ungestörten Atoms und die zugehörigen spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten ein. Gehen wir nun zum Grenzfall über, wo die Frequenz der einfallenden Strahlung verschwindet, so erhalten wir aus den Kramers-Heisenbergschen Formeln¹ die Intensität der im konstanten elektrischen Felde erscheinenden Kombinationslinien als Funktion der Intensität und Lage der ungestörten Linien. Es bedeute \mathfrak{A} einen jedem Übergang mit der Frequenz ν und der spontanen Sprungwahrscheinlichkeit A gemäss der Formel

$$A h \nu = \frac{(2 \pi \nu)^4}{3 c^3} (\mathfrak{A} \bar{\mathfrak{A}}) \quad (4)$$

zugeordneten Amplitudenvektor des elektrischen Momentes, dessen im allgemeinen komplexe Komponenten die Polarisation des hierbei ermittelten Lichtes charakterisieren und dessen konjugierten Vektor mit $\bar{\mathfrak{A}}$ bezeichnet werde; dann lässt sich das elektrische Moment, welches der Emission einer im konstanten elektrischen Feld der Feldstärke \mathfrak{E} erscheinenden, zu einem Übergang von einem Zustand P nach einem Zustand Q gehörigen neue Linie entspricht, folgendermaßen schreiben:

$$M(P, Q) = \frac{1}{2h} \sum_R \left\{ \frac{\mathfrak{A}_{RQ} (\mathfrak{E} \bar{\mathfrak{A}}_{RP})}{\nu_{RP}} + \frac{\bar{\mathfrak{A}}_{RP} (\mathfrak{E} \mathfrak{A}_{RQ})}{\nu_{RQ}} \right\} e^{2\pi i \nu_{RQ} t}. \quad (5)$$

Die Summe ist hierin zu erstrecken über alle Zustände R

¹ l. c., S. 697 u. 699, Gl. (37), (38), (39).

und es ist vom ganzen Ausdruck der reelle Teil zu nehmen; die Frequenzen ν_{RP} , ν_{RQ} und ν_{PQ} sind definiert durch

$$h\nu_{RP} = E_R - E_P, \quad h\nu_{RQ} = E_R - E_Q, \quad h\nu_{PQ} = E_P - E_Q$$

worin mit E_P , E_Q , E_R , die Energiewerte der Zustände P , Q , R bezeichnet sind. Die beiden erstgenannten Frequenzen können auch negativ werden, in welchem Fall die betreffenden Amplituden durch die konjugierten Werte zu ersetzen sind. Die verschiedenen Posten der Summe über die Zustände R sind untereinander kohärent, das heißt unterscheiden sich nicht durch willkürliche Phasenkonstanten. Terme von höherer Ordnung in \mathfrak{E} sind vernachlässigt (»schwaches Feld«) und es ist zunächst angenommen, daß das Ausgangssystem nicht entartet ist. Das charakteristische an diesen Formeln ist, daß das Auftreten eines Übergangs PQ im elektrischen Feld gebunden ist an die Möglichkeit vom Niveau P nach dem Niveau Q auf dem Umweg über einen drittes Niveau R zu gelangen, derart daß PR bzw. RP und QR bzw. RQ bereits bei Abwesenheit des Feldes erlaubte Übergänge sind. Jeder Weg PRQ giebt einen bestimmten Beitrag zur Linie PQ im Feld und zwar geben wegen der Nenner ν_{RP} und ν_{RQ} diejenigen Wege PRQ die größten Beiträge, bei denen der Term R besonders nahe an P oder an Q liegt. Wie wir sehen werden, hat dieser Umstand zur Folge, daß in gewissen Fällen praktisch nur die einem der Terme P und Q am meisten benachbarten Terme R berücksichtigt zu werden brauchen.

Zunächst scheinen die Formeln (5) auf unseren Fall nicht anwendbar zu sein, da hier bei Abwesenheit des äußeren Feldes wegen der willkürlichen Orientierung des Atoms im Raum das Ausgangssystem stets entartet ist. Wir können jedoch als Ausgangssystem ein Atom wählen,

das unter dem Einfluß eines schwachen Magnetfeldes steht, das zu dem sodann noch hinzukommenden elektrischen Feld parallel ist. Wenn wir P, Q, R die durch die verschiedenen Werte von m gekennzeichneten stationären Zustände durchlaufen lassen, erhalten wir so zugleich die Intensitäten der verschiedenen polarisierten Komponenten, in die jede bei Abwesenheit äußerer Felder vorhandene Spektrallinie aufgespalten wird. Wir können jedoch überdies in Analogie zum klassischen Modell in Anlehnung an HEISENBERG'S¹ Berechnung der Polarisation der Streustrahlung annehmen, daß das Magnetfeld, sobald es zum elektrischen Feld parallel ist, in erster Näherung keine Änderungen der Intensitäten der Starkeffektcomponenten bewirkt², da es den Bewegungstypus der säkularen Störung, die überlagerte gleichförmige Drehung, nicht verändert. Diese Annahme hat erstens zur Folge, daß die Regeln für die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten einer Multipletlinie, falls diese schon bei Abwesenheit des elektrischen Feldes vorhanden ist, unmittelbar auch die Intensitäten der betreffenden Starkeffektcomponenten angeben. Zweitens ergeben dann die Formeln (5) die Intensitäten³ der verschiedenen polarisierten Komponenten der im elektrischen Feld neu erscheinenden Kombinationslinien als Funktion der Intensität der ursprünglichen Multipletlinien und ihrer

¹ Zs. für Phys. **31**, 617, 1925.

² Von der Zerlegung jeder σ -Komponente des Starkeffektes in eine rechts- und eine linkszirkulare ist dabei abgesehen. Die Intensität einer σ -Komponente im Starkeffekt wird offenbar gleich der Summe der Intensitäten der beiden entsprechenden Zeemankomponenten.

³ Es folgen zunächst nur die Übergangswahrscheinlichkeiten. Beim Schluß auf die Intensitäten ist angenommen, daß die Anzahl der Atome in den bei Anwesenheit des äußeren Feldes vorhandenen, nur durch die Werte von j und m sich unterscheidenden stationären Zuständen dieselbe ist (»natürliche Anregung«).

Zeemankomponenten. Größen von höherer Ordnung in der Feldstärke sind dabei vernachlässigt (schwaches Feld, vgl. den vorigen §). Wir bemerken noch, daß wegen des Auftretens der Produkte (\mathcal{U}_{RP}) und (\mathcal{U}_{RQ}) in (5) eine der beiden Linien RP und RQ eine π -Komponente sein muß und daher R denselben m -Wert wie einer der Zustände P und Q haben muß, damit R einen nicht verschwindenden Beitrag zur Intensität der Linie PQ geben kann.

§ 4. Als Anwendungsbeispiel für die Formel (5) sollen hier die relativen Intensitäten und Polarisierungen der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien $2p_i - np_j$ eines Tripletspektrums diskutiert werden, für die bei Hg Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER vorliegen. Es liegt hier der Fall vor, daß die Terme $2p$ sehr stark von den Wasserstofftermen gleicher Hauptquantenzahl abweichen und dabei auch alle mit ihnen im ungestörten Atom kombinierenden Terme (s - und d -Terme) weit von ihnen entfernt liegen. Andererseits sind die Terme np_j für $n \geq 5$ so weit wasserstoffähnlich, daß einem bestimmten dieser np_j -Terme von den mit ihnen kombinierenden s - und d -Termen jeweils einer viel näher liegt als die übrigen. (Obwohl wegen des Eindringens der s -Bahnen in das Gebiet des Atomrestes von diesen, einem np_j -Term benachbarten s - und d -Termen im allgemeinen nur der d -Term dieselbe wahre Hauptquantenzahl n haben wird wie der p -Term, seien diese Terme der Kürze halber einfach als ns und nd bezeichnet). Infolge dieser Lage der Terme können wir in (5) mit Rücksicht auf die Nenner ν_{RP} und ν_{RQ} den zweiten, auf den Endterm $Q (= 2p_i)$ bezüglichen Posten fortlassen und im ersten Posten uns mit den Beiträgen

derjenigen Terme begnügen, deren effektive Quantenzahl der des Anfangsterms np_j am nächsten liegt. Es sind dies also die Triplet- und Singuletterme ns , nS , nd_j , nD oder genauer gesprochen die den verschiedenen Werten von m entsprechenden Terme, in welche diese im äußeren Feld aufgespalten werden.

Was nun die relative Größe des Beitrages der s -Terme zu denen der d -Terme betrifft, so wird diese bestimmt erstens durch das Verhältnis der Abstände der s - und der d -Terme von den betrachteten p -Termen und zweitens durch das Intensitätsverhältnis der Linien $np-ns$ und $nd-np$ im ungestörten Atom. Beide Umstände wirken im Sinne einer beträchtlichen Verkleinerung des Beitrages der s -Terme relativ zu denen der d -Terme, und da das genannte Intensitätsverhältnis nicht genau bekannt ist, haben wir zur vorläufigen Orientierung die d -Terme allein berücksichtigt. Neben der hier vielleicht nicht mehr sehr genau erfüllten Voraussetzung eines »schwachen« elektrischen Feldes ist der annähernde Charakter der folgenden Berechnung auch noch dadurch bedingt, daß die benutzten Werte für die relativen Intensitäten der pd -Kombinationen¹ hier vielleicht von den wirklichen Verhältnissen merklich abweichen. Diese Werte beanspruchen nämlich nur gültig zu sein bis auf Größen der Ordnung des Verhältnisses Triplet-aufspaltung durch Abweichung der Terme vom Wasserstoffterm und dieser Quotient ist in unserem Fall nicht mehr sehr klein.² Man sieht ferner, daß auch das Inten-

¹ Kronig, l. c. S. 894.

² Es entsteht deshalb hier auch die Frage, ob die zu Grunde gelegten Regeln die Übergangswahrscheinlichkeiten selbst oder die mit ihnen gemäß (4) zusammenhängenden Amplitudenquadrate des elektrischen Momentes bestimmen. Wir haben uns für die letztere Annahme entschieden und demgemäß aus den von KRONIG angegebenen, aus seinen Formeln

sitätsverhältnis der Kombinationen $p_i D$ von Einfach- und Triplettermen zu den Kombinationen $p_i d_j$ zweier Tripletterme in unser Endresultat einght. Da der genaue Wert dieses Intensitätsverhältnisses unbekannt ist, haben wir hierfür zunächst willkürlich angenommen, daß die Linien $p_i D$ (und ihre Zeemankomponenten) dieselbe Intensität haben wie die entsprechenden Kombinationen der p_i -Terme mit dem mittleren Tripletterm d_2 , der den gleichen j -Wert 2 wie der Singulett D -Term besitzt. Wir haben überdies die Rechnung auch unter der anderen, extremen Annahme durchgeführt, daß die Interkombinationslinien eine relativ verschwindende Intensität haben. Da es sich zeigte, daß hierbei die Reihenfolge der Intensitäten der verschiedenen Linien sowie der Grad der Übereinstimmung mit der Erfahrung ungeändert bleiben, sollen im Folgenden nur die der ersteren Annahme entsprechenden Zahlen mitgeteilt werden. Dabei sei jedoch betont, daß diesen theoretischen Zahlen keine quantitative Bedeutung zukommt und sie nur zur Orientierung über die Reihenfolge der Intensitäten der verschiedenen Linien in den beiden Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zum Feld dienen sollen.

Die Durchführung der numerischen Rechnung für den Fall $n = 6$ ergibt die in der folgenden Tabelle dargestellten Werte der relativen Intensitäten der Kombinationslinien $2p_i - 6p_i$ im elektrischen Feld. Die theoretischen Zahlen (die Einheit ist willkürlich) stehen über den eingeklammerten, der Tabelle auf S. 32 der zitierten Abhandlung von HANSEN, TAKAMINE und WERNER entnommenen, experimentell geschätzten Intensitätsangaben. Da die einzelnen Komponenten nicht aufgelöst werden konnten, haben wir folgenden Zahlen die Beträge der betreffenden Amplitudenvektoren \mathfrak{A} direkt durch Ausziehen der Quadratwurzel ermittelt.

die theoretischen Intensitäten der verschiedenen gleichpolarisierten Komponenten stets addiert.

	$2p_2$		$2p_1$		$2p_0$	
	π	σ	π	σ	π	σ
$6p_0$	0,028 (—)	0,021 (—)	— (—)	0,519 ($\frac{1}{2}$)	1,384 ($\frac{1}{2}$)	— (—)
$6p_1$	0,972 (—)	3,617 (1)	16,211 (2)	6,663 ($\frac{1}{2}$)	— (—) *	0,624 (—) *
$6p_2$	89,589 (3)	47,895 (3)	12,341 (—)	44,066 (2)	0,347 (—) *	0,260 (—) *

* schwach, Polarisation nicht beobachtet.

Wir sehen zunächst, daß die bereits im § 2 aus der direkten Anwendung der Störungstheorie auf das zu Grunde gelegte Modell gezogenen Folgerungen auch in der Formel (5) enthalten sind, was ja gemäß der Art der Herleitung dieser Formel notwendig der Fall sein muß. Darüber hinaus ergibt die Theorie im Einklang mit den Beobachtungen die Kombinationen mit $\Delta j = 2$ als die schwächsten, und zwar $2p_2 - 6p_0$ praktisch verschwindend und schwächer als $2p_0 - 6p_2$, dagegen die Kombinationen $2p_2 - 6p_2$ als die stärksten. Das Ergebnis der Beobachtungen, daß die π -Komponenten der Kombinationen (p_1, p_2) eine verschwindende Intensität haben, widerspricht den theoretischen Zahlen; ferner sollten nach diesen die σ -Komponenten der Kombination $2p_1 - 6p_1$ stärker sein als die der Kombination $2p_2 - 6p_1$, während es sich in Wahrheit umgekehrt verhält.

Die weitere Entwicklung der Theorie wird zeigen müssen, ob bei einer genaueren Berechnung der Linienintensitäten diese noch übrig bleibenden Diskrepanzen zwischen Theorie und Beobachtung werden beseitigt werden können.