

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

VIERUNDZWANZIGSTER BAND

Mit 118 Textfiguren

(Ausgegeben Mai—Juni 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
AKT.GES. BRAUNSCHWEIG

JULIUS SPRINGER
BERLIN

1924

Strahlungsgesetz und Intensität von Mehrfachlinien.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Eingegangen am 25. März 1924.)

Die Messungen der Intensität von mehrfachen Spektrallinien ist von Burger und Dorgelo in einigen einfachen Regeln zusammengefaßt worden. In dieser Arbeit werden die Intensitäten in Beziehung gebracht zu dem statistischen Gewichte der Zustände und zu dem Begriffe Aus- und Einstrahlungswahrscheinlichkeit, welche von Einstein in die Strahlungstheorie eingeführt worden sind. Die genannten Regeln, betreffend die Intensitäten, sind dann als eine einfache Beziehung zwischen den Ausstrahlungswahrscheinlichkeiten (bzw. Einstrahlungswahrscheinlichkeiten) zu verstehen.

1. Die Messung der Intensität der Komponenten von mehrfachen Spektrallinien¹⁾ hat zu Resultaten geführt, die in einfacher Form in einigen empirischen Regeln zusammengefaßt werden können^{a)}. Die theoretische Bedeutung dieser Regeln soll in dieser Arbeit behandelt werden. Vorläufig nehmen wir an, daß die Frequenzen der Komponenten einer Mehrfachlinie nur sehr wenig verschieden sind und als gleich betrachtet werden können.

Wir denken uns Atome, die mehrfache Spektrallinien emittieren, z. B. Alkaliatome, die mit schwarzer Strahlung im Gleichgewicht sein können. In der Hauptserie entstehen die Doppellinien, wenn ein Atom aus dem Zustand p_1 bzw. p_2 in den Zustand s fällt. Wir nehmen an, daß die Intensitäten der Linien sp_1 und sp_2 , welche dabei emittiert werden, das Verhältnis 2:1 haben, wie es für diese Linien im Flamm- und Bogenpektrum gefunden ist. Zum richtigen Verständnis dieses Intensitätsverhältnisses bemerken wir, daß die Intensität i einer Spektrallinie das Produkt dreier Faktoren ist. Sei N die Zahl der Atome, welche sich in einem Zustande befinden, der für die betreffende Emission Anfangszustand ist, und sei A_{dt} die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom aus diesem Anfangszustand durch Emission der betreffenden Spektrallinie in einen anderen Zustand übergeht, so ist:

$$i = h\nu \cdot NA \quad (1)$$

die Intensität dieser Spektrallinie. Da die Werte von ν für die verschiedenen Komponenten der Mehrfachlinie als gleich angenommen werden, so sind die verschiedenen Werte von i zurückzuführen auf

¹⁾ H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. 22, 170, 1924.

²⁾ H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ebenda 23, 258, 1924.

einen Unterschied von N und A für diese Komponenten. Für die Zahl N der Atome in einem bestimmten Zustande wenden wir, da wir einen Zustand vom Strahlungsgleichgewicht betrachten, das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz an. Bezeichnen wir mit B die Energie des Zustandes und mit g sein statistisches Gewicht und sei G eine befänglose Konstante, so gilt nach diesem Gesetz:

$$N = G g e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (2)$$

Wir betrachten aber vorläufig nur Zustände von fast derselben Energie, also ist N proportional dem Gewicht g ¹⁾. Die Intensität einer Spektrallinie ist daher proportional dem Produkt gA von Gewicht und Übergangswahrscheinlichkeit. Das Verhältnis 2:1 der Intensitäten der Linien sp_1 und sp_2 bedeutet also, daß das Produkt gA für beide Linien dieses Verhältnis hat.

Für das statistische Gewicht kann man ganzzahlige Relationen erwarten. Man kann g betrachten als die Zahl der Möglichkeiten zur Realisierung des Zustandes des Atoms, und hat zur Bestimmung dieser Zahl die Wirkung eines äußeren Feldes zur Hilfe genommen. Bekanntlich gibt es bestimmte quantenhaft orientierte Lagen, welche ein Atom in einem Felde, z. B. in einem Magnetfelde einnehmen kann, und die Zahl ist proportional dem totalen Impulsmoment des Atoms, falls man $\hbar/2\pi$ als Einheit wählt. Das Gewicht g ist also proportional dem Impulsmoment des Atoms und für diese Größe hat man schon früher eine Beziehung zur inneren Quantenzahl angenommen³⁾. Wir nehmen an, daß die inneren Quantenzahlen, die für die Intensitäten von Komplexstrukturen maßgebend sind, das Impulsmoment des Atoms und daher auch das statistische Gewicht angeben³⁾. Für die Hauptserie verhalten sich also die statistischen Gewichte der Zustände p_1 und p_2 wie 2:1; dies Verhältnis ist es, das die Intensitäten bestimmt. Hieraus folgt aber die wichtige Eigenschaft der Wahrscheinlichkeiten A :

Die Wahrscheinlichkeiten eines spontanen Überganges vom Zustand p_1 nach s und von p_2 nach s sind gleich; die Übergangswahrscheinlichkeit ist von der inneren Quantenzahl unabhängig.

Wenden wir uns nun zu den Linien, welche Übergängen von dem gleichen Anfangszustande in verschiedene Endzustände ent-

¹⁾ Auch wenn kein Gleichgewicht existiert, ist die Konzentration eines Zustandes in erster Instanz durch sein statistisches Gewicht gegeben.

²⁾ Die Zahl der verschiedenen möglichen Lagen ist bei Gebrauch der Sommerfeldschen und der Landéschen inneren Quantenzahlen dieselbe.

³⁾ Herr Prof. Sommerfeld hat schon vor einiger Zeit brieflich hierauf hingewiesen.

sprechen, z. B. die Linien der scharfen Nebenserie $p_1 s$ und $p_2 s$, deren Intensitäten sich wie 2:1 verhalten. Hier können keine Konzentrationen der emittierenden Atomarten die Intensitäten erklären; das Intensitätsverhältnis ist gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der Atome im Endzustand. Die Anzahl der Atome in den Endzuständen p_1 und p_2 sind aber für die Absorption der Linien $p_1 s$ und $p_2 s$ maßgebend, und es ist daher angebracht, die Beziehung zwischen der Ausstrahlungswahrscheinlichkeit A und der Absorptionswahrscheinlichkeit B zu verwenden. In seiner bekannten Arbeit über das Strahlungsgesetz hat Einstein¹⁾ gezeigt, daß ein Atom, das in zwei Zuständen 1 und 2 bestehen kann, nur dann mit Strahlung im Gleichgewicht sein kann, wenn für A und B und die Gewichte g_1 und g_2 die nachfolgende Gleichung besteht:

$$g_1 A = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 B g_2. \quad (3)$$

g_1 ist das Gewicht vom Anfangszustand, g_2 vom Endzustand. Für uns ist wichtig, daß die Produkte $g_1 A$ und $g_2 B$ proportional sind. Das erste Produkt gibt die Intensität der Emissionslinie an und das Verhältnis 2:1 dieser Linien ist also auch das Verhältnis von $g_2 B$ für die Absorptionslinien $p_1 s$ und $p_2 s$. Die Zahl der Absorptionsakte, welche von p_1 bzw. p_2 nach s führen, verhalten sich nach Einstein bei derselben Strahlungsdichte wie die Produkte $g_2 B$. Die Gewichte g_2 der Zustände p_1 und p_2 verhalten sich wie die inneren Quantenzahlen, d. h. wie 2:1, also sind die Einstrahlungskonstanten B gleich. Die Wahrscheinlichkeit B , um von einem Zustande p durch Einstrahlung in einen ebensolchen Zustand s überzugehen, ist von der inneren Quantenzahl des Anfangszustandes unabhängig.

Wir betrachten jetzt eine beliebige Mehrfachlinie, deren Komponenten Übergänge darstellen zwischen verschiedenen Anfangs- und Endzuständen des Atoms. Die Messung hat gelehrt, daß die Intensitäten dann eine einfache Gesetzmäßigkeit zeigen, welche auch als Eigenschaft der Sprungzahlen betrachtet werden kann:

Die totale Zahl der Sprünge von einem Anfangszustande nach mehreren Endzuständen, welche nur in ihrer inneren Quantenzahl unterschieden sind, ist der inneren Quantenzahl des Anfangszustandes proportional (A).

Die totale Zahl der Sprünge aus mehreren Anfangszuständen, welche nur in ihren inneren Quantenzahlen unterschieden sind, ist der inneren Quantenzahl des Endzustandes proportional [B]²).

¹⁾ A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917.

²⁾ H. C. Burger und H. B. Dorgelo, l. c., Regel III und IV.

Die erste dieser Regeln führt uns zu der Folgerung, daß die Summe der Produkte gA für ein bestimmtes Anfangsniveau mit der inneren Quantenzahl dieses Niveaus proportional ist. Da aber g gerade mit dieser Zahl identifiziert werden muß, so folgt:

Die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten A von einem Anfangsniveau nach verschiedenen Endniveaus, die sich nur durch ihre innere Quantenzahl unterscheiden, ist von der inneren Quantenzahl des Anfangsniveaus unabhängig.

Eine ähnliche Regel läßt sich aus (B) ableiten, wenn man die Beziehung (3) verwendet, die ausdrückt, daß Strahlungsgleichgewicht von den betrachteten Atomen und schwarzer Strahlung möglich sein muß. Die Sprungzahlen, von denen (B) spricht, sind die Produkte $g_l A$, und diese sind nach (3) durch die Produkte $g_2 B$ zu ersetzen. So bekommt man für die totale Sprungzahl von verschiedenen Niveaus nach einem anderen eine Summe von konstantem B , multipliziert mit dem gemeinsamen Gewicht g_2 des unteren Niveaus. Da dieses Gewicht mit der inneren Quantenzahl des Niveaus identisch ist, und die Summe der Intensitäten nach (B) mit der inneren Quantenzahl proportional ist, so folgt:

Die Summe der Einstrahlungswahrscheinlichkeiten B von einem Niveau nach verschiedenen höheren Niveaus, die nur durch ihre inneren Quantenzahlen verschieden sind, ist von der inneren Quantenzahl des energieärmeren Anfangsniveaus unabhängig.

Um die Beziehungen, die wir gefunden haben, formelmäßig auszudrücken, bezeichnen wir die inneren Quantenzahlen der Anfangsniveaus mit j und die der unteren Niveaus mit l ; es seien g_j und g_l die Gewichte der Zustände mit diesen Quantenzahlen. Die Intensität einer Emissionslinie ist dann proportional $g_j A_{jl}$, und zwischen den Emissions- und Absorptionskonstanten A_{jl} und B_{lj} und derselben Komponente besteht nach (3) die Beziehung:

$$g_j A_{jl} = \frac{8\pi}{c^3} h \nu^3 g_l B_{lj}. \quad (3a)$$

Die Frequenz ν ist in erster Näherung von den inneren Quantenzahlen j und l unabhängig und ist durch die totale Quantenzahl n und die azimutale Quantenzahl k bestimmt. Wir haben nun gefunden, daß die Summe:

$$A = \sum_l A_{jl}, \quad (4)$$

ausgedehnt über alle Werte von l , die möglich sind, von l unabhängig ist. Es ist also A eine Emissionskonstante, die für die ganze Mehrfachlinie charakteristisch ist; A ist die Wahrscheinlichkeit, daß

eine Emission stattfindet von einem der höheren Niveaus nach irgend einem der unteren.

Ebenso ist: (5)

$$B = \sum_j B_{lj}$$

unabhängig von l und hat die Bedeutung einer Absorptionskonstante, die für die ganze Mehrfachlinie charakteristisch ist, ohne Hinsicht auf die Komplexstruktur,

Aus (3a) folgt durch zweifache Summation nach j und l :

$$A \sum_j g_j = \frac{8\pi}{c^3} h \nu^3 B \sum_l g_l. \quad (6)$$

Bezeichnet man noch $\sum_j g_j$ mit g_1 und $\sum_l g_l$ mit g_2 , so bekommt man wieder die Beziehung (3), die für eine einfache Linie gilt. g_1 und g_2 sind die totalen statistischen Gewichte von Anfangs- und Endzustand. und diese bestimmen für eine Mehrfachlinie das Verhältnis von A und B in derselben Weise, wie die Gewichte der einfachen Niveaus für eine einfache Linie. Man kann von der Trennung der oberen bzw. unteren Niveaus abstrahieren und die Mehrfachlinie als eine einfache Linie betrachten; es gilt dann für sie dieselbe Formel (3).

Die modellgemäße Erklärung der behandelten Eigenschaften der Emissions- und Absorptionskonstanten ist uns zurzeit noch nicht möglich. Nur in einem Falle ist eine qualitative Erklärung möglich. Wenn ein Atom aus zwei verschiedenen Zuständen p_1 und p_2 in den Zustand s zurückfallen kann, ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges von der inneren Quantenzahl unabhängig. Betrachtet man nun die Bahnen des Leuchtelektrons in den Zuständen p_1 und p_2 , so müssen sie sehr ähnlich sein. Der Rumpf ist, wie man annimmt, in beiden Zuständen zwar anders orientiert, aber hat dieselbe Struktur; die Bahn des Leuchtelektrons muß daher, wenigstens annähernd, dieselbe Form haben. Wird die Bewegung des Leuchtelektrons harmonisch analysiert, so bekommt man also für p_1 und p_2 dieselben Koeffizienten und es ist korrespondenzgemäß zu erwarten, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten nach demselben Zustand s für p_1 und p_2 dieselben sein sollen.

Eine Verallgemeinerung dieses Gedankens für den komplizierteren Fall, in dem Anfangs- und Endniveau mehrfach sind, zeigt, daß die totale „Explosionswahrscheinlichkeit“¹⁾ von der inneren Quantenzahl unabhängig ist. Korrespondenzgemäß bedeutet das, daß die Fourier-schen Koeffizienten der Anfangsbahn, die für die verschiedenen Anfangs-

¹⁾ Mit Explosion wird nicht ein Auseinanderfallen gemeint, sondern ein Labilwerden und Zusammenbrechen der bestehenden Konfiguration.

niveaus gleiche Gestalt und daher gleiche Fouriersche Koeffizienten hat, für die totale Explosionswahrscheinlichkeit des Atoms maßgebend ist; die Endbahn bestimmt in einer bis jetzt unbekanntem Weise das weitere Schicksal des explodierten Atoms.

2. Im vorangehenden haben wir angenommen, daß die Trennung der mehrfachen Niveaus so gering war, daß die Frequenzen der Komponenten gleich genommen werden konnten. Wir lassen nun diese Annahme fallen und schreiben daher für Gleichung (6):

$$g_j A_{j\nu} = \frac{8\pi}{c^3} h\nu_{ji}^3 g_i B_{ij}. \quad (6a)$$

Leider bestehen noch keine sicheren experimentellen Daten für die Intensitäten von Komplexstrukturen mit weiter Trennung, und daher beschränken wir uns auf den Fall der scharfen Nebenserie p_s , in dem der Index j nur eines Wertes fähig ist. Die beiden Glieder von (6a) geben die Sprungzahl der Komponenten, und diese wäre bekannt, wenn man die Absorptionskonstante B für die Zustände p_1 und p_2 berechnen könnte, denn die Gewichte g_i sind schon bekannt. Wenn läßt sich die Absorptionswahrscheinlichkeit zwar nicht mit Sicherheit angeben, aber folgende Überlegung kann uns doch etwas über diese Größe lehren.

Sei q die Strahlungsdichte, dann ist:

$$q B dt$$

die Wahrscheinlichkeit einer Absorption in der Zeit dt . Zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit stellen wir uns auf die Basis der Lichtquanten und bemerken, daß die Absorption stattfindet, wenn ein Atom von einem Lichtquant getroffen wird und überdies das Lichtquant aufnimmt. Die Wahrscheinlichkeit ω des letzten Ereignisses kann von dem Bau des Atoms und von seiner Lage abhängen. Wir nehmen aber an, daß ω nicht von der inneren Quantenzahl des vom Lichtquant getroffenen Atoms abhängt. Sei n die Zahl der Quanten von der betreffenden Frequenz, so ist die Wahrscheinlichkeit eines Treffens von Quant und Atom proportional n und proportional einer Größe, die mit der Wirkungssphäre des Lichtquants zusammenhängt und gleich $\lambda^2 = \frac{c^2}{\nu^2}$ gesetzt werden kann¹⁾. Sei C ein von der Frequenz unabhängiger Faktor, so bekommt man:

$$q B = C n \lambda^2. \quad (7)$$

Da die Energie eines Quantes $h\nu$ ist, besteht die Beziehung

$$Q = h\nu n,$$

und man findet:

$$B = \frac{C\lambda^2}{h\nu} = \frac{C'}{\nu^3}. \quad (8)$$

Die Wahrscheinlichkeit einer Absorption ist für die verschiedenen p -Niveaus umgekehrt proportional der Frequenz der absorbierten Linie. In (6 a) ist also für die verschiedenen Komponenten $\nu_{ji}^3 B_{ij}$ gleich und die Sprunghzahl $g_j A_{ji}$ ist proportional g_i . Für die Sprunghzahl gelten also die ganzzahligen Beziehungen, die durch den Wert von g_i bestimmt werden; die Intensitäten der Linien p_{1s} und p_{2s} verhalten sich nicht wie 2:1, sondern wie $2\nu_1 \cdot \nu_2$, wenn ν_1 und ν_2 die Frequenzen von p_{1s} bzw. p_{2s} darstellen. Für Triplettsysteme bekommt man eine ähnliche Regel. Das Experiment muß entscheiden, ob dies wahr ist; die Bestätigung unserer letzten Behauptung wäre auch eine Bestätigung der Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeit eines von einem Lichtquant getroffenen Atoms von dessen innerer Quantenzahl unabhängig ist.

Utrecht, Physik. Institut d. Univ., März 1924.