Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1926. Heft III.

November- und Dezembersitzung

München 1926

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des Verlags E. Oldenbourg München

Das Abklingleuchten in der Schrödinger'schen Atomtheorie.

Von Georg Joos in Jena.

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 4. Dezember 1926.

1. Einleitung.

Die Schrödinger'sche Wellenmechanik hat von neuem die Möglichkeit eröffnet, die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atom auf dem Boden der klassischen Elektrodynamik zu verstehen. Die Grundlage jeder diesbezüglicher Rechnung bildet die Schrödinger'sche Hypothese¹⁾, daß die Norm seiner Wellenfunktion ψ , also die Größe $\psi \bar{\psi}$ die räumliche Ladungsdichte der Elektrizität darstellt. Die Fruchtbarkeit dieses Ansatzes hat sich in der Berechnung der Heisenberg'schen Matrizenelemente und in der Aufstellung einer konsequenten Dispersionstheorie erwiesen. Es ist daher zu erwarten, daß auch die Abklingvorgänge, wie sie W. Wien²⁾ im Leuchten der Kanalstrahlen beobachtete, sich auf dieser Grundlage behandeln lassen. In der Tat liefert die Schrödinger'sche Theorie im Fall von Resonanzlinien, d. h. solchen Linien, welche im Sinn der Bohr'schen Theorie dem allein möglichen Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand entsprechen, genügend Gleichungen zur eindeutigen Berechnung der Abklingzeit. Bei andern Linien wird diese Eindeutigkeit nicht ohne weitere Hilfsannahmen erreicht. Aber auch im Fall der Resonanzlinien kommt man zu einem im ersten Augenblick befremdenden Ergebnis, das aber bei näherer Prüfung doch nur ein Ausfluß des großen Dualismus ist, der zum erstenmal beim Korrespondenzprinzip zu Tage trat: gleichzeitiges Bestehen mehrerer Vorgänge beim gleichen Atom mit verschiedener Stärke oder Verteilung der Vorgänge auf mehrere Atome mit einem Häufigkeitsverhältnis

¹⁾ Ann. d. Phys. **80**, S. 476, 1926.

²⁾ W. Wien, Ann. d. Phys. **60**, S. 597, 1919; **66**, S. 229, 1921; **73**, S. 483, 1924.

entsprechend dem Stärkeverhältnis bei der ersten Annahme? Wie bekannt, nähert sich die Schrödinger'sche Theorie im Gegensatz zur Bohr'schen Theorie der ersten Alternative.

2. Der Ansatz für die Energie des Atoms.

Die Energie, welche das Atom bei gleichzeitigem Bestehen mehrerer Eigenschwingungen u_k mit den Amplituden c_k besitzt, ist jedenfalls eine Funktion der Amplitudenquadrate c_k^2 , welche bei Bestehen nur einer Eigenschwingung den Eigenwert E_k geben muß. Der einfachste Ansatz für eine solche Funktion ist

$$(1) \quad E = \frac{1}{e} \sum c_k^2 E_k \quad (e \text{ Ladung des Elektrons}).$$

Dieser Ansatz läßt sich übrigens mit Hilfe des Green'schen Satzes aus der Schrödinger'schen Differentialgleichung selbst begründen, so wie es Born¹⁾ kürzlich in anderem Sinn getan hat. Bei Born bedeutet E die Energie einer großen Anzahl von Atomen, welche nur in den diskreten Energiezuständen E_k vorkommen können und die c_k^2 werden von ihm als die Bruchteile der Gesamtatomzahl gedeutet, welche in den Zuständen E_k sich befinden. Im Sinne der Schrödinger'schen Theorie sind indes bei ein und demselben Atom mehrere Eigenfunktionen mit den Amplituden c_k gleichzeitig angeregt, das Atom befindet sich sozusagen gleichzeitig in mehreren Quantenzuständen. Der Faktor $1/e$ ist in (1) zugefügt, weil die Schrödinger'sche Deutung der Funktion $\psi \bar{\psi}$ für ein Einelektronensystem fordert

$$(2) \quad \int \psi \bar{\psi} d\tau = \sum c_k^2 = e.$$

Berücksichtigt man diese Forderung, so kann man c_1 eliminieren und erhält die durchsichtigere Form

$$(3) \quad E = E_1 + \frac{1}{e} \sum_{k=2}^{k=\infty} c_k^2 (E_k - E_1).$$

Die Summe stellt die Anregungsenergie dar, welche das Atom besitzt, wenn außer der Grundschwingung noch höhere Eigenfunktionen angeregt sind.

3. Berechnung der Strahlungsdämpfung bei gleichzeitigem Bestehen von Grundschwingung und einer höheren Eigenschwingung.

Der Unterschied in der Auffassung der Amplituden c_k der soeben erwähnt wurde, tritt am schärfsten hervor, wenn man die

¹⁾ M. Born, Z. f. Phys. 38, 803, 1926.

Ausstrahlung berechnet. Im Sinne Schrödingers bedingen gerade die Größen c_k neben dem Matrixelement die Stärke des für die Ausstrahlung maßgebenden variablen Dipolmoments:

$$(4) \quad M_q^{k'l} = c_k c_l \int q u_k(x) u_l(x) d\tau.$$

Vom Born'schen Standpunkt erscheint dieser Ansatz unverständlich: Warum sollte für die Häufigkeit der Übergänge vom höheren Zustand l in den tieferen Zustand k außer der Anzahl von Atomen im höheren Zustand (c_l^2) auch noch die Zahl von Atomen im tieferen Zustand (c_k^2) maßgebend sein?

Eine Folge dieses Ansatzes ist nun, daß die Abklingung bei beliebig starker Anregung der höheren Schwingung gar nicht exponentiell erfolgt, wie man ganz ohne Rechnung folgendermassen einsehen kann: Ist nur die höhere Eigenschwingung l angeregt, so besitzt das Atom kein zeitlich veränderliches Dipolmoment, kann also auch nicht strahlen; das Maximum der Strahlung wird eintreten, wenn beide Schwingungen gleich stark angeregt sind. Bei schwacher Anregung ergibt aber die Rechnung, wie sogleich gezeigt wird, eine exponentielle Abklingung.

Bei Bestehen zweier Schwingungen 1 und 2 ist die pro sec ausgestrahlte Energie gegeben durch

$$(5) \quad \frac{dE}{dt} = -c_1^2 c_2^2 A_{12} = -c_2^2 (c - c_2^2) A_{12}.$$

Dabei ist A_{12} das Quadrat des Matrixelements, multipliziert mit der vierten Potenz von r_{12} und den zur Erreichung der richtigen Dimension erforderlichen universellen Konstanten. Durch Differentiation des Energieausdrucks nach der Zeit und Gleichsetzung mit dem Strahlungsverlust erhält man

$$(6) \quad \frac{1}{e} \frac{dc_2^2}{dt} (E_2 - E_1) = -c_2^2 (c - c_2^2) A_{12}.$$

Die Integration ergibt, wenn der Anfangswert mit dem Index 0 bezeichnet wird

$$(7) \quad \frac{c_2^2}{c - c_2^2} = \frac{c_2^2}{c_1^2} = \frac{c_{2,0}^2}{c_{1,0}^2} \exp\left(-\frac{e^2}{E_2 - E_1} A_{12} t\right).$$

Es klingt also nicht, wie man zunächst glauben möchte, die Intensität der höheren Partialerschwingung c_2^2 exponentiell ab, sondern das Verhältnis der beiden Amplitudenquadrate. Die durch das

Produkt der beiden Quadrate gegebene Strahlung hat dann den komplizierteren zeitlichen Intensitätsverlauf, der durch die Gleichung

$$(8) \quad J = \text{const.} \frac{e^2 \frac{c_{2,0}^2}{c_{1,0}^2} \exp\left(-\frac{e^2 A_{12}}{E_2 - E_1} t\right)}{\left[1 + \frac{c_{2,0}^2}{c_{1,0}^2} \exp\left(-\frac{e^2 A_{12}}{E_2 - E_1} t\right)\right]^2}$$

gegeben ist. Ist die zweite Schwingung voll angeregt, d. h. $c_{2,0}^2 = e$, so ist die Ausstrahlung wegen des quadratischen Nenners null. Ist dagegen die Anregung sehr gering, d. h. ist $c_{2,0}^2$ und $c_2^2 \ll e$, so erhält man die einfache exponentielle Abklingung, die experimentell beobachtet ist:

$$(9) \quad J = J_0 \exp\left(-\frac{e^2 A_{12}}{E_2 - E_1} t\right).$$

Während Verfasser zunächst vor der Konsequenz zurückschreckte, zur Erzielung des Anschlusses an das Experiment schwache Anregung der höheren Eigenschwingung anzunehmen, da diese in scharfem Gegensatz zu den Elektronenstoßversuchen steht, bei denen doch ganz augenfällig durch einen Stoß das Atom in seinen höheren Quantenzustand gerät, wurde er durch eine freundliche Mitteilung von Herrn Schrödinger darauf hingewiesen, daß auch in seiner zu so richtigen Ergebnissen führenden Dispersionstheorie¹⁾ selbst im Fall der Resonanz der einfallenden Welle mit einer Schwebungsfrequenz des Atoms die höhere Eigenschwingung nur zur Hälfte angeregt werden kann. Dies entspricht der heute üblichen Auffassung, daß in einem Gas bei Anregung durch Strahlung oder Elektronenstoß nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Atome angeregt, d. h. in höheren Quantenzuständen, ist.

7. Gleichzeitiges Bestehen beliebig vieler Eigenschwingungen:

Sind außer der Grundschwingung noch mehrere Eigenschwingungen angeregt, so genügt die einfache Energiebilanz nicht mehr zur eindeutigen Beschreibung der Abklingung der verschiedenen durch Schwebung der einzelnen Oberschwingungen mit der Grundschwingung und untereinander hervorgerufenen Spektrallinien. Man erhält nämlich für m gleichzeitig bestehende Schwingungen die einzige Differentialgleichung

¹⁾ E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81, 109, 1926.

$$(10) \quad \frac{dE}{dt} = \frac{1}{e} \sum \frac{dc_k^2}{dt} E_k = - \sum_i \sum_k c_i^2 c_k^2 A_{ik}$$

mit der einen Nebenbedingung

$$(11) \quad \sum c_k^2 = e.$$

Es ist einleuchtend, daß durch die Energiebilanz allein noch keine Aussage darüber gemacht ist, welche höhere Eigenschwingung für den durch Ausstrahlung der verschiedenen Linien entstandenen Energieverlust aufkommen soll. Es liegt nahe anzunehmen, daß bei Ausstrahlung durch Schwebung der höheren Eigenschwingungen k und l nur die beiden von den Amplituden dieser Eigenschwingungen herrührenden Teile der Energie in Mitleidenschaft gezogen werden, und zwar als einfachste Annahme zu gleichen Teilen, während bei Schwebung mit der Grundschwingung die angeregte Schwingung den Verlust zu tragen hat. Nimmt man noch die Annahme hinzu, daß das durch die Beziehung $\sum c_k^2$ geforderte Anwachsen der Amplituden der unteren Eigenschwingungen als Kompensation für das Abklingen der oberen nur bei der Grundschwingung erfolgen kann, so ist das Problem eindeutig bestimmt. Eliminiert man nämlich die Amplitude der Grundschwingung, so erhält man für die Energie

$$(12) \quad E = \frac{1}{e} [c_2^2(E_2 - E_1) + c_3^2(E_3 - E_1) + \dots] + E_1,$$

jedes Glied der Klammer stellt die durch die Anregung der betreffenden Eigenschwingung vorhandene Überschußenergie dar und es soll dann sein

$$(13) \quad \frac{1}{e} \frac{dc_2^2}{dt} (E_2 - E_1) = - (e - c_2^2 - c_3^2 + \dots) c_2^2 A_{12} - \frac{1}{2} c_2^2 \sum_{k=3}^{k=n} c_k^2 A_{2k}.$$

Es soll nicht behauptet werden, daß dieser Weg schon der richtige ist, jedenfalls ist gezeigt, daß man auch bei Bestehen mehrerer Eigenschwingungen mit vernünftigen Annahmen eine Beschreibung der Abklingvorgänge erreichen kann; denn (13) gibt ebensoviel Differentialgleichungen als Unbekannte $c_2, c_3, \dots$. Vor allem wird die merkwürdige Wien'sche Beobachtung wenigstens qualitativ verständlich, daß alle Glieder der Balmer-Serie dieselbe Abklingzeit haben. Die Hauptursache für das Abklingen liegt hier jedenfalls in der Schwächung der zweiten Eigenschwingung durch

Emission des ersten Gliedes der Lyman-Serie und da sämtliche Glieder der Balmer-Serie durch Schwebung mit der zweiten Eigenschwingung entstehen, wird dieser Teil der Ausstrahlungsdämpfung für alle Glieder gleich groß.

6. Der Betrag der Abklingzeit.

Die Größe A_{12} enthält außer dem Quadrat des Matricelements a_{12} und der vierten Potenz von ν_{12} noch universelle Konstanten. Ferner sollen die nur im Fall des Wasserstoffs der Berechnung zugänglichen Größen a_{12} auf experimentell zu ermittelnde Größen zurückgeführt werden, auf die Ladenburg'schen Oscillatorenstärken f_{12} . Dies und die Bestimmung der universellen Konstanten läßt sich mittels der Schrödinger'schen Dispersionsformel durch Vergleich mit der „halbklassischen“ Ladenburg'schen Formel erreichen: Es ist nämlich das Verhältnis von Dipolmoment zu Feldamplitude

$$(11) \frac{M}{F} = \frac{2 \nu_{12} h a_{12}^2}{h^2 (\nu_{12}^2 - \nu^2)} \text{ (Schrödinger)} = f_{12} \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{4\pi(\nu_{12}^2 - \nu^2)} \text{ (Ladenburg)}.$$

Setzt man den hieraus für a_{12}^2 folgenden Wert ein, so erhält man für die Abklingzeit

$$\tau = \frac{C}{\nu_{12}^2 f_{12}}.$$

Die Bestimmung der Konstanten C ergibt sich aus der Forderung, daß für $f_{12} = 1$ die klassische Abklingzeit herauskommen muß, so daß

$$(12) \tau = \frac{3 m e^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{12}^2 f_{12}} = \frac{\tau_k}{f_{12}}$$

wird. Die klassische Abklingzeit ist also einfach durch die Oscillatorenstärke f_{12} (< 1) zu dividieren.

Voraussetzung für die experimentelle Prüfung ist, daß nur die Schwingungen 1 und 2 angeregt sind. Die Balmerlinien scheidern aus diesem Grunde aus. Am ehesten dürfte diese Forderung bei der Quecksilberlinie 2536 erfüllt gewesen sein (die Anregung von 1849, die sicher auch da war, stört nicht, da die beiden zugehörigen höheren Eigenfunktionen miteinander nicht kombinieren). Hier ergeben nun die verschiedenen Methoden zur Messung der Abklingzeit den 30fachen klassischen Wert, während die direkte Bestimmung der Oscillatorenstärke durch die Absorptionsmessungen von Füchtbauer und Mitarbeitern die Oscillatorenstärke $f_{12} = 1/35$ lieferten.