

Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen

Von Maria Göppert-Mayer

(Göttinger Dissertation)

(Mit 5 Figuren)

Einleitung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Zusammenwirken zweier Lichtquanten in einem Elementarakt. Mit Hilfe der Diracschen Dispersionstheorie¹⁾ wird die Wahrscheinlichkeit eines dem Ramaneffekt analogen Prozesses, nämlich der Simultanemission zweier Lichtquanten, berechnet. Es zeigt sich, daß eine Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß ein angeregtes Atom seine Anregungsenergie in zwei Lichtquanten aufteilt, deren Energien in Summe die Anregungsenergie ergeben, aber sonst beliebig sind. Fällt auf das Atom Licht, dessen Frequenz kleiner ist, als die entsprechende Eigenfrequenz des Atoms, so tritt außerdem noch eine erzwungene Doppelemmission hinzu, bei der das Atom seine Energie in ein Lichtquant der eingesandten und eins der Differenzfrequenz aufteilt. Kramers und Heisenberg²⁾ haben die Wahrscheinlichkeit dieses letzteren Prozesses korrespondenzmäßig berechnet.

Außerdem wird die Umkehrung dieses Prozesses betrachtet, nämlich der Fall, daß zwei Lichtquanten, deren Frequenzsumme gleich der Anregungsfrequenz des Atoms ist, zusammenwirken, um das Atom anzuregen.

Ferner wird untersucht, wie sich ein Atom gegenüber stoßenden Teilchen verhalten kann, wenn es gleichzeitig die Möglichkeit hat, spontan Licht zu emittieren. Oldenberg³⁾ findet experimentell eine Verbreiterung der Resonanzlinie des Quecksilbers, wenn er die angeregten Atome vielfach mit lang-

1) P. A. M. Dirac, Proc. of R. S. vol. 114. S. 143 u. 710. 1927.

2) H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 31. S. 681. 1925.

3) O. Oldenberg, Ztschr. f. Phys. 51. S. 605. 1928.

samen Teilchen zusammenstoßen läßt. Er deutet dies durch die Annahme, daß ein positiver oder negativer Teil der Anregungsenergie des Atoms als kinetische Energie an das stoßende Teilchen abgegeben werden kann und die Differenzfrequenz ausgestrahlt wird. Für diesen Prozeß wird hier eine dem Raman-effekt bzw. der Doppelemmission analoge Formel abgeleitet.

Schließlich wird im Anschluß an eine Arbeit von Franck¹⁾ der Versuch gemacht, das Verhalten der Intensität der Anregung von Spektrallinien durch Stoß mit schnellen Elektronen durch einen solchen Doppelprozeß zu erklären.

Franck diskutiert den Verlauf der Anregungsfunktion einer Spektrallinie, das heißt der Intensität als Funktion der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen. Diese Funktion ist für kleine Geschwindigkeiten null, bis die kinetische Energie der Elektronen gleich der Anregungsenergie des betreffenden Ausgangszustands der Linie wird. Dann steigt sie stark an, hat ein Maximum bei einer Geschwindigkeit, die einer Spannung von nur einigen Volt oberhalb dieser kritischen Spannung entspricht, und sinkt dann wieder gegen Null ab. Dieser Teil der Kurve ist mit der gewöhnlichen Stoßtheorie verschiedentlich berechnet worden. Man erhält eine Kurve, die die Erscheinungen gut wiedergibt, besonders das plötzliche Einsetzen der Funktion bei der kritischen Spannung. Für große Geschwindigkeiten liefert die theoretische Kurve einen monotonen Abfall gegen Null. Untersuchungen mit schnellen Elektronen haben aber gezeigt, daß die Intensität später wieder ansteigt und bei einer Elektronengeschwindigkeit, die etwa 100 Volt entspricht, für alle Linien ein flaches Maximum zu haben scheint. Dies Maximum liegt bei kinetischen Energien, die schon starke Ionisation hervorrufen, und für die der theoretische Wert der direkten Stoßanregung sowie die Extrapolation der experimentellen Anregungsfunktion schon praktisch null ist. Die relativen Intensitäten der einzelnen Linien sind gegenüber dem Verhalten bei kleinen Geschwindigkeiten völlig verschoben, so daß ein ganz anderer Prozeß der Anregung zugrunde zu liegen scheint. Franck führt aus, daß die Erscheinung viele Züge eines Wiedervereinigungsleuchtens trägt.

1) J. Franck, *Ztschr. f. Phys.* **47**. S. 509. 1928.

Andererseits zeigt aber Franck auch, daß es sich bei diesem Prozeß nicht um eigentliche Wiedervereinigung handeln kann, hauptsächlich weil ein großer Teil der Versuche in so hohen Feldern ausgeführt ist, daß freiwerdende Sekundärelektronen sehr schnell eine zu hohe Geschwindigkeit erhalten, um wieder eingefangen zu werden. Daher deutet Franck diese Erscheinung durch eine Wiedervereinigung des Atoms mit seinem eigenen Elektron, einen Prozeß, der in der Bohrschen Vorstellung folgendermaßen beschrieben werden kann: Ein Atomelektron erhält von dem stoßenden Teilchen Energie und wird in eine Hyperbelbahn, d. h. in eine Bahn mit höherer als Ionisationsenergie, geworfen. Ehe es aber eine bestimmte Einflußzone des Atoms verlassen hat, fällt es unter Emission von Licht in irgend eine Ellipsenbahn zurück, so daß das Atom nun im angeregten Zustand ist.

Hier soll die Frage behandelt werden, wie ein solcher Prozeß nach den Vorstellungen der Quantenmechanik beschrieben werden kann. Offenbar kann man dann nicht mehr davon sprechen, daß das Atom rekombiniert, ehe das Sekundärelektron eine bestimmte Einflußzone des Atoms verlassen hat. Es liegt aber nahe, zu versuchen, diese Erscheinung zu deuten durch einen Prozeß, in dem gleichzeitig, in einem Elementarakt, das Atom Energie von dem stoßenden Elektron aufnimmt und Licht emittiert, so daß es dann in einem Zustand diskreter Energie zurückbleibt und nun befähigt ist, in einem zweiten, unabhängigen Prozeß eine Spektrallinie des diskreten Spektrums zu emittieren. Eine solche Deutung enthält starke Analogien zum Ramaneffekt, der ja auch beschrieben werden kann als das Zusammentreffen zweier Prozesse in einem Elementarakt. Da ein solcher einaktiger Prozeß in dem Moment geschieht, in dem der Stoß auf das Atom einwirkt, würde er alle Erscheinungen deuten, die durch ein Wiedervereinigungsleuchten nicht zu erklären sind.

Die Rechnung ergibt eine Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß, deren Charakter diskutiert wird.

§ 1. Das Zusammenwirken zweier Lichtquanten in einem Elementarakt

Die folgende Rechnung schließt eng an die Arbeiten von P. M. A. Dirac über Emission, Absorption und Dispersion an.

Betrachtet wird die Wechselwirkung eines Atoms mit einem Strahlungsfeld. Um die Anzahl der Freiheitsgrade abzählbar zu machen, sei die Strahlung in einen kubischen Kasten des Volumens V eingeschlossen gedacht, der den Lichtwellen die Bedingung auferlegen möge, sich außerhalb periodisch zu wiederholen. Später wird dieser Kasten als unendlich groß angenommen werden.

Ein solches Strahlungsfeld ist äquivalent mit einem System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren. Denn die Strahlung läßt sich in ebene, linear polarisierte Wellen zerlegen; Ist $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential, so wird

$$\mathfrak{A} = \sum_{\alpha} q^{\alpha} \mathfrak{A}^{\alpha} = \sum_{\alpha} q^{\alpha} e^{\alpha} e^{2\pi i \nu_{\alpha} (\xi_x^{\alpha} x + \xi_y^{\alpha} y + \xi_z^{\alpha} z)},$$

wobei die Komponenten des Vektors $\nu_{\alpha} \xi^{\alpha}$ in üblicher Weise durch ganzzahlige Beziehungen zur Größe des Kastens bestimmt sind, und zu jedem möglichen Vektor $\nu_{\alpha} \xi^{\alpha}$ zwei zueinander und zu ξ^{α} senkrechte Einheitsvektoren e^{α} gehören.

Für großen Hohlraum ist die asymptotische Anzahl der Eigenschwingungen, deren Frequenz zwischen ν und $\nu + \Delta \nu$ liegt

$$(1) \quad Z(\nu) \Delta \nu = \frac{8\pi \nu^2 V}{c^3} \Delta \nu.$$

Die Maxwell'schen Gleichungen liefern für die Größen q^{α} die Differentialgleichung des harmonischen Oszillators. Unterwirft man sie der Quantelung, so wird die Hamiltonfunktion der Strahlung

$$\sum H^{\alpha} = \sum_{\alpha} h \nu_{\alpha} (n_{\alpha} + \tfrac{1}{2}).$$

Ein Zustand s des Strahlungsfeldes ist beschrieben durch Angabe des Zustands aller Oszillatoren $s = (n_1 \dots n_{\alpha} \dots)$, und die Energiedifferenz zweier Hohlraumzustände ist

$$h \nu_{ss'} = \sum_{\alpha} h \nu_{\alpha} (n_{\alpha} - n_{\alpha}').$$

Die Matrixelemente von q^{α} sind

$$(2) \quad \begin{cases} q_{ss'}^{\alpha} = \sqrt{\frac{h c^2}{2 \pi \nu_{\alpha} V}} (n_{\alpha} + 1) & \text{für } n_{\alpha}' = n_{\alpha} + 1, n_{\beta}' = n_{\beta}; \\ = \sqrt{\frac{h c^2}{2 \pi \nu_{\alpha} V}} \cdot n_{\alpha} & \text{für } n_{\alpha}' = n_{\alpha} - 1, n_{\beta}' = n_{\beta}; \\ = 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Ein Atom mit raumfestem Kern, der Hamiltonfunktion H_A , den stationären Zuständen n und den Eigenfrequenzen $\nu_{nn'}$ sei in Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld. Dann ist die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems

$$H = \sum_a H^a + H_A + H'.$$

Die Wechselwirkungsenergie H' ergibt sich aus der Hamiltonfunktion des Elektrons

$$H_{el} = \frac{\mathfrak{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{e}{mc} (\mathfrak{p} \mathfrak{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathfrak{A}^2.$$

$\mathfrak{p}$ bzw. q ist der Impuls- bzw. Koordinatenvektor eines Atom-
elektrons, V die potentielle Energie des Elektrons im Atom
und $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential des Strahlungsfeldes am Ort des
Elektrons. Die zweigliedrige Wechselwirkungsenergie

$$H' = \frac{e}{mc} (\mathfrak{p} \mathfrak{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathfrak{A}^2$$

läßt sich leicht in eine einfachere Form überführen. Bilden
wir nämlich die zu H_{el} gehörige Wirkungsfunktion

$$L = \dot{q} \mathfrak{p} - H_{el}$$

und drücken sie mit Hilfe von $\dot{q} = \frac{\partial H_{el}}{\partial \mathfrak{p}}$ als Funktion von q
und $\dot{q}$ aus,

$$L(\dot{q}, q) = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - V(q) - \frac{e}{c} (\dot{q} \mathfrak{A}),$$

so ist sie äquivalent einer anderen Wirkungsfunktion

$$\bar{L}(\dot{q}, q) = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - V(q) + \frac{e}{c} \left(q \frac{d\mathfrak{A}}{dt} \right),$$

die aus der ersten durch Hinzufügen des totalen zeitlichen
Differentials $\frac{d}{dt} (q \mathfrak{A})$ hervorgegangen ist. Bilden wir hieraus
die zugehörige Hamiltonfunktion $\bar{H}_{el}$, so erhalten wir

$$\bar{H}_{el} = \frac{\mathfrak{p}^2}{2m} + V(q) - \frac{e}{c} \left(q \frac{d\mathfrak{A}}{dt} \right).$$

Wenn die Wellenlänge des Lichts groß gegen die Atom-
dimensionen ist, kann man die räumliche Schwankung von $\mathfrak{A}$
innerhalb des Atoms vernachlässigen, so daß $\frac{d\mathfrak{A}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} = \dot{\mathfrak{A}}$.

Man erhält für die Wechselwirkungsenergie nach Einführung des elektrischen Moments $\mathfrak{P} = \sum_r e \mathbf{q}_r$ (die Summe ist über alle Atomelektronen zu erstrecken),

$$H' = -\frac{1}{c} (\mathfrak{P} \mathfrak{U}),$$

wobei man für $\mathfrak{U}$ seinen Wert an der Stelle x_0, y_0, z_0 des Atommittelpunkts setzen kann. Da $\frac{1}{c} \mathfrak{U}$ gleich der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ der Strahlung ist, reduziert sich die Wechselwirkungsenergie unter der gemachten Voraussetzung auf die potentielle Energie des elektrischen Moments $\mathfrak{P}$ gegen das Lichtfeld.

H' wird als Störungsenergie aufgefaßt und die Eigenfunktion des Gesamtsystems wird nach den Eigenfunktionen des ungestörten Systems entwickelt,

$$\psi = \sum a_{ns} \psi_{ns}.$$

Macht man die Annahme, daß das ungestörte System zurzeit $t = 0$ im Zustand n^0, s^0 sei, so liefert die Störungstheorie für Zeiten, die klein sind gegen die mittlere Verweilzeit für die Wahrscheinlichkeitsamplituden a_{ns} in erster Näherung

$$a_{ns}^{(1)} = H'_{ns, n^0 s^0} \frac{1 - e^{2\pi i (\nu_{nn^0} + \nu_{ss^0}) t}}{h(\nu_{nn^0} + \nu_{ss^0})},$$

in zweiter Näherung

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} a_{ns}^{(2)} &= \sum_{n's'} \frac{H'_{nn's's'} H'_{n's's', n^0 s^0}}{h(\nu_{nn'} + \nu_{s's^0})} \\ &\cdot \left[\frac{1 - e^{2\pi i (\nu_{nn'} + \nu_{s's'}) t}}{h(\nu_{nn'} + \nu_{s's'})} - \frac{1 - e^{2\pi i (\nu_{nn^0} + \nu_{ss^0}) t}}{h(\nu_{nn^0} + \nu_{ss^0})} \right]. \end{aligned} \right.$$

Die erste dieser bekannten Gleichungen liefert Absorption und Emission, die zweite außer dem Ramaneffekt und der Dispersion noch die Effekte der simultanen Emission und der simultanen Absorption zweier Lichtquanten, die hier näher untersucht werden sollen.

Um zuerst die Doppelemission zu berechnen, sei das Atom zur Zeit $t = 0$ im angeregten Zustand n^0 , und im Hohlraum sei nur eine Eigenschwingung

$$\mathfrak{U}^a = e^{2\pi i \nu_a (\xi_x^\alpha x + \xi_y^\alpha y + \xi_z^\alpha z)},$$

deren Frequenz ν_a nicht mit einer Eigenfrequenz des Atoms übereinstimmt, stark angeregt; d. h.

$$n_a^0 \gg 1; \quad n_\beta^0 = 0 \quad \text{für} \quad \beta \neq a; \quad \nu_a \neq \nu_{nn'}.$$

Wegen der Eigenschaften der Oszillatormatrizen q^a (2) in

$$H'_{nn's's'} = \sum_a \dot{q}_{ss'}^a (\mathfrak{P}_{nn'} \mathfrak{A}^a)$$

kann $H'_{nn's's'} H'_{n'n^0s's^0}$ nur dann von Null verschieden sein, wenn s aus s^0 hervorgeht entweder durch Absorption eines Lichtquants ν_a der eingesandten Frequenz und Emission eines beliebigen anderen Lichtquants ν_β — dies ergibt den *Raman-effekt* und die Dispersion — oder durch Emission zweier Lichtquanten. Es wird sich dann zeigen, daß bei festem ν_a bei Erhaltung der Gesamtenergie in jedem Fall nur Emission einer bestimmten Frequenz möglich ist. Um für beide Fälle gemeinsam weiterrechnen zu können, möge in den folgenden Formeln stets bei doppeltem Vorzeichen das obere für den Ramaneffekt und Dispersion, das untere für die Doppelemission stehen. Dann wird

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} a_{ns}^{(2)} &= \frac{\dot{q}_{n_a^0 \pm 1, n_a^0}^a \dot{q}_{1,0}^\beta}{c^2} \sum_{n'} \left[\frac{(\mathfrak{P}_{nn'} \mathfrak{A}^a) (\mathfrak{P}_{n'n^0} \mathfrak{A}^\beta)}{h(\nu_{n'n^0} + \nu_\beta)} \right. \\ &\quad \cdot \left. \left\{ \frac{1 - e^{2\pi i (\nu_{nn'} \mp \nu_a) t}}{h(\nu_{nn'} \mp \nu_a)} - \frac{1 - e^{2\pi i (\nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_a) t}}{h(\nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_a)} \right\} \right. \\ &\quad + \frac{(\mathfrak{P}_{nn'} \mathfrak{A}^\beta) (\mathfrak{P}_{n'n^0} \mathfrak{A}^a)}{h(\nu_{n'n^0} \mp \nu_a)} \\ &\quad \left. \left\{ \frac{1 - e^{2\pi i (\nu_{nn'} + \nu_\beta) t}}{h(\nu_{nn'} + \nu_\beta)} - \frac{1 - e^{2\pi i (\nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_a) t}}{h(\nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_a)} \right\} \right]. \end{aligned} \right.$$

$a_{ns}^{(2)}$ ist nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn ν_β in der Umgebung oder in der Nullstelle eines der 3 Nenner

$$\nu_{n'n^0} + \nu_\beta, \quad \nu_{nn'} + \nu_\beta, \quad \nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_a$$

liegt. Die Umgebungen der Nullstellen der ersten beiden Nenner liefern Wahrscheinlichkeiten für Prozesse, bei denen nicht der Energiesatz gewahrt ist, nämlich für Übergänge des Atoms von n^0 nach n unter Absorption bzw. Emission eines Quants der eingesandten Frequenz ν_a und Emission einer Eigenfrequenz des Atoms.

Diesen Übergängen entsprechen aber nicht wirkliche Prozesse, sie beruhen auf der Eigenart der hier angewendeten Methode der Variation der Konstanten. Hierbei wird nämlich angenommen, daß die Störungsenergie H' zur Zeit Null zu wirken beginnt, während sie in Wirklichkeit ununterbrochen wirkt. Dieser Einschaltvorgang ist die Ursache des Auftretens der abnormen Übergänge.

Wesentlich ist dagegen die Umgebung der Nullstelle des 3. Nenners, der die Änderung der Gesamtenergie bei dem Prozesse darstellt. Für solche Frequenzen ν_β in der Umgebung von $\nu' = \nu_{n'n} \pm \nu_\alpha$ sind die additiven Glieder

$$\frac{1 - e^{2\pi i(\nu_{nn'} \mp \nu_\alpha)t}}{h(\nu_{nn'} \mp \nu_\alpha)}, \quad \frac{1 - e^{2\pi i(\nu_{nn'} + \nu_\beta)t}}{h(\nu_{nn'} + \nu_\beta)}$$

zu vernachlässigen, und man erhält, wenn man noch für die Matricelemente der q ihre Werte aus (2) einsetzt

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} |a_{ns}^{(2)}|^2 &= \frac{4\pi^2 \hbar^2}{V^2} \cdot \left(n_\alpha^0 + \binom{0}{1} \right) \\ &\cdot \left| \sum_{n'} \frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e^\alpha) (\mathfrak{P}_{n'n^0} e^\beta)}{h(\nu_{n'n^0} + \nu_\beta)} + \frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e^\beta) (\mathfrak{P}_{n'n^0} e^\alpha)}{h(\nu_{n'n^0} \mp \nu_\alpha)} \right|^2 \\ &\cdot \frac{4 \sin^2 \pi(\nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_\alpha)t}{h^2(\nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_\alpha)^2} \cdot \end{aligned} \right.$$

(Das Zeichen $\binom{0}{1}$ bedeutet, daß für Dispersion und Raman-effekt 0, für Doppelemision 1 zu setzen ist.) Die Wahrscheinlichkeit des Prozesses erhält man durch Summation von $|a_{ns}^{(2)}|^2$ über alle β , für die ν_β in der Nähe von ν' liegt. Geht man in üblicher Weise bei großem Hohlraum von $\sum_\beta$ zum Integral über die Anzahl aller Eigen-

schwingungen $\mathfrak{U}^\beta$, $\int Z(\nu_\beta) d\nu_\beta$ (1) über, so erhält man wegen des scharfen Maximums des Integranden an der Resonanzstelle

$$\begin{aligned} \sum_\beta |a_{ns}^{(2)}|^2 &= \frac{8\pi^2 \hbar^2}{V^2} \cdot \frac{1}{3} \left(n_\alpha^0 + \binom{0}{1} \right) \\ &\cdot \left| \sum_{n'} \left(\frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e^\alpha) \mathfrak{P}_{n'n^0}}{h(\nu_{n'n^0} + \nu_\beta)} + \frac{\mathfrak{P}_{nn'} (\mathfrak{P}_{n'n^0} e^\alpha)}{h(\nu_{n'n^0} \mp \nu_\alpha)} \right) \right|^2 \\ &\cdot \int Z(\nu_\beta) \frac{2 \sin^2 \pi(\nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_\alpha)t}{h^2(\nu_{nn^0} + \nu_\beta \mp \nu_\alpha)^2} d\nu_\beta \end{aligned}$$

$$\sum_{\beta} |a_{n\beta}^{(2)}|^2 = \frac{64\pi^4 \nu'^3}{3\hbar c^3} \cdot \frac{2\pi \hbar \nu_\alpha \left(n_{\alpha^0} + \binom{0}{1} \right)}{V} \cdot \sum_{n'} \left(\frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e^\alpha) \mathfrak{P}_{n'n^0}}{\hbar(\nu_{n'n} \pm \nu_\alpha)} + \frac{\mathfrak{P}_{nn'} (\mathfrak{P}_{n'n^0} e^\alpha)}{\hbar(\nu_{n'n^0} \mp \nu_\alpha)} \right)^2 \cdot t.$$

Diese Formel hat nur dann Sinn, wenn $\nu' > 0$ ist. Doppel-emission ist also nur dann möglich, wenn $\nu_{n^0n} > 0$ und die eingesandte Frequenz $\nu_\alpha < \nu_{n^0n}$ ist.

Nimmt man an, daß nicht nur eine einzige Eigenfunktion des Hohlraums zu Beginn stark angeregt ist, sondern daß eine Spektrallinie endlicher Breite eingesandt worden ist, und betrachtet man im Fall der Doppelemmission die Wahrscheinlichkeit der Emission von ν_α nicht genau in die eine Eigenfunktion $\mathfrak{A}^\alpha$, sondern in einen schmalen Frequenzbereich $\Delta\nu$, so ist die obige Formel noch über alle Eigenschwingungen $\mathfrak{A}^\alpha$ mit Frequenz zwischen ν und $\nu + \Delta\nu$ zu summieren. Benutzt man die Funktion $\varrho(\nu)$ der mittleren monochromatischen Strahlungsdichte, definiert durch

$$(6) \quad V \varrho(\nu) \Delta\nu = \sum_{\nu < \nu_\alpha < \nu + \Delta\nu} \hbar \nu_\alpha n_{\alpha^0},$$

so erhält man als Wahrscheinlichkeit der Doppelemmission pro Zeiteinheit

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} w_{n n^0}^{\alpha} &= \frac{64\pi^4 \nu'^3}{3\hbar c^3} \cdot 2\pi \left(\varrho(\nu) + \frac{8\pi \nu^3 \hbar}{c^3} \right) \Delta\nu \\ &\quad \cdot \frac{1}{3} \left| \sum_{n'} \left(\frac{\mathfrak{P}_{nn'} \mathfrak{P}_{n'n^0}}{\hbar(\nu_{n'n} - \nu)} + \frac{\mathfrak{P}_{nn'} \mathfrak{P}_{n'n^0}}{\hbar(\nu_{n'n^0} + \nu)} \right) \right|^2. \end{aligned} \right.$$

Es zeigt sich also, daß bei unbesetztem Hohlraum eine Wahrscheinlichkeit für eine spontane Simultanemission zweier Lichtquanten besteht; und zwar sind alle Frequenzaufteilungen möglich. Wird Licht der Frequenz ν eingesandt, so verhält sich der Anteil der erzwungenen Emission der Frequenz ν' hinsichtlich seiner Intensität so, als ob ein virtueller Oszillator mit dem Moment

$$\mathfrak{P}_{n n^0}^{\alpha} = \sqrt{2\pi \varrho(\nu)} \mathfrak{p}_{n n^0}^{\alpha}$$

mit

$$(8) \quad \mathfrak{p}_{n n^0}^a = \sum_{n'} \left(\frac{(\mathfrak{P}_{n n'}, \mathfrak{e}) \mathfrak{P}_{n' n^0}}{h(\nu_{n' n} - \nu)} + \frac{\mathfrak{P}_{n n'} (\mathfrak{P}_{n' n^0} \mathfrak{e})}{h(\nu_{n' n^0} + \nu)} \right)$$

die Frequenz ν' spontan emittiert. Die Stärke der erzwungenen Doppelemmission ist für normale Strahlungsdichten ganz bedeutend kleiner als die entsprechende spontane Doppelemmission. (Es besteht dasselbe Verhältnis wie zwischen gewöhnlicher erzwungener und spontaner Emission). Diese Formel (8) ist völlig analog der für den Ramaneffekt, in der das maßgebende Moment

$$\mathfrak{p}_{n n^0}^r = \sum \left(\frac{(\mathfrak{P}_{n n'} \mathfrak{e}) \mathfrak{P}_{n' n^0}}{h(\nu_{n' n} + \nu)} + \frac{\mathfrak{P}_{n n'} (\mathfrak{P}_{n' n^0} \mathfrak{e})}{h(\nu_{n' n^0} - \nu)} \right)$$

ist. Da die beobachtete Intensität außerdem von der Anzahl der Atome im Ausgangszustand abhängt, und das in diesem Fall ein angeregter Zustand ist, so wird die Erscheinung wegen der starken spontanen Emission kaum beobachtbar sein. Vielleicht wäre sie aber bei metastabilen Zuständen zu finden, wenn die spontane Emissionswahrscheinlichkeit, also $|P_{n n^0}|^2$, gering ist.

Der inverse Prozeß der Doppelabsorption dagegen ist der Anzahl der Atome im Grundzustand proportional. Die Rechnungen in diesem Fall verlaufen im wesentlichen analog. Nur sei der Anfangszustand n^0 des Atoms diesmal etwa der Grundzustand, und es sei vor Einsetzen der Störung im Hohlraum nur Licht zweier schmaler Spektralbereiche der mittleren Frequenz ν bzw. ν' enthalten, deren mittlere Frequenzsumme gleich einer Eigenfrequenz des Atoms ist, $\nu + \nu' = \nu_{n n^0}$. Die Eigenfunktionen jedes Spektralbereichs mögen gleiche Fortpflanzungsrichtung $\mathfrak{s}$ bzw. $\mathfrak{s}'$ und gleiche Polarisation $\mathfrak{e}$ bzw. $\mathfrak{e}'$ haben.

Aus den gleichen Überlegungen wie vorher wird die Amplitude der Wahrscheinlichkeit des Übergangs von n^0 nach n , $a_{n s}^2$, (3) nur dann wesentlich von Null verschieden sein, wenn der Hohlraumzustand s aus s^0 hervorgeht durch Absorption eines Lichtquants ν_α des Spektralbereichs ν und eines anderen ν_β des Spektralbereichs ν' . Für solche Übergänge wird mit Vernachlässigung entsprechender Glieder wie in (5)

$$\begin{aligned}
 a_{ns}^{(2)} &= \frac{1}{c^2} \dot{q}_{n_a^0-1, n_a^0}^\alpha \dot{q}_{n_\beta^0-1, n_\beta^0}^\beta \\
 &\cdot \sum \left[\frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e^\beta)(\mathfrak{P}_{n'n^0} e^\alpha)}{h(\nu_{n'n^0} - \nu_\alpha)} + \frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e^\alpha)(\mathfrak{P}_{n'n^0} e^\beta)}{h(\nu_{n'n^0} - \nu_\beta)} \right] \\
 &\cdot \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{h}(\nu_{nn^0} - \nu_\alpha - \nu_\beta)t}}{h(\nu_{nn^0} - \nu_\alpha - \nu_\beta)} \\
 &= \frac{2\pi h}{V} \sqrt{n_a^0 \nu_\alpha n_\beta^0 \nu_\beta} \\
 &\cdot \sum_{n'} \left[\frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e')(\mathfrak{P}_{n'n^0} e)}{h(\nu_{n'n^0} - \nu_\alpha)} + \frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e)(\mathfrak{P}_{n'n^0} e')}{h(\nu_{n'n^0} - \nu_\beta)} \right] \\
 &\cdot \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{h}(\nu_{nn^0} - \nu_\alpha - \nu_\beta)t}}{h(\nu_{nn^0} - \nu_\alpha - \nu_\beta)}.
 \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit des Prozesses erhält man durch Summation von $|a_{ns}^{(2)}|^2$ über s , d. h. bei großem Hohlraum durch Integration über ν_α und ν_β . Benutzt wieder die in (6) definierte Funktion $\varrho(\nu)$ die monochromatische Strahlungsdichte pro Volumeneinheit, so erhält man in üblicher Weise wegen der scharfen Resonanz an der Stelle $\nu_\alpha + \nu_\beta = \nu_{nn^0}$

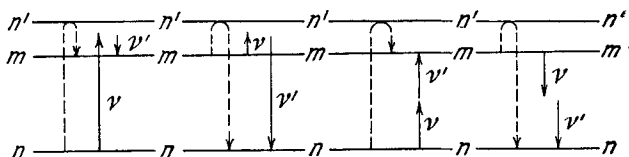
$$\begin{aligned}
 \sum |a_{ns}^{(2)}|^2 &= 4\pi^2 \cdot \left| \sum_{n'} \left[\frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e')(\mathfrak{P}_{n'n^0} e)}{h(\nu_{n'n^0} - \nu)} + \frac{(\mathfrak{P}_{nn'} e)(\mathfrak{P}_{n'n^0} e')}{h(\nu_{n'n^0} - \nu')} \right] \right|^2 \\
 &\cdot \int \varrho(\nu_\alpha) \varrho(\nu_\beta) \frac{4 \sin^2 \pi(\nu_{nn^0} - \nu_\alpha - \nu_\beta)t}{h^2(\nu_{nn^0} - \nu_\alpha - \nu_\beta)^2} d\nu_\alpha d\nu_\beta. \\
 (9) \quad w_{nn^0}^{da} &= \frac{16\pi^4}{h^2} \int \varrho(\nu_{nn^0} - \nu) \varrho(\nu) d\nu |\mathfrak{p}^\alpha e'|^2,
 \end{aligned}$$

wobei $\mathfrak{p}^\alpha$ den in (8) definierten Vektor bedeutet. Das Integral ist über die Breite einer der eingesandten Spektrallinien zu erstrecken. Es zeigt sich, daß die Wahrscheinlichkeit der simultanen Absorption bei gewöhnlichen Lichtdichten kleiner ist, als die der simultanen Emission. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von Doppelemmission zu Doppelabsorption ist dasselbe wie bei gewöhnlicher Emission und Absorption. Die Prozesse werden also das Strahlungsgleichgewicht nicht stören.

Die Häufigkeit dieses Prozesses der Simultanabsorption wird dadurch vergrößert, daß sie der Anzahl der Atome im Grundzustand proportional ist. Andererseits wirkt aber die quadratische Abhängigkeit von der Lichtdichte ungünstig, so daß zur Beobachtung sicher große Lichtintensitäten erforderlich sind.

Zu bemerken ist noch, daß sich beide besprochenen Prozesse ebenso wie der Ramaneffekt so verhalten, als ob zwei Vorgänge, von denen jeder nicht dem Energiesatz genügt, in einem Akt geschehen: Das Atom geht unter Emission oder Absorption einer Frequenz ν vom Zustand n^0 in einen Zwischenzustand n' und von da unter Emission oder Absorption einer Frequenz ν' in den Endzustand n über.

Alle Prozesse werden hier noch einmal schematisch einander gegenübergestellt, und zwar der Einfachheit halber so, daß alle Übergänge zwischen zwei Zuständen n und m , für die $\nu_{mn} > 0$ ist, dargestellt werden. n' ist der beliebige Zwischenzustand. Figg. 1 und 2 stellen den Stokesschen bzw. anti-Stokesschen Fall des Ramaneffekts, Fig. 3 die Doppelabsorption und Fig. 4 die Doppelmission dar.



Die punktierten Linien bedeuten das Verhalten des Atoms, aufwärtsgerichtete Pfeile absorbierte, abwärtsgerichtete emittierte Lichtquanten

Figg. 1—4

§ 2. Das Zusammenwirken von Licht und Stoß in einem Elementarakte

In diesem Teil der Arbeit soll das Zusammenwirken von Licht und stoßenden Teilchen — etwa Elektronen — auf ein Atom betrachtet werden.

Die Elektronenwellen seien in einen kubischen Kasten des Volumens V eingeschlossen, der ihnen dieselbe Bedingung auferlegt, wie der Strahlung, nämlich sich außerhalb periodisch zu wiederholen.

Herrscht keine Wechselwirkung, so ist die Energie der Elektronen nur die kinetische Energie T , und die Eigenfunktionen sind ebene Wellen

$$\psi_{\kappa} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{2\pi i}{h} (p_x^{\kappa} x + p_y^{\kappa} y + p_z^{\kappa} z)},$$

wobei die Komponenten von p^{κ} wie stets durch ganzzahlige Beziehungen zur Größe des Kastens bestimmt sind, und die Anzahl der Eigenschwingungen, deren Energie E_{κ} zwischen E und $E + \Delta E$ und deren Momentvektor p^{κ} im Raumwinkel $\Delta \omega_p$ liegt

$$(10) \quad N(E) \Delta E \Delta \omega_p = \frac{m}{h^3} V \sqrt{2mE} \Delta E \Delta \omega_p$$

ist.

Die Wechselwirkung eines solchen Feldes freier Elektronen und eines Strahlungsfeldes mit einem Atom soll untersucht werden. Die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems ist

$$H = H_A + \sum_a H^a + T + H',$$

wobei die Wechselwirkungsenergie H' in zwei Teile zerfällt,

$$H' = V + U,$$

deren erster V die Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung,

$$V = -\frac{1}{c} (\mathfrak{P} \mathfrak{A}),$$

und deren zweiter U die Wechselwirkung zwischen Atom und Elektron bedeutet, die etwa als Coulombfeld angesetzt werden kann. Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Elektron ist hier vernachlässigt worden.

Ebenso wie im ersten Teil werden die Wahrscheinlichkeitsamplituden $a_{n\kappa s}$ untersucht, und zwar sollen nur solche Prozesse betrachtet werden, bei denen sich zu Anfang keine Strahlung im Hohlraum befindet, bei denen es sich also um reine Emissionsvorgänge handelt. Es sei nur *ein* Elektron

mit der Energie $E_0 = \frac{p_{\kappa 0}^2}{2m}$ im Kasten, und das Atom befinde sich zu Beginn im angeregten oder unangeregten Zustand n^0 .

Da V nicht von den Koordinaten des Elektrons, U nicht von der Strahlung abhängt, wird ein Matricelement von H'

$$H'_{n\kappa s; n' \kappa' s'} = V_{n s; n' s'} \delta_{\kappa \kappa'} + U_{n \kappa; n' \kappa'} \delta_{s s'},$$

und daher fällt in erster Näherung die Übergangswahrscheinlichkeit additiv auseinander in die Einwirkung von Licht allein und von Stoß allein. Ein Zusammenwirken beider kann erst in der zweiten Näherung erhalten werden.

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude in zweiter Näherung ist dann wegen der Eigenschaften der Störungspotentiale

$$(11) \left\{ \begin{aligned} a_{n\kappa s}^{(2)} &= a_{n\kappa}^{(2)} \delta_{s s^0} + a_{ns}^{(2)} \delta_{\kappa \kappa^0} \\ &+ \sum_{n'} \left[\frac{U_{n n' \kappa \kappa^0} V_{n' n^0 s s^0}}{\hbar (\nu_{n' n^0} + \nu_{s s^0})} \right. \\ &\cdot \left(\frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\hbar \nu_{n n'} + E_{\kappa} - E_0) t}}{\hbar \nu_{n n'} + E_{\kappa} - E_0} - \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\hbar \nu_{n n^0} + \hbar \nu_{s s^0} + E_{\kappa} - E_0) t}}{\hbar (\nu_{n n^0} + \nu_{\alpha}) + E_{\kappa} - E_0} \right) \\ &+ \frac{V_{n n' s s^0} U_{n' n^0 \kappa \kappa^0}}{\hbar \nu_{n' n^0} + E_{\kappa} - E_0} \\ &\cdot \left. \left(\frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\nu_{n n'} + \nu_{s s^0}) t}}{\hbar (\nu_{n n'} + \nu_{s s^0})} - \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\hbar \nu_{n n^0} + \hbar \nu_{s s^0} + E_{\kappa} - E_0) t}}{\hbar (\nu_{n n^0} + \nu_{s s^0}) + E_{\kappa} - E_0} \right) \right]. \end{aligned} \right.$$

Hierbei sind die Glieder $a_{n\kappa}^{(2)} \delta_{\kappa \kappa^0}$ und $a_{ns}^{(2)} \delta_{s s^0}$ die Beiträge, die durch Stoß allein oder durch Strahlung allein in zweiter Näherung erzeugt werden. Für Prozesse, in die wirklich beide, Licht und Stoß, eingehen, für die sich also k und s ändert, sind sie Null.

Untersucht wird die Wahrscheinlichkeit der Emission von Licht, dessen Frequenz ν nicht mit einer Eigenfrequenz des Atoms identisch ist. Aus den gleichen Überlegungen wie im vorigen Paragraphen ist $a_{n\kappa s}^{(2)}$ nur für solche Zustände κ, s wesentlich von Null verschieden, für die ungefähr der Energiesatz gewahrt ist, das heißt, für die $\hbar \nu_{n n^0} + \hbar \nu_{\alpha} + E_{\kappa} - E_0$ klein ist, und für solche Zustände sind die additiven Glieder

$$\frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\hbar \nu_{n n'} + E_{\kappa} - E_0) t}}{\hbar \nu_{n n'} + E_{\kappa} - E_0}, \quad \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{\hbar} (\nu_{n n'} + \nu_{\alpha}) t}}{\hbar (\nu_{n n'} + \nu_{\alpha})}$$

zu vernachlässigen. Daher wird

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} a_{n\kappa s}^{(2)} &= \sqrt{\frac{2\pi h\nu_\alpha}{V}} \sum_{n'} \left(\frac{U_{nn'\kappa\kappa^0} \mathfrak{P}_{n'n^0} \mathfrak{A}^\alpha}{h(\nu_{n'n^0} + \nu_\alpha)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mathfrak{P}_{nn'} \mathfrak{A}^\alpha U_{n'n^0\kappa\kappa^0}}{h\nu_{n'n^0} + E_\kappa - E_0} \right) \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{h} (h\nu_{nn^0} + h\nu_\alpha + E_\kappa - E_0)t}}{h\nu_{nn^0} + h\nu_\alpha + E_\kappa - E_0}. \end{aligned} \right.$$

Um die Wahrscheinlichkeit der Emission von Licht eines schmalen Frequenzbereichs $\Delta\nu$ der mittleren Frequenz ν beim Übergang des Atoms vom Zustand n^0 zum Zustand n zu erhalten, ist $|a_{n\kappa s}^{(2)}|^2$ mit der Anzahl der Eigenfunktionen im Bereich $\Delta\nu$, also $Z(\nu)\Delta\nu$, zu multiplizieren und über alle κ zu summieren, was bei großem Hohlraum in ein Integral über $N(E)dE$ (vgl. (10)) übergeht.

Wegen des scharfen Maximums des Integranden erhält man dann üblicher Weise

$$\begin{aligned} \sum_{s \Delta\nu} \sum_{\kappa} |a_{n\kappa s}|^2 &= \frac{2\pi h\nu}{V} Z(\nu). \\ \frac{1}{3} \int &\left| \sum_{n'} \frac{U_{nn'\kappa\kappa^0} \mathfrak{P}_{nn^0}}{h(\nu_{n'n^0} + \nu)} + \frac{\mathfrak{P}_{nn'} U_{n'n^0\kappa\kappa^0}}{h\nu_{n'n^0} + E_\kappa - E_0} \right|^2 d\omega_{\mathfrak{p}\kappa} \\ &\int N(E) \frac{2 - 2 \cos 2\pi \left(\nu_{nn^0} + \nu_\alpha + \frac{E - E_0}{h} \right) t}{(h\nu_{nn^0} + h\nu_\alpha + E - E_0)^2} dt \\ &= \frac{8\pi^3}{3V} \nu Z(\nu) N(E_0 - h(\nu_{nn^0} + \nu_\alpha)) \cdot \Delta\nu \cdot t \\ &\int \left| \frac{\mathfrak{P}_{n'n^0} U_{nn'\kappa\kappa^0}}{h(\nu_{n'n^0} + \nu)} + \frac{\mathfrak{P}_{nn'} U_{n'n^0\kappa\kappa^0}}{h(\nu_{n'n^0} - \nu)} \right|^2 \cdot d\omega_{\mathfrak{p}\kappa}. \end{aligned}$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist auf eine Dichte $1/V$ der einfallenden Elektronen normiert. Bezieht man sie statt dessen auf einen Strom einfallender Elektronen der Stromdichte eins, so ist das Resultat noch mit

$$\frac{V}{v_0} = \frac{V}{\sqrt{\frac{2}{m} E_0}}$$

zu multiplizieren. Setzt man schließlich noch für z und N ihre Werte ein, so erhält man für die Wahrscheinlichkeit des gesuchten Zusammenwirkens

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} w_{nn^0} &= \frac{64 \pi^4}{3} \cdot \frac{\nu^3 m^2}{h^3 c^3} \sqrt{1 - \frac{h(\nu_{nn^0} + \nu)}{E_0}} V^2 \\ &\int \sum_{n'} \left| \frac{U_{nn'\kappa\kappa^0} P_{n'n^0}}{h(\nu_{n'n^0} + \nu)} + \frac{P_{nn'} U_{n'n^0\kappa\kappa^0}}{h(\nu_{n'n} - \nu)} \right|^2 \cdot d\omega_{\nu\kappa}. \end{aligned} \right.$$

Das Resultat ist von der Größe des Kastens V unabhängig, da $U_{n'n^0\kappa\kappa^0}$ V umgekehrt proportional ist.

Speziell sei n^0 ein angeregter und n ein tieferliegender Zustand des Atoms, also $\nu_{n^0 n} > 0$. Dann zeigt es sich, daß das Atom beim Übergang von n^0 nach n Frequenzen ν emittieren kann, die größer oder kleiner als die Anregungsfrequenz $\nu_{n^0 n}$ sind. Die Wahrscheinlichkeit scheint größer zu sein, wenn nur kleine Mengen von Energie an das stoßende Partikel abgegeben werden, wenn also die Frequenz ν nahe an $\nu_{n^0 n}$ liegt. Denn in der obigen Formel kommen in der Summe über n' unter anderem die Glieder vor, in denen $n' = n^0$ oder $n' = n$ ist. Ihnen entsprechen die Werte

$$\begin{aligned} \frac{P_{nn^0} U_{nn^0\kappa\kappa^0}}{h(\nu_{nn^0} - \nu)} & \quad \text{für } n' = n^0, \\ \frac{P_{nn^0} U_{nn\kappa\kappa^0}}{h(\nu_{nn^0} + \nu)} & \quad \text{für } n' = n. \end{aligned}$$

Diese beiden Glieder ergeben eine Resonanz für $\nu = \nu_{n^0 n}$. Wenn ν in der Nähe von $\nu_{n^0 n}$ liegt, werden sie alle anderen weit überwiegen. Bei der entsprechenden Formel für den Ramaneffekt bzw. die Doppelemmission liegt diese Resonanz nicht vor. Dies Resultat scheint mit den experimentellen Ergebnissen von Oldenberg übereinzustimmen.

Für die in der Einleitung besprochene Erscheinung des Anregungsleuchtens sind die Anfangsbedingungen im wesentlichen die gleichen, wie vorher: das Atom sei zu Beginn des Prozesses in einem Anfangszustand n^0 , der etwa der Grundzustand sein möge, aber die kinetische Energie des stoßenden Elektrons $E_0 = \frac{p_{\kappa^0}^2}{2m}$ sei jetzt wesentlich größer als die Ionisationsenergie des Atoms.

Betrachtet wird die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Atoms zu einem Zustand n des diskreten Spektrums, und

es soll gezeigt werden, daß die Möglichkeit besteht, daß das Atom diesen Zustand auf dem Umweg über das kontinuierliche Spektrum erreicht.

Um die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses zu berechnen, muß noch einmal auf Formel (11) zurückgegriffen werden. Unter der Summe über n' ist hier stets stillschweigend das Integral dE' über das kontinuierliche Spektrum mitverstanden. Die Vernachlässigungen, die von (11) zu (12) führten, sind hier nicht berechtigt; denn die Nenner einiger der vernachlässigten Glieder können jetzt Null werden, auch wenn der Energiesatz gewahrt ist. Aber infolge der Anfangsbedingungen sind doch einige Vereinfachungen zu machen.

Da n^0 den Grundzustand des Atoms, s^0 den unbesetzten Hohlraum darstellen soll, ist notwendig $\nu_{nn^0} > 0$ und $\nu_{ss^0} = \nu_\alpha > 0$. Die Nenner $\nu_{n'n^0} + \nu_\alpha$ der ersten Summe in (11) werden also stets groß sein. In der zweiten Summe dagegen kann es vorkommen, daß alle drei Nenner gleichzeitig Null werden. Wenn wir nur auf solche Prozesse unsere Aufmerksamkeit richten, wird das letzte Glied das erste bei weitem überwiegen und allein die Hauptzüge der Erscheinung wiedergeben.

Daher wird im wesentlichen

$$a_{n\kappa s}^{(2)} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\nu_\alpha}{V}} \sum_{n'} \frac{(\mathfrak{P}_{nn'} \mathfrak{A}^{(\alpha)} U_{n'n^0\kappa s^0})}{\hbar\nu_{n'n^0} + E_\kappa - E_0} \cdot \left[\frac{1 - e^{2\pi i(\nu_{nn'} + \nu_\alpha)t}}{\hbar(\nu_{nn'} + \nu_\alpha)} - \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\hbar\nu_{nn^0} + \hbar\nu_\alpha + E_\kappa - E_0)t}}{\hbar(\nu_{nn^0} + \nu_\alpha) + E_\kappa - E_0} \right].$$

Durch formale Umformung ist das auf die Form zu bringen

$$a_{n\kappa s}^{(2)} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\nu_\alpha}{V}} \cdot \frac{1}{\hbar(\nu_{nn^0} + \nu_\alpha) + E_\kappa - E_0} \sum_{n'} (\mathfrak{P}_{nn'} \mathfrak{A}^{(\alpha)} U_{n'n^0\kappa s^0}) \cdot \left[1 - e^{\frac{-2\pi i\left(\nu_{n'n^0} + \frac{E_\kappa - E_0}{\hbar}\right)t}}{\hbar\nu_{n'n^0} + E_\kappa - E_0} \right] \cdot e^{\frac{2\pi i\left(\nu_{nn^0} + \nu_\alpha + \frac{(E_\kappa - E_0)}{\hbar}\right)t}}{\hbar(\nu_{nn^0} + \nu_\alpha) + E_\kappa - E_0} - \frac{1 - e^{2\pi i(\nu_{nn'} + \nu_\alpha)t}}{\hbar(\nu_{nn'} + \nu_\alpha)} \right].$$

Auch hier kommen bei der Summation über n' bzw. Integration über dE' überwiegend die Glieder in Betracht, für die einer

der Nenner klein wird. Liegen die Resonanzstellen im Kontinuum, so hat der Integrand für $\nu_{E' n^0} = E_0 - E_\kappa$ bzw. $\nu_{E' n} = \nu_\alpha$ starke Maxima und wird in größerer Entfernung klein. Das Produkt $\mathfrak{P}_{n E'} U_{E' n^0 \kappa n^0}$ ist in dem kleinen, maßgeblichen Bereich langsam veränderlich, so daß man es konstant gleich dem Wert an der Resonanzstelle setzen und das Integral approximativ auswerten kann. Für das Gebiet diskreter Eigenfunktionen begeht man einen Fehler, wenn man die diskreten Werte $\mathfrak{P}_{n n'}$, $U_{n' n^0 \kappa n^0}$ in n' durch eine stetige Funktion von E' interpoliert und die Summation durch eine Integration ersetzt. Später wird es sich zeigen, daß in dem betrachteten Spezialfall großer Geschwindigkeiten des stoßenden Teilchens dieser Fehler gering ist, da vorwiegend solche Energieänderungen $h \nu_{E' n^0}$, $h \nu_{E' n}$ vorkommen werden, für die die betrachteten Resonanzstellen wirklich im Kontinuum liegen.

Daher wird angenähert

$$\begin{aligned} a_{n \kappa s}^{(2)} &= \sqrt{\frac{2 \pi h \nu_\alpha}{V}} \cdot \frac{1}{h (\nu_{n n^0} + \nu_\alpha) + E_\kappa - E_0} \left[(\mathfrak{P}_{n E'} \mathfrak{Q}^{(a)} U_{E' n^0 \kappa n^0} \right. \\ &\quad \cdot e^{2 \pi i \left(\nu_{n n^0} + \nu_\alpha + \frac{E_\kappa - E_0}{h} \right) t} \int \frac{1 - e^{-2 \pi i \left(\frac{E_\kappa - E_0}{h} + \nu_{E' n^0} \right) t}}{\nu_{E' n^0} + \frac{E_\kappa - E_0}{h}} d \nu_{E' n^0} \\ &\quad \left. + (\mathfrak{P}_{n E^2} \mathfrak{Q}^{(a)} U_{E^2 n^0 \kappa n^0} \int \frac{1 - e^{2 \pi i (\nu_{n E'} + \nu_\alpha) t}}{\nu_{n E'} + \nu_\alpha} d \nu_{n E'}) \right] \\ &= \sqrt{\frac{2 \pi h \nu_\alpha}{V}} \cdot \frac{i \pi}{h (\nu_{n n^0} + \nu_\alpha) + E_\kappa - E_0} \left[(\mathfrak{P}_{n E'} \mathfrak{Q}^{(a)} U_{E' n^0 \kappa n^0} \right. \\ &\quad \cdot e^{2 \pi i \left(\nu_{n n^0} + \nu_\alpha + \frac{E_\kappa - E_0}{h} \right) t} + (\mathfrak{P}_{n E^2} \mathfrak{Q}^{(a)} U_{E^2 n^0 \kappa n^0}) \left. \right]. \end{aligned}$$

Dabei sind die Atomzustände E^1 , E^2 die Stellen der Resonanz, also so in Abhängigkeit von κ und s bestimmt, daß

$$(14) \quad h \nu_{E^1 n^0} + E_\kappa - E_0 = 0, \quad \nu_{n E^2} + \nu_\alpha = 0.$$

Um die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Atoms vom Zustand n^0 zum Zustand n zu erhalten, ist $|a_{n \kappa s}^{(2)}|^2$ über κ und s zu summieren. Zuerst sei die Summation über κ ausgeführt, die für großen Hohlraum wie vorher in eine Integration über $N(E) dE_\kappa d w_\kappa$ [vgl. (10)] übergeht. Wieder kommt nur das Gebiet in Betracht, in dem der Nenner, der

die Erhaltung der Gesamtenergie bei dem Prozesse darstellt, klein wird, und da für diese Stelle die Atomzustände E^1 und E^2 gleich sind, $E^1 = E^2 = E$, erhält man

$$(15) \quad \left\{ \sum_{\kappa} |a_{n s \kappa}^{(2)}|^2 = \frac{2\pi^3 h \nu_a}{V} N(E_0 - h \nu_{En^0}) |\mathfrak{P}_{nE} \mathfrak{A}^a|^2 \cdot \int |U_{En^0 \kappa \kappa^0}|^2 d\omega_{\kappa} \cdot \frac{4\pi^2}{h} \cdot t \right.$$

Dabei ist der Zustand E und die Energieabgabe des stoßenden Elektrons, $E_{\kappa} - E_0$, wegen (14) so in Abhängigkeit von s , d. h. ν_a bestimmt, daß

$$(16) \quad h \nu_{nn^0} + h \nu_a + E_{\kappa} - E_0 = 0, \quad E_0 - E_{\kappa} = h \nu_{En^0}, \quad \nu_a = \nu_{En}.$$

Formel (15) gibt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom in den Zustand n übergeht und dabei ein Lichtquant der Frequenz $\nu_a = \nu_{En}$ in die Eigenschwingung $\mathfrak{A}^a$ des Hohlraums ausstrahlt. Die Formeln (16) zeigen, daß dieser Prozeß sich so verhält, als ob zwei getrennte Vorgänge, deren jeder dem Energiesatz genügt, in einem Akt geschehen, nämlich Ionisation des Atoms durch Stoß, wobei das Elektron die Energie $h \nu_{En^0}$ abgibt, und nachfolgende Rekombination unter Ausstrahlung der Frequenz $\nu_a = \nu_{En}$.

Um die Gesamtwahrscheinlichkeit des Übergangs des Atoms in den Zustand n zu erhalten, ist (15) noch über alle s bzw. alle a zu summieren, was, wie im ersten Paragraphen, in eine Integration über $Z(\nu_a) d\nu_a$ übergeht. Bezieht man schließlich wieder die Wahrscheinlichkeit anstatt auf eine Dichte $1/V$ der einfallenden Elektronen auf eine Stromdichte von einem Elektron pro Sekunde durch einen Querschnitt senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Elektronen, so hat man mit $\frac{Vm}{\sqrt{2mE_0}}$ zu multiplizieren, und man erhält für die Wahrscheinlichkeit des Überganges des Atoms von n^0 nach n

$$\begin{aligned} w_{nn^0} &= \frac{8\pi^5}{3} \sqrt{\frac{m}{2E_0}} \int \nu_{En} Z(\nu_{En}) |P_{nE}|^2 \cdot N(E_0 - h \nu_{En^0}) \\ &\quad \cdot \int |U_{En^0 \kappa \kappa^0}|^2 d\omega_{\kappa} d\nu_{En} \\ &= \frac{64\pi^6}{3} \frac{m^2}{h^3 c^3} V^2 \int \nu_{En}^3 |P_{nE}|^2 \sqrt{1 - \frac{h \nu_{En^0}}{E_0}} \\ &\quad \cdot \int |U_{En^0 \kappa \kappa^0}|^2 d\omega_{\kappa} d\nu_{En}. \end{aligned}$$

Drückt man noch die in der Formel vorkommenden Matricelemente aus durch den Emissionskoeffizienten

$$A_{nE} = \frac{64 \pi^4 \nu_{En}^3}{3 c^3 h} |P_{nE}|^2$$

und durch den theoretischen Wert der Ionisationswahrscheinlichkeit durch Stoß [vgl. etwa Born¹⁾], der in dieser Bezeichnung

$$S_{En^0} = \frac{4 \pi^2 m^2}{h^4} \sqrt{1 - \frac{h \nu_{En^0}}{E_0}} \int |U_{En^0 \kappa \kappa^0}|^2 d\omega_{\kappa}$$

lautet, so erhält man die Endformel

$$(17) \quad w_{n n^0} = \frac{h}{4} \int A_{nE} S_{En^0} dE.$$

Es zeigt sich nachträglich, daß der vorher gemachte Ansatz der Interpolation der diskreten Matricelemente durch eine stetige Funktion der Energie gerechtfertigt war. Denn die Wahrscheinlichkeit der Stoßanregung im diskreten Spektrum wird bei großen Geschwindigkeiten des stoßenden Elektrons klein und ist nur für Übergänge ins Kontinuum wesentlich, wie etwa aus Betrachtung der Bornschen Formeln folgt. Es ist daher auch in der Endformel hinreichend, das Integral nur über das Kontinuum zu erstrecken.

Dieser Prozeß der Stoßionisation und gleichzeitigen Rekombination ist ein Analogon zu dem von Franck angegebenen, in der Einleitung besprochenen Prozeß. Daß es sich wirklich um einen einheitlichen Akt und nicht um zwei voneinander unabhängige Prozesse handelt, geht aus der Proportionalität der Häufigkeit mit t hervor. Denn die Häufigkeit der Aufeinanderfolge zweier unabhängiger Prozesse — etwa der Anregung durch Stoß und späterer Lichtemission nach einer Verweilzeit von 10^{-8} sec — muß für Zeiten, die klein sind gegen 10^{-8} , und für diese gilt die Rechnung, immer proportional t^2 sein.

Diese Formel bedeutet die Wahrscheinlichkeit der Anregung des Zustands n durch Stoß mit schnellen Elektronen. Das Atom kann dann in einem zweiten, unabhängigen Prozeß

1) M. Born, Ztschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926; Nachrichten der Göttinger Ges. der Wissenschaften 1926, S. 146.

die Linien des diskreten Spektrums emittieren. Formel (17) macht es verständlich, daß das Maximum der Intensitäten dieser Linien in der Gegend liegt, wo die Gesamtionisation $\int S_{E n^0} dE$ groß ist. Außerdem erklärt sie die völlige Verschiebung der Intensitäten gegenüber der direkten Stoßanregung, bei der die Anregung des Zustands n einem Matricelement $|U_{n n^0 \propto \kappa^0}|^2$ proportional ist, gibt also qualitativ die in der Einleitung besprochenen Erscheinungen wieder.

Schließlich soll noch eine Abschätzung der Größenordnung der Wahrscheinlichkeit einer solchen Anregung im Verhältnis zur Ionisationswahrscheinlichkeit gegeben werden.

Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist

$$w_I = \int S_{E n^0} dE,$$

und daher ist

$$\frac{w_{n n^0}}{w_I} = \frac{h}{4} \cdot \frac{\int A_{n E} S_{E n^0} dE}{\int S_{E n^0} dE}.$$

Ist A ein Mittelwert von $A_{n E}$, so ist

$$w_{n n^0} \simeq \frac{h}{4} \bar{A} \int S_{E n^0} dE,$$

und

$$\frac{w_{n n^0}}{w_I} \simeq \frac{h}{4} \bar{A}.$$

Nun ist

$$\int A_{n E} dE \simeq \bar{A} \Delta E,$$

der Emissionskoeffizient für das ganze Kontinuum, größenordnungsmäßig ebenso groß wie der Emissionskoeffizient für eine Linie des diskreten Spektrums. Und dieser stellt die reziproke mittlere Verweilzeit dar, ist also etwa 10^8 sec^{-1} .

Daher ist

$$\bar{A} \simeq \frac{10^8}{\Delta E}$$

und

$$\frac{w_{n n^0}}{w_I} \simeq \frac{h \cdot 10^8}{\Delta E} = \frac{10^8}{\Delta \nu}.$$

Da die Breite des kontinuierlichen Spektrums etwa

$$\Delta \nu = 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

ist, so wird

$$\frac{w_{n\ n^0}}{w_1} \simeq \frac{10^8}{10^{15}} \simeq 10^{-7}.$$

Diese Abschätzung ist sehr roh. Eine genauere Betrachtung des Verhaltens dieser Übergangswahrscheinlichkeit ist aber nur durch numerische Auswertung der Matrixelemente P_{nE} , U_{En^0} etwa für Wasserstoff zu erhalten.

Der Bruch $\frac{w_{n\ n^0}}{w_1}$ bedeutet die Anzahl der Atome, die durch einen einaktigen Doppelprozeß direkt in den Zustand n gebracht werden, im Verhältnis zur Anzahl der ionisierten Atome. Experimentell gemessen wird die Intensität einer Linie, z. B. der Resonanzlinie $\nu_{n^1\ n^0}$. Da die Atome, die in einen höheren Zustand n gebracht werden, meist auch die Resonanzlinie $\nu_{n^1\ n^0}$ ausstrahlen können, wird die beobachtete Intensität nicht nur $w_{n^1\ n^0}$ proportional sein, sondern von der Übergangswahrscheinlichkeit $w_{n\ n^0}$ in alle höheren Zustände abhängen.

Hrn. Professor Born danke ich vielmals für freundliche Hilfe und Anregung, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Ebenso bin ich Hrn. V. Weisskopf für Rat und Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

John Hopkins University.

(Eingegangen 7. Dezember 1930)
