

J. Blaton.

O dyspersji światła w otoczeniu linii kwadруполоwych.

Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien.

Zusammenfassung.

Die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel ist nur so lange gültig, als wir uns nicht in der Umgebung „dipolmässig“ verbotener Linien befinden. Um eine auch in der Umgebung von Quadrupollinien gültige Dispersionsformel zu erhalten, muss man die Phasenänderung des Lichtes innerhalb des streuenden Atoms berücksichtigen. Das Problem wird wellenmechanisch behandelt und man erhält für den Brechungsindex p in der Umgebung einer Quadrupollinie:

$$p = 1 + \frac{c^3 N}{4\pi^3} \frac{v^2}{v_{lk}^4} \frac{g_l}{g_k} A_k^l \frac{1}{v_{lk}^2 - v^2} \cong 1 + \frac{c^3 N}{4\pi^3} \frac{1}{v_{lk}^2} \frac{g_l}{g_k} A_k^l \frac{1}{v_{lk}^2 - v^2},$$

wo N die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit, v_{lk} die Frequenz der Quadrupollinie, v die Frequenz des einfallenden Lichtes, g_l und g_k die statistischen Gewichte der Zustände, zwischen denen der betrachtete Quadrupolübergang stattfindet, bedeuten. A_k^l ist die spontane Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand l in den Zustand k . Bekanntlich ist in der Umgebung einer Dipollinie von der Frequenz v_{mn}

$$p = 1 + \frac{c^3 N}{16\pi^3} \frac{1}{v_{mn}^2} \frac{g_m}{g_n} \overline{A_n^m} \frac{1}{v_{mn}^2 - v^2},$$

wo $\overline{A_n^m}$ wieder die spontane Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand m in den Zustand n ist. Die beiden Formeln unterscheiden sich also nur um den Faktor $\frac{1}{4}$. Der Vergleich der Dispersionsformel mit der Erfahrung erlaubt es die von W. P r o k o f j e w in der anomalen Dispersion gefundenen verbotenen Linien der Alkalimetalle, der Quadru-

polstrahlung zuzuschreiben. Zum Schluss wird ein dem f -Summensatz analoger Satz für die Quadrupolstrahlung abgeleitet.

Lwów, Institut für theoretische Physik der technischen Hochschule.

Eingegangen am 29. Dezember 1931.

§ 1. Wstępne rozważania falowo-optyczne.

Formułka dyspersyjna Kramersa i Heisenberga¹⁾ jest tylko wtedy ważna, kiedy nie znajdujemy się w otoczeniu linii, wzbronionych dla promieniowania dipolowego. Pochodzi to stąd, że przy jej wyprowadzaniu nie uwzględniono zmiany fazy światła wewnątrz rozpraszającego atomu. Wskutek tego, pod wpływem fali świetlnej powstaje w atomie tylko moment dipolowy. Jeżeli natomiast uwzględnimy wewnątrz atomu zmianę fazy światła, wówczas wywołuje światło jeszcze moment kwadrupolowy, który może przeważać moment dipolowy przy zbliżeniu się częstości światła wpadającego do częstości linii kwadrupolowej atomu.

Chcąc otrzymać uogólnioną formułę dyspersyjną, któraby była ważna także w otoczeniu linii kwadrupolowych, bierzemy za punkt wyjścia falowo-optyczne rozważania Esmarcha²⁾.

W tym celu obieramy ośrodek dyspergujący, wypełniający półprzestrzeń $y \geq 0$, ograniczoną płaszczyzną xz . Przyjmujemy, że kierunek światła wpadającego jest prostopadły do płaszczyzny xz . Niechaj światło wpadające będzie monochromatyczne i linjowo spolaryzowane. Wektor elektryczny wpadającej fali świetlnej, który obieramy w kierunku osi z niechaj będzie dany przez:

$$E_z^e(y, t) = a e^{2\pi i v \left(t - \frac{y}{c}\right)}$$

Pod wpływem tej fali świetlnej zostają atomy ośrodka dyspergującego pobudzone i wysyłają fale świetlne o tej samej częstości, które nazywamy falami wtórnymi. Przez superpozycję fali wpadającej z falami wtórnymi powstaje fala załamana, którą przyjmujemy przez:

$$E_z^r(y, t) = b e^{2\pi i v \left(t - p \frac{y}{c}\right)}$$

¹⁾ Patrz: M. Born, P. Jordan, W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 35, 565, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81, 109, 1926.

²⁾ W. Esmarch, Ann. d. Phys. 42, 1257, 1913; patrz także P. P. Ewald, (Münchener Diss.) Göttingen 1912; L. Natanson, Bull. int. Acad. Polon. (A) 1914, S. 1, 335; 1916, S. 221; C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48, 1, 1915; R. Lundblad, Ann. d. Phys. 57, 183, 1918; W. Bothe, Ann. d. Phys. 64, 693, 1921.

ρ oznacza tutaj współczynnik załamania, który później obliczymy. Aby znaleźć fale wtórne, rozkładamy ośrodek na warstwy o grubości dy_0 , równoległe do płaszczyzny xz . Obieramy na osi y punkt $P(o, y, o)$ i rozważamy w nim wtórną falę świetlną, pochodzącą od dipolów i kwadrupolów, drgających w warstwie $y = y_0$. Wektor elektryczny tej fali wtórnej jest dany przez: ¹⁾

$$e_z^s dy_0 = -2\pi ik (M_z + \frac{I}{c} B_y^z) N dy_0 e^{-ik|y - y_0|} \quad (1)$$

gdzie $k = \frac{2\pi\nu}{c}$, N oznacza ilość atomów na jednostkę objętości, a M_z jest składową z pobudzonego w atomie momentu dipolowego. Zdefiniowaną przez:

$$\frac{I}{c} B_y^z = \frac{I}{c} \int y_r \mathfrak{J}_z d\tau_r \quad (1a)$$

wielkość uważać możemy za pobudzony w atomie moment kwadrupolowy.²⁾ \mathfrak{J} jest przytem wektorem gęstości prądu, zaś $d\tau_r$ elementem objętościowym. Początkiem układu x_r, y_r, z_r jest środek atomu.

Przez superpozycję tych wszystkich fal wtórnych, pochodzących z poszczególnych warstw — z falą wpadającą, otrzymamy w punkcie $P(o, y, o)$ falę załamaną. Dochodzimy w ten sposób do następującej relacji:

$$be^{-ikpy} e^{2\pi i \nu t} = a e^{-iky} e^{2\pi i \nu t} + \int_y^y e_z^s dy_0 + \int_y^\infty e_z^s dy_0. \quad (2)$$

§ 2. Rozważania kwantowe.

Chcemy teraz obliczyć B_y^z ; należy w tym celu wykonać rachunek zaburzeniowy S c h r ö d i n g e r a dla atomu, znajdującego się pod wpływem fali świetlnej, danej przez:

$$E_z^r(y, t) = b \sin(\omega t - k p y_1 + \delta) \quad (\omega = 2\pi\nu)$$

przyczem δ jest stałą fazową. W rachunku zaburzeniowym, wykonanym przez S c h r ö d i n g e r a ³⁾, musimy w naszym wypadku uwzględnić zmianę fazy światła wewnątrz atomu.

1) W. Esmarch l. c.; J. Blaton, ZS. f. Phys. 69, 835, 1931.

2) Definicja ta momentów kwadrupolowych, opierająca się na gęstości prądu jest w ogólnym wypadku konieczna, ponieważ przez podanie rozkładu gęstości elektryczności, promieniowanie kwadrupolowe w przeciwstawieniu do promieniowania dipolowego nie jest jeszcze jednoznacznie określone.

3) E. S c h r ö d i n g e r, l. c.

Funkcja falowa atomu zaburzonego jest w pierwszym przybliżeniu dana przez:

$$u = \psi_k e^{i \omega_k t} + \mathbf{K} (u_{+1} e^{i(\omega_k + \omega) t + i \delta} + u_{-1} e^{i(\omega_k - \omega) t - i \delta}) \quad (3)$$

przyczem $\mathbf{K} = -\frac{2\pi i e}{hc} \cdot \frac{h}{k}$; ψ_k jest funkcją własną stanu niezaburzonego

atomu, którego energią niech będzie E_k . Wówczas $\omega_k = \frac{2\pi}{h} E_k$,

$u_{\pm 1}$ są zaś określone przez:

$$u_{\pm 1} = \frac{h}{8\pi^2 m} \sum_l \frac{A_{kl}^{\pm}}{r_{kl} \pm r} \psi_l \quad (3a)$$

ψ tworzą tu system zupełny funkcji własnych możliwych stanów niezaburzonych atomów, zaś A_{kl}^{\pm} są współczynnikami, zdefiniowanymi przez:

$$A_{kl}^{\pm} = \int \psi_l^* \frac{\partial \psi_k}{\partial z_l} e^{\mp i k p y_l} d\tau_l \quad (3b)$$

(*oznacza wartość zespolono-sprzężoną). $r_{kl} = \frac{E_k - E_l}{h}$. Znając funkcję falową atomu, zaburzonego przez falę świetlną, możemy obliczyć wektor gęstości prądu. Jego składowa w kierunku osi z jest dana przez: ¹⁾

$$\mathfrak{J}_z = \frac{eh}{4\pi i m} \left\{ u \frac{\partial u^*}{\partial z} - u^* \frac{\partial u}{\partial z} + \mathbf{K} u u^* (e^{i(\omega t - k p y_l + \delta)} + e^{-i(\omega t - k p y_l + \delta)}) \right\} \quad (4)$$

Za u wstawimy wartość (3) i (3a) i kładziemy w pierwszym przybliżeniu:

$$e^{\pm i k p y_l} = 1 \pm i k p y_l.$$

Otrzymamy wówczas:

$$\begin{aligned} \mathfrak{J} = & \frac{eh}{4\pi i m} \cdot \frac{h}{8\pi^2 m} \cdot \mathbf{K} \left\{ \left[\sum_l \frac{A_{kl}^{+*}}{r_{kl} + r} (\psi_l^* \frac{\partial \psi_k}{\partial z} - \psi_k \frac{\partial \psi_l^*}{\partial z}) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \sum_l \frac{A_{kl}^-}{r_{kl} - r} (\psi_k^* \frac{\partial \psi_l}{\partial z} - \psi_l \frac{\partial \psi_k^*}{\partial z}) \right] e^{-i(\omega t + \delta)} + \right. \\ & \left. + \left[\sum_l \frac{A_{kl}^{+*}}{r_{kl} - r} (\psi_l^* \frac{\partial \psi_k}{\partial z} - \psi_k \frac{\partial \psi_l^*}{\partial z}) - \sum_l \frac{A_{kl}^+}{r_{kl} + r} (\psi_k^* \frac{\partial \psi_l}{\partial z} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \psi_l \frac{\partial \psi_k^*}{\partial z}) \right] e^{+i(\omega t + \delta)} \right\} + \frac{eh}{4\pi i m} \cdot \mathbf{K} \cdot |\psi_k|^2 \left[(1 - i k p y_l) e^{i(\omega t + \delta)} + \right. \\ & \left. + (1 + i k p y_l) e^{-i(\omega t + \delta)} \right]. \quad (4a) \end{aligned}$$

¹⁾ I. Waller, ZS. f. Phys. 51, 213, 1928; J. Blaton, l. c.

Uwzględniając, że:

$$\int y_I |\psi_k|^2 d\tau_I = \nu$$

otrzymamy dla B_y^z z (1a) i (4a):

$$B_y^z = K \frac{h}{8\pi^2 m} \left\{ \left[-\sum_l \frac{A_{kl}^{+*}}{\nu_{kl} + \nu} \int y_I \mathfrak{J}_z^{kl} d\tau_I + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_l \frac{A_{kl}^-}{\nu_{kl} - \nu} \int y_I \mathfrak{J}_z^{lk} d\tau_I \right] e^{-i(\omega t + \delta)} + \left[-\sum_l \frac{A_{kl}^{-*}}{\nu_{kl} - \nu} \int y_I \mathfrak{J}_z^{kl} d\tau_I + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_l \frac{A_{kl}^+}{\nu_{kl} + \nu} \int y_I \mathfrak{J}_z^{lk} d\tau_I \right] e^{+i(\omega t + \delta)} \right\} + \frac{e h}{4\pi i m} K \left[-i k p (y^z)_{kk} e^{i(\omega t + \delta)} + \right. \\ \left. + i k p (y^z)_{kk} e^{-i(\omega t + \delta)} \right], \quad (5)$$

przyczem:

$$(\xi \eta)_{kr} = \int \psi_k \xi_I r_I \psi_r^* d\tau_I$$

a \mathfrak{J}_z^{uv} oznacza składową z gęstości prądu przy przejściu atomu niezaburzonego ze stanu μ do stanu ν . Ponieważ: 1)

$$\int y_I \mathfrak{J}_z^{kl} d\tau_I = \pi i e r_{kl} (y z)_{kl}$$

a:

$$A_{kl}^\pm = \frac{4\pi^2 m}{h} \nu_{kl} \left[(z)_{kl} \mp i \frac{k p}{2} (y z)_{kl} \right],$$

więc otrzymamy wkońcu:

$$B_y^z = -K e i k p \frac{h}{2\pi m} \left\{ \frac{2\pi^2 m}{h} \nu_{kl}^2 \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} (y z)_{kl}^2 + \right. \\ \left. + \frac{2\pi^2 m}{h} \sum_l \nu_{kl} \left[(y z)_{kl}^2 + (y^z)_{kk} \right] \sin(\omega t + \delta) \right\}. \quad (5a)$$

Jak to potem wykażemy w § 5, zachodzi następująca relacja:

$$\frac{8\pi^2 m}{h} \sum_l \nu_{lk} (y z)_{lk}^2 = (y^z + z^z)_{kk}, \quad (6)$$

wskutek czego otrzymamy:

$$B_y^z = -\frac{e^2}{c m} p \left\{ \frac{2\pi^2 m}{h} \nu_{kl}^2 \sum_l \frac{\nu_{kl}}{\nu_{kl}^2 - \nu^2} (y z)_{kl}^2 + \right. \\ \left. + \frac{I}{4} (3 y^z - z^z)_{kk} \right\} E_r^z(y_o, t). \quad (5b)$$

1) A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. 61, 338, 1930.

Zauważamy jeszcze, że pobudzony w atomie moment dipolowy jest dany przez:

$$M_z = -\frac{2e^2}{h} \sum_l \frac{v_{kl}}{v_{kl}^2 - v^2} |(z)_{kl}|^2 E_z^r(y_0, t). \quad (5c)$$

§ 3. Współczynnik załamania.

Przejdziemy teraz do obliczenia współczynnika załamania \hat{p} . W tym celu wstawiamy wyniki ostatniego rozdziału (5b) i (5c) w (1) i otrzymujemy:

$$e_z^s(y, t) dy_0 = ikc_1 E_z^r(y_0, t) e^{-ik|y-y_0|} dy_0 \quad (7)$$

przyczem:

$$c_1 = \frac{4\pi e^2}{h} \cdot \sum_l \frac{v_{kl}}{v_{kl}^2 - v^2} |(z)_{kl}|^2 + \frac{2\pi e^2}{c^2 m} \hat{p} \left[\frac{2\pi^2 m}{h} v^2 \sum_l \frac{v_{kl}}{v_{kl}^2 - v^2} |(yz)_{kl}|^2 + \frac{I}{4} (3y^2 - z^2)_{kk} \right]. \quad (7a)$$

Równanie (2) brzmi wówczas:

$$b e^{-ikpy} = a e^{-iky} + ikc_1 b N \left\{ \int_0^y e^{-ikpy_0} e^{-ik(y-y_0)} dy_0 + \int_y^\infty e^{-ikpy_0} e^{ik(y-y_0)} dy_0 \right\}. \quad (2a)$$

Po wykonaniu całkowania otrzymamy:

$$b e^{-ikpy} = a e^{-iky} + c_1 b N \left\{ \frac{I}{\hat{p} - I} e^{-iky} - \frac{2}{\hat{p}^2 - I} e^{-ikpy} \right\}. \quad (2b)$$

Równanie to da się tylko wówczas spełnić, jeżeli:

$$I = -c_1 N \frac{2}{\hat{p}^2 - I}, \quad a = b \frac{c_1 N}{\hat{p} - I}$$

a więc, gdy:

$$b = \frac{2}{\hat{p} + I} a$$

i:

$$\hat{p}^2 - I = \frac{8\pi N e^2}{h} \sum_l \frac{v_{lk}}{v_{lk}^2 - v^2} |(z)_{lk}|^2 + \frac{8\pi N e^2 \hat{p} \cdot k^2}{h} \sum_l \frac{v_{lk}}{v_{lk}^2 - v^2} |(yz)_{lk}|^2 - \frac{\pi N e^2}{m c^2} \hat{p} (3y^2 - z^2)_{kk}. \quad (8)$$

(8) uważać możemy za uogólnioną formułę dyspersyjną, jest ona bowiem także ważna w otoczeniu linii kwadrułowych.

Otrzymałą wyżej formułę dyspersyjną chcemy dyskutować w otoczeniu linii kwadrułowej. Możemy wówczas zaniedbać w (8) człon pierwszy i trzeci, uwzględniając natomiast w drugim tylko te składniki pod sumą, które odnoszą się do częstości ν_{lk} , rozważanej przez nas linii kwadrułowej. Ponieważ p jest mało różne od jedności, wobec tego otrzymamy:

$$\frac{p^2 - 1}{p} \cong 2(p - 1) \cong \frac{8\pi N e^2 k^2}{h} \frac{\nu_{lk}}{4 \nu_{lk}^2 - \nu^2} \sum_{\mu} |(yz)_{k,l,\mu}|^2, \quad (8a)$$

przyczem sumowanie po μ odnosi się do stanów zwyrodniałych, należących do wartości własnej energii E_l . Jeżeli stan k jest także stanem wielokrotnym, wówczas należy wziąć średnią w ten sposób, że sumujemy po wszystkich zwyrodniałych stanach k (sumowanie to oznaczymy wskaźnikiem μ'), dzieląc potem przez wagę statystyczną g_k stanu wyjściowego. Otrzymujemy w ten sposób:

$$p - 1 = \frac{\pi N e^2 k^2}{h} \frac{\nu_{lk}}{\nu_{lk}^2 - \nu^2} \frac{1}{g_k} \sum_{\mu\mu'} |(yz)_{l,\mu',k,\mu}|^2. \quad (9)$$

Wygodniejszym jest wyrażenie współczynnika załamania przez prawdopodobieństwa przejść kwantowych A_k^l , aniżeli przez elementy macierzy (yz) . Jak wiadomo jest: ¹⁾

$$A_k^l = \frac{1}{h \nu_{lk} g_l} \sum_{\mu} \left(E_{k,\mu-2}^{l,\mu} + E_{k,\mu-1}^{l,\mu} + E_{k,\mu}^{l,\mu} + E_{k,\mu+1}^{l,\mu} + E_{k,\mu+2}^{l,\mu} \right)$$

jeżeli $E_{k,\mu}^{l,\mu}$ oznaczają natężenia poszczególnych przejść przy efekcie Zeemana. Ponieważ według Rubinowicza ²⁾ także dla promieniowania kwadrułowego jest ważne twierdzenie sumowe:

$$\sum_{\mu} E_{k,\mu-2}^{l,\mu} = \sum_{\mu} E_{k,\mu-1}^{l,\mu} = \sum_{\mu} E_{k,\mu}^{l,\mu} = \sum_{\mu} E_{k,\mu+1}^{l,\mu} = \sum_{\mu} E_{k,\mu+2}^{l,\mu}$$

więc możemy napisać:

$$A_k^l = \frac{5}{h \nu_{lk} g_l} \sum_{\mu} E_{k,\mu-1}^{l,\mu} = \frac{5}{h \nu_{lk} g_l} \sum_{\mu} E_{k,\mu+1}^{l,\mu}.$$

Elementy macierzy $(yz)_{l,\mu,k,\mu'}$ możemy w następujący sposób wyrazić:

$$(yz)_{l,\mu,k,\mu'} = \frac{1}{2i} \left\{ [z(x + iy)]_{l,\mu,k,\mu'} - [z(x - iy)]_{l,\mu,k,\mu'} \right\}.$$

¹⁾ Handbuch d. Phys. t. XXIII, Berlin 1926.

²⁾ A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. 61, 338, 1930.

Obieramy teraz funkcje własne tak, jak przy efekcie Zeemana, w wypadku, gdy oś z jest kierunkiem pola magnetycznego. Wówczas μ i μ' odpowiadają magnetycznym liczbom kwantowym stanu początkowego i końcowego atomu, a macierze $[z(x+i y)]$ i $[z(x-i y)]$ przejściom $\mu \rightarrow \mu - I$, względnie $\mu \rightarrow \mu + I$. Ponieważ przejścia te wykluczają się wzajemnie, więc otrzymamy:

$$\sum_{\mu\mu'} |(yz)_{\mu, k\mu'}|^2 = \frac{I}{4} \left\{ \sum_{\mu\mu'} |[z(x+i y)]_{\mu, k\mu'}|^2 + \sum_{\mu\mu'} |[z(x-i y)]_{\mu, k\mu'}|^2 \right\}$$

Ponieważ jednak: ¹⁾

$$\sum_{\mu\mu'} [z(x+i y)]_{\mu, k\mu'}^2 = \frac{I}{3\gamma\mu} \sum E_{k, \mu-1}^{l, \mu}$$

a:

$$\sum_{\mu\mu'} [z(x-i y)]_{\mu, k\mu'}^2 = \frac{I}{3\gamma\mu} \sum E_{k, \mu+1}^{l, \mu}$$

przyczem $\gamma = \frac{8\pi^6 e^2 v_{lk}^6}{15 c^5}$, otrzymamy więc wkońcu:

$$\sum_{\mu\mu'} |(yz)_{\mu, k\mu'}|^2 = \frac{c^5 h g_l}{16\pi^6 e^2 v_{lk}^3} A_k^{l, 2} \quad (10)$$

Możemy więc (9) napisać w następującej postaci:

$$p_{--I} = \frac{c^3 N v^2 g_l}{4\pi^3 v_{lk}^2 g_k} A_k^l \frac{I}{v_{lk}^2 - v^2} \quad (9a)$$

Uprościmy dalej powyższe wyrażenie, kładąc w liczniku formułki (9a) w pierwszym przybliżeniu $v = v_{lk}$; otrzymamy wówczas:

$$p_{--I} = \frac{c^3 N I g_l}{4\pi^3 v_{lk}^2 g_k} A_k^l \frac{I}{v_{lk}^2 - v^2} \quad (11)$$

Porównajmy nasz wynik z formułą dyspersyjną w otoczeniu linii dipolowej o częstości ν_{mn} . Jak wiadomo współczynnik załamania wyraża się wówczas przez:

$$p_{--I} = \frac{c^3 N I g_m}{16\pi^3 v_{mn}^2 g_n} \bar{A}_n^m \frac{I}{v_{mn}^2 - \nu^2} \quad (12)$$

¹⁾ A. Rubinowicz, l. c.

²⁾ W wypadku $E_l > E_k$ do którego się też poniższa dyskusja odnosi. Dla $E_l < E_k$ otrzymuje się analogicznie:

$$\sum_{\mu\mu'} |(yz)_{\mu, k\mu'}|^0 = \frac{c^5 h g_k}{16\pi e^2 v_{kl}^3} A_l^k.$$

(Przypisek przy korekcie).

gdzie $\overline{A_n^m}$ oznacza prawdopodobieństwo przejścia dipolowego, przy którym linja o częstoci ν_{mn} zostaje wypromieniowana. Obie formułki są zupełnie podobnie zbudowane i różnią się tylko o czynnik $\frac{1}{4}$.

§ 4. Porównanie powyższych wyników z badaniami doświadczalnemi.

Otrzymane przez nas rezultaty można porównać z wynikami doświadczalnemi. Chcemy zbadać, czy wzbronione linje metali alkalicznych, obserwowane przez Prokofjewa¹⁾ w anomalnej dyspersji można przypisać promieniowaniu kwadrupolowemu. Jeżeli linje te są linjami kwadrupolowemi, to prawdopodobieństwa przejść, przy których one zostają wypromieniowane, są czterokrotnie mniejsze, niż podane przez Prokofjewa, jak to wynika z formułek (11) i (12). Względne prawdopodobieństwa dla tych przejść kwadrupolowych u metali alkalicznych zostały teoretycznie obliczone przez Stevensona.²⁾ Stevenson jednak nie liczy wprost względnych prawdopodobieństw przejść, lecz względne natężenia w absorpcji. Przeliczenie jest zupełnie proste, mianowicie:³⁾

$$\frac{I_{1s-3d}}{I_{1s-2p}} = \frac{5}{3} \frac{\lambda_{1s-3d}^2}{\lambda_{1s-2p}^2} \frac{A_{1s}^{3d}}{A_{1s}^{2p}}$$

przyczem I_{1s-3d} i I_{1s-2p} oznaczają natężenia linij w absorpcji przy przejściu kwadrupolowem ze stanu $3d$ do stanu $1s$, względnie przy przejściu dipolowem ze stanu $2p$ do stanu $1s$. λ jest długością fali, wypromieniowanej przy odpowiednim przejściu. Jeżeli przez \mathcal{L}_p oznaczymy względne prawdopodobieństwa przejść, podane przez Prokofjewa, wówczas mamy:

$$\frac{I_{1s-3d}}{I_{1s-2p}} = \frac{5}{12} \frac{\lambda_{1s-3d}^2}{\lambda_{1s-2p}^2} \mathcal{L}_p.$$

Wyniki dla Na, K i Rb są poniżej podane w tabelce:

$\frac{I_{1s-3d}}{I_{1s-2p}}$	Pierwiastek		
	Na	K	Rb
teoretycznie według Stevensona	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
eksperymentalnie według Prokofjewa	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

1) W. Prokofjew, ZS. f. Phys. 57. 387, 1929.

2) A. F. Stevenson, Roy. Soc. Proc. London (A) 128, 591, 1930.

3) A. F. Stevenson, l. c.

Znaczna rozbieżność wyników teoretycznych i eksperymentalnych dla sodu da się może tem wytłumaczyć, że według P r o k o f j e w a pomiary jego dla sodu były bardzo niedokładne. Pozatem zgodność między teorią a doświadczeniem jest dość zadowalająca. Możemy przeto obserwowane przez P r o k o f j e w a linje uważać za czyste linje kwadrupolowe, ponieważ, gdyby wymuszone promieniowanie dipolowe brało w tych przejściach udział, (naskutek międzyatomowych pól elektrycznych) wówczas natężenia musiałyby być większe, niż obliczone teoretycznie dla promieniowania kwadrupolowego. Odpowiednio do tego należy przypuszczać, że linje „wzbronione“ metali alkalicznych, obserwowane w podobnych warunkach przez D a t t a ¹⁾, potem przez S o w e r b a i B a r r a t a ²⁾ w absorpcji są również linjami kwadrupolowymi. W ogólności jednak zależeć to będzie od warunków doświadczalnych, czy jakąś linję „wzbronioną“ należy przypisać wymuszonemu promieniowaniu dipolowemu, czy też promieniowaniu kwadrupolowemu. Ostateczne rozstrzygnięcie daje wtedy dopiero efekt Zeemana poprzeczny.

§ 5. Odpowiednik do twierdzenia o f -sumach

Na koniec chcemy jeszcze wyprowadzić odpowiednik do twierdzenia o f -sumach ³⁾ dla promieniowania kwadrupolowego. Przy tej sposobności potwierdzimy jeszcze relację (6). W tym celu wyjdziemy z relacyj przemienności, stanowiących naczelną postulat mechaniki kwantowej:

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i} I \quad (13a)$$

$$p_y y - y p_y = \frac{h}{2\pi i} I. \quad (13b)$$

Mnożymy (13a) z lewej i prawej strony przez y , zaś (13b) z lewej i prawej strony przez x i dodajemy otrzymane w ten sposób równania; otrzymamy wówczas:

$$(y p_x + x p_y) (x y) - (x y) (y p_x + x p_y) = \frac{h}{2\pi i} (x^2 + y^2).$$

Tworzymy elementy, leżące na przekątnej tej macierzy:

$$\sum_l (y p_x + x p_y)_{kl} (x y)_{lk} - \sum_l (x y)_{kl} (y p_x + x p_y)_{lk} = \frac{h}{2\pi i} (x^2 + y^2)_{kk};$$

¹⁾ S. D a t t a, Roy. Soc. Proc. London (A) 101, 539, 1922.

²⁾ A. L. M. S o w e r b y i S. B a r r a t, Roy. Soc. Proc. London (A) 110, 190, 1926.

³⁾ Porówn. W. T h o m a s, Die Naturwissensch. 13, 627, 1925; W. K u h n, ZS. f. Phys. 33, 408, 1925; F. R e i c h e i W. T h o m a s, ZS. f. Phys. 34, 510, 1925; F. L o n d o n, ZS. f. Phys. 39, 322, 1926; F. R e i c h e, ZS. f. Phys. 53, 168, 1929.

upraszczamy jeszcze lewą stronę tego równania; ponieważ:

$$(y \dot{p}_x)_{kl} = \sum_n (y)_{kn} (\dot{p}_x)_{nl} = m \cdot 2 \pi i \sum_n (y)_{kn} v_{nl} (x)_{nl}$$

i

$$(x \dot{p}_y)_{kl} = \sum_n (\dot{p}_y)_{kn} (x)_{nl} = m \cdot 2 \pi i \sum_n (y)_{kn} v_{kn} (x)_{nl}$$

więc:

$$(y \dot{p}_x + x \dot{p}_y)_{kl} = m \cdot 2 \pi i v_{kl} (xy)_{kl}.$$

Ponieważ $(xy)_{kl} = (xy)_{lk}^* i v_{kl} = -v_{lk}$, to otrzymamy ostatecznie:

$$\frac{8\pi^2 m}{h} \sum_l v_{lk} |(xy)_{lk}|^2 = (x^2 + y^2)_{kk}. \tag{14}$$

To samo jest oczywiście ważne dla elementów macierzy (xz) i (yz) . Udowodniliśmy tem samym relację (6). Widać od razu, że:

$$\frac{8\pi^2 m}{h} \sum_l v_{lk} \left\{ |(xy)_{lk}|^2 + |(xz)_{lk}|^2 + |(yz)_{lk}|^2 \right\} = 2 (r^2)_{kk}$$

O ile stan k jest wielokrotny i posiada wagę statystyczną g_k , to wykonamy jeszcze sumowanie po tych stanach zwyrodniałych.

Ponieważ jednak:

$$\sum_{\mu\mu'} |(xy)_{\mu\mu, k\mu'}|^2 = \sum_{\mu\mu'} |(xz)_{\mu\mu, k\mu'}|^2 = \sum_{\mu\mu'} |(yz)_{\mu\mu, k\mu'}|^2$$

znajdujemy więc:

$$\frac{8\pi^2 m}{h} \sum_l v_{lk} \sum_{\mu\mu'} |(yz)_{\mu\mu, k\mu'}|^2 = \frac{2}{3} g_k (r^2)_{kk}.$$

Przekształcimy jeszcze ten wzór, uwzględniając (10):

$$\frac{I}{4} \frac{c^5 m}{\pi^4 e^2} \sum_l \frac{g_l}{g_k} \frac{A_k^l}{v_{lk}^4} = \frac{I}{3} (r^2)_{kk}. \tag{15}$$

Wielkość:

$$x = \frac{I}{4} \frac{c^5 m}{\pi^4 e^2} \frac{I}{v_{lk}^4 (y^2)_{kk}} \frac{g_l}{g_k} A_k^l \tag{16}$$

*) Po uwzględnieniu członów odpowiadających $E_l < E_k$ wzór ten przyjmuje następującą postać:

$$\frac{I}{4} \frac{c^5 m}{\pi^4 e^2} \sum_{E_l > E_k} \frac{g_l}{g_k} \frac{A_k^l}{v_{lk}^4} - \frac{I}{4} \frac{c^5 m}{\pi^4 e^2} \sum_{E_l < E_k} \frac{A_k^l}{v_{kl}^4} = \frac{I}{3} (r^2)_{kk}$$

(Przypisek przy korekcie).

²⁾ przyczem $\overline{(v^2)_{kk}} = \frac{I}{g_k v} \sum (v^2)_{k v, k v} = \frac{1}{3} (r^2)_{kk}$

uważać możemy w klasycznej teorii dyspersji za ilość elektronów w atomie, biorących udział w kwadrupolowym drganiu własnym o częstości ν_{lk} ¹⁾. Otrzymaliśmy w ten sposób związek z klasyczną formułą dyspersyjną Segrè ²⁾ dla kwadrupolów; brzmi ona:

$$p - I = \pi \frac{r^2}{c^2} \frac{\mathfrak{N} e^2 \gamma_0^2}{m (\nu_0^2 - \nu^2)} \quad (17)$$

gdzie \mathfrak{N} oznacza ilość atomów na jednostkę objętości w klasycznej teorii, a ν_0 częstość drgań własnych kwadrupolów. γ_0 jest odległością dwóch dipolów, które drgają do siebie równolegle, ale z przeciwną fazą. Takie dwa dipole przedstawiają model kwadrupolu. Związek między (9a) i (17) za pośrednictwem (16) jest odrazu widoczny jeżeli podstawimy $\mathfrak{N} = xN$ i $\gamma_0^2 = (\bar{y}^2)_{kk}$.

Na koniec chcemy jeszcze obliczyć $(r^2)_{kk}$ dla wodoru. Musimy w tym celu wykonać tylko całkowanie po części radialnej funkcji własnych Schrödingera. Jeżeli stan k jest scharakteryzowany przez główną liczbę kwantową l i azymutalną liczbę kwantową n , to otrzymamy:

$$(r^2)_{kk} = \left(\frac{2}{la_0}\right)^3 \frac{I(l-n-I)!}{2l[(l+n)!]^3} \left(\frac{2}{la_0}\right)^{2n} \int_0^\infty r_1^{2n+4} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \left(L_{n+l}^{2n+1}\left(r_1 \frac{2}{la_0}\right)\right) dr_1$$

przyczem $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$ oznacza „promień“ pierwszego koła B o h r a zaś L_{n+l}^{2n+1} oznacza $(2n+1)$ -szą pochodną $(n+l)$ -tego wielomianu L a g u e r r a. Przez wprowadzenie nowej zmiennej $\varrho = r_1 \frac{2}{la_0}$ otrzymamy:

$$(r^2)_{kk} = \frac{I(l-n-I)!}{2l[(l+n)!]^3} \left(\frac{la_0}{2}\right)^2 \int_0^\infty \varrho^{2n+4} e^{-\varrho} \left(L_{n+l}^{2n+1}(\varrho)\right)^2 d\varrho.$$

Sposób rozwiązania dla tej całki podał S c h r ö d i n g e r ³⁾. Ostatecznie, otrzymuje się:

$$(r^2)_{kk} = \frac{l^2}{2} \left\{ 5l^2 + I - 3n(n+I) \right\} a_0^2.$$

Pracę niniejszą wykonałem pod kierownictwem P. Prof. A. R u b i n o w i c z a, któremu pragnę wyrazić tą drogą serdeczne podziękowanie

1) Porówn. R. L a d e n b u r g i F. R e i c h e: Die Naturwissensch. 11, 584, 1923.

2) E. S e g r è. Nuovo Cim. Anno VIII. N2. p. 3. 1931.

3) E. S c h r ö d i n g e r, Ann. d. Phys. 80, 437, 1926.

za interesowanie się nią, oraz za cenne wskazówki, których mi w ciągu pracy udzielał.

Składam też podziękowanie Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za umożliwienie mi wykonania pracy przez udzielenie stypendjum.

*Lwów, Zakład Fizyki Teoretycznej przy Politechnice Lwowskiej,
w grudniu 1931 r.*

Rękopis otrzymany dn. 29 grudnia 1931.
