# Über Streuprozesse höherer Ordnung

Autor(en): **Güttinger, P.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **5 (1932)**

Heft IV

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110169

# Über Streuprozesse höherer Ordnung

von P. Güttinger.

(3. VI. 32.)

## § 1. Einleitung.

Es ist bekanntlich möglich, mit Hilfe der Dirac'schen[1]) Strahlungstheorie, deren Kennzeichen die Lichtquantenhypothese ist, Aufschluss zu erhalten über alle vorkommenden Emissions-, Absorptions- und Streuprozesse. So lassen sich damit z. B. Fragen behandeln, die mit der natürlichen Linienbreite, mit Dispersions- und Ramaneffekten zusammenhängen.

Im folgenden soll nun eine kurze Übersicht über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Strahlungstheorie gegeben werden. Fragen, die mit der Resonanzstrahlung zusammenhängen, sind von Weisskopf[2]) und Wigner[3]) eingehend behandelt worden.

Von Maria Göppert[4]) sind zwei Prozesse untersucht worden, deren Wahrscheinlichkeit man ohne weiteres aus der zweiten Näherung erhält, und zwar Doppelabsorption und Doppelemission. Letzterer Prozess spielt praktisch kaum eine Rolle, wohl ist aber der erstgenannte Prozess, die Doppelabsorption, von Bedeutung. Ist nämlich die Summe zweier Frequenzen des einfallenden Lichtes gleich einer Anregungsfrequenz, so kann Doppelabsorption stattfinden, wobei das Atom angeregt wird. Dieser Prozess wird besonders dann häufig auftreten, wenn die Intensität des eingestrahlten Lichtes gross ist, da die Häufigkeit dieser Prozesse dem Produkt der Strahlungsdichten proportional ist. Auf Grund einer einfachen wellenmechanischen Störungsrechnung wurde von Blaton[5]) die Frage untersucht, ob ein Atom bei Bestrahlung mit der Frequenz $\nu$ nicht auch Streustrahlung der doppelten Frequenz aussenden kann. Eine solche tritt theoretisch tatsächlich auf; es zeigt sich aber, dass das mit $2\nu$ schwingende Dipolmoment in der Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichtes liegt, dass sich also in einem Medium dieses Streulicht nicht zu einer ebenen Welle zusammensetzt. Klassisch lässt sich das Auftreten der

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A **114**, 1927.

[2]) V. Weisskopf, Ann. d. Phys. 5. Folge, Bd. **9**, 1931, S. 23.

[3]) V. Weisskopf und E. Wigner, Z. S. f. Phys. **63**, S. 54, 1930.

[4]) Maria Göppert-Mayer, Ann. d. Phys. Bd. **9**, 1931, S. 273.

[5]) J. Blaton, ZS. f. Phys. **69**, S. 835, 1931.

Frequenz in folgender Weise erklären: ein Elektron, das einem elektrischen Wechselfeld von der Frequenz $\nu$ ausgesetzt ist, schwingt mit dieser Frequenz $\nu$. Führt man nun die Lorentzkraft $\frac{e}{c}[\dot{\mathfrak{r}}\mathfrak{H}]$ des Lichtfeldes als Störungsglied in die Bewegungsgleichungen ein, so tritt ein Dipolmoment auf, das mit der Frequenz $2\nu$ schwingt und in der Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Strahlung liegt. Der von Blaton diskutierte Prozess ist aber nur ein Spezialfall einer allgemeineren Art von Streuprozessen, nämlich derjenigen, bei denen ein Lichtquant von der Frequenz $\nu_1$ und eines mit der Frequenz $\nu_2$ verschwinden und ein solches von der Frequenz $\nu_1 + \nu_2$ entsteht, wobei das Atom seinen Energiezustand nicht ändert. Nun können Streuprozesse auftreten, die mit dem eben erwähnten in einem analogen Zusammenhang stehen, wie Dispersion und Ramaneffekt: es ist anzunehmen, dass in der gestreuten Strahlung auch Licht von der Frequenz $\nu_1 + \nu_2 \pm \nu_{m,k}$ auftreten kann, wo $\nu_{m,k}$ einer Atomfrequenz entspricht. Auf die Bedeutung solcher Prozesse „höherer Ordnung" hat schon früher Pauli[1]) hingewiesen. Die Intensität aller dieser Streuprozesse ist dem Produkt der Strahlungsdichten proportional; es scheint also möglich zu sein, bei Benützung grosser Intensitäten solche Prozesse beobachten zu können.

In engem Zusammenhang damit steht ein Versuch von Füchtbauer[2]): Bestrahlt man nämlich mit Licht der Frequenz $\nu_1 = \nu_{m,g}$, wo $g$ der Grundzustand des Atoms sein soll, ferner mit $\nu_2 = \nu_{n,m}$, so wird auch die letztere Strahlung absorbiert, da durch Absorption von $\nu_{m,g}$ das Atom bereits in den angeregten Zustand $m$ gehoben wurde. Die Untersuchung des emittierten Lichtes ergab, dass alle Linien in Emission auftreten, die durch Übergänge vom Zustand $m$ aus entstehen können; diese Erscheinung tritt aber nur dann auf, wenn auch die Anregungsfrequenz $\nu_{m,g}$ eingesandt wird.

Die vorliegende Arbeit setzt sich nun zum Ziel, solche Prozesse zu untersuchen, bei denen zwei Lichtquanten mit den Frequenzen $\nu_1$ und $\nu_2$ verschwinden und ein gestreutes Lichtquant $h\nu_3$ neu entstanden ist. Es zeigt sich, dass in der überwiegenden Mehrzahl nur solche Prozesse auftreten, bei denen $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2 \pm \nu_{m,k}$ ist, wo $\nu_{m,k}$ einer Atomfrequenz entspricht.

Eine Abschätzung der Grössenordnung zeigt, dass die hier betrachteten Prozesse beobachtbar sein müssen, wenn man starke

---

[1]) Siehe Handbuch der Physik, Bd. XXIII, S. 26 u. 95.

[2]) C. Füchtbauer, Phys. ZS. Bd. **21**, S. 635, 1920. ferner R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. A. **106**, 1924, S. 679.

Lichtquellen zur Verfügung hat. Ein Vergleich mit der Wahrscheinlichkeit eines Ramaneffektes zeigt, dass sich die Wahrscheinlichkeiten verhalten wie:

$$\frac{W}{W_{\text{RAMAN}}} \sim \mathfrak{S}\, \frac{10^{18}}{(\Delta\, \nu)^2}$$

wo $\Delta\nu$ die Grössenordnung eines Resonanznenners haben soll, und $\mathfrak{S}$ die Strahlungsdichte bedeutet (von $\nu_1$ oder $\nu_2$).

Wie zu erwarten ist, zeigt sich, dass dann Resonanz eintritt, wenn:

1. eine der einfallenden Frequenzen mit einer Atomfrequenz $\nu_{l',k}$ übereinstimmt, wo $k$ der Grundzustand ist;
2. die Summe $\nu_1 + \nu_2 = \nu_{l,k}$ ist;
3. sowohl $\nu_1$ wie $\nu_2$ mit $\nu_{l',k}$ bzw. $\nu_{l,l'}$ identisch ist, wo $l$ und $l'$ angeregte Atomzustände sind.

Es sei hier noch erwähnt, dass auch Prozesse auftreten können, bei denen die Frequenz der Streustrahlung $-\nu_1 \pm \nu_2 + \nu_{m,k}$ ist. Bedingung dabei ist, dass $\nu_{m,n} > \nu_1 \mp \nu_2$. Dabei treten noch Doppellichtquanten $2 \times \nu_1$ eventuell $2 \times \nu_2$ auf, ganz analog zu dem von Kramers und Heisenberg[1]) hervorgehobenen Fall, wo ausser der Streustrahlung $\nu + \nu_{m,k}$ auch noch eine solche mit der Frequenz $\nu_{m,k} - \nu$ auftreten kann.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten derartiger Prozesse ist von derselben Grössenordnung, obschon die Gesamtzahl der beteiligten Lichtquanten mehr als drei beträgt.

### § 2. Lösung der Störungsgleichung bis zur dritten Näherung.

Im folgenden soll versucht werden, auf Grund der Dirac'schen Strahlungstheorie die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse zu berechnen, bei denen die Gesamtzahl der verschwindenden und der entstehenden Lichtquanten drei beträgt. Es ist klar, dass man in diesem Falle mit der zweiten Näherung nicht durchkommt, sondern dass erst die dritte Näherung die gewünschten Prozesse liefert.

Als Wechselwirkungsenergie zwischen Atom und Strahlungsfeld wählen wie diejenige, die sich aus der Dirac'schen Theorie des Elektrons ergibt, also:

$$H = -e \sum \alpha_i \mathfrak{A}_i = -e\,(\alpha\, \mathfrak{A})\,; \quad \alpha = (\alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3)\,. \tag{1}$$

[1]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 1925.

Wir wollen nun $\mathfrak{A}$ aufbauen aus den Eigenschwingungen des Hohlraumes, so dass:

$$\mathfrak{A} = \sum_k \mathfrak{A}_k, \tag{2}$$

wobei man in bekannter Weise:

$$\mathfrak{A}_k = \mathfrak{e}_k \sqrt{\frac{h c^2}{2\pi V \nu_k}} \left\{ b_k e^{2\pi\nu_k\left(t - \frac{\mathfrak{n}_k, \mathfrak{r}}{c}\right)} + b_k^+ e^{-2\pi\nu_k\left(t - \frac{\mathfrak{n}_k \mathfrak{r}}{c}\right)} \right\} \tag{3}$$

setzt. Dabei ist $\mathfrak{e}_k$ ein Einheitsvektor $= \frac{\mathfrak{A}_k}{/\mathfrak{A}_k/}$, $\mathfrak{n}_k$ ist ein Vektor in der Fortpflanzungsrichtung der Welle, steht also senkrecht auf $\mathfrak{e}_k$.

Die Grössen $b_k$ und $b_k^+$ sind komplexe $q$-Zahlen, welche folgende bekannte Vertauschungsrelationen erfüllen:

$$\left.\begin{aligned} b_k^+ b_l - b_l b_k^+ &= \delta_{l,k} \\ b_k b_l - b_l b_k &= 0 \\ b_k^+ b_l^+ - b_l^+ b_k^+ &= 0 . \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Führt man neue kanonische Variable $N_k$ und $\Theta_k$ ein, so lässt sich $b_k$ und $b_k^+$ auch so schreiben:

$$b_k = \sqrt{N_k}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_k} \tag{5}$$

und

$$b_k^+ = e^{+\frac{2\pi i}{h}\Theta_k} \sqrt{N_k} = \sqrt{N_k + 1}\, e^{+\frac{2\pi i}{k}\Theta_k}$$

$\Theta_k$ lässt sich als der zu $N_k$ konjugierte Impuls deuten und kann als Differentialoperator

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial N_k}$$

geschrieben werden. So gilt für irgend eine Funktion $f$ der Variablen $N$

$$b_k f(N_1, \ldots N_k, \ldots) = \sqrt{N_k} f(N_1, \ldots N_k - 1, \ldots)$$

ferner

$$b_k^+ f(N_1, \ldots N_k, \ldots) = \sqrt{N_{k+1}} f(N_1, \ldots N_k + 1, \ldots). \tag{6}$$

Wir wollen nun die $N_k$ als Besetzungszahl für die Frequenz $\nu_k$ auffassen, ferner soll $(N_1, \ldots N_k, \ldots)$ den Zustand des gesamten Strahlungsfeldes charakterisieren; wenn $m$ und $n$ die stationären

Zustände des Atoms nummerieren, so müssen die Wahrscheinlichkeitsamplituden

$$\Psi^m (N_1, \ldots N_k, \ldots N_n)$$

folgendes System von Differentialgleichungen erfüllen:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{\Psi}^m (N_r) = -\gamma \sum \frac{1}{\sqrt{\nu_r}} \Big\{ A_r^{m,n} \Psi^n (N_r - 1) \sqrt{N_r}\, e^{2\pi i \nu_r t}$$

$$+ \bar{A}_r^{m,n} \Psi^n (N_r + 1) \sqrt{N_r + 1}\, e^{-2\pi i \nu_r t} \Big\} e^{2\pi i \nu_{n,m} \cdot t}. \quad (7)$$

Dabei haben $\gamma_1$, $A_r^{m,n}$ und $\bar{A}_r^{m,n}$ folgende Bedeutung:

$$\gamma = \sqrt{\frac{h e^2}{2\pi V}} \quad (8)$$

$$A_r^{m,n} = c \int U_m^* (\varkappa\, \mathfrak{e}_r)\, U_n\, e^{-\frac{2\pi i \nu_r}{c} (\mathfrak{n}_r \mathfrak{r})} dV$$

$$\bar{A}_r^{m,n} = c \int U_m^* (\varkappa\, \mathfrak{e}_r)\, U_n\, e^{+\frac{2\pi i \nu_r}{c} (\mathfrak{n}_r \mathfrak{r})} dV$$

wobei $U_n$ die Eigenfunktion des ungestörten Atoms sein soll.

Im folgenden soll nun die Gleichung (7) integriert werden. Diese lässt sich stets auf folgende allgemeine Form bringen:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{\Psi}^m_{(M)} = \sum z^{m,n}_{(M)(N)}\, e^{\frac{2\pi i}{h} \left[E^m_{(M)} - E^n_{(N)}\right] t}\, \Psi^n_{(N)} \quad (9)$$

$(M)$ soll dabei ein Symbol sein für den Endzustand des Strahlungsfeldes, $E^m_{(M)}$ ist die Gesamtenergie des Atoms + Strahlungsfeld im Endzustand. Wir wollen annehmen, die Integration von (9) sei ausgeführt. Dann lässt sich $\Psi^m_{(M)}$ stets entwickeln nach den $\Psi^n_{(N)}(o)$ (zur Zeit $t = 0$); also erhält man:

$$\Psi^m_{(M)} (t) = \sum_{n(N)} w^{m,n}_{(M)(N)}\, \Psi^n_{(N)} (0)\,. \quad (10)$$

Man erkennt sofort, dass die Grössen

$$\left| w^{m,n}_{(M)(N)} \right|^2$$

die Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Zustand $n$ nach $m$ sind.

Zur Berechnung der ersten Näherung nimmt man an, die Grössen $\Psi^n_{(N)}$ seien zeitlich langsam veränderlich. So erhält man für $\Psi^m_{(M)}$ folgendes:

$$\Psi^m_{(M)} (t) = \delta^{m,k}_{(M)(K)} + z^{m,k}_{(M)(K)} \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^m_{(M)} - E^k_{(K)}\right]} - 1}{E^m_{(M)} - E^k_{(K)}} \quad (11)$$

wobei die Anfangsbedingung $\Psi^m_{(M)}(o) = \delta^{m,k}_{(MK)}$ berücksichtigt ist. ($\delta^{m,k}_{(MK)}$ nur $o$, wenn $m = k$ und ferner, wenn $(M) = (K)$.)

Diese erste Näherung ist vollkommen ausreichend für die Berechnung der einfachen Emission und Absorption. Für Streuprozesse benötigt man bekanntlich schon die zweite Näherung.

Um diese zu erhalten, setze man die erste Näherung von $\Psi^m_{(M)}(t)$ auf der rechten Seite von (9) ein. So erhalten wir:

$$\frac{h}{2\pi i}\,\dot{\Psi}^m_{(M)} = \sum_{n(N)} z^{m,n}_{(M)(N)}\, e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^m_{(M)} - E^n_{(N)}\right]} \left\{ \delta^{n,k}_{(N)(K)} + z^{n,k}_{(N)(K)} \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^n_{(N)} - E^k_{(K)}\right]} - 1}{E^n_{(N)} - E^k_{(K)}} \right\}. \tag{12}$$

Die Integration ergibt folgendes Resultat:

$$\Psi^m_{(M)} = \delta^{m,k}_{(M)(K)} + \left\{ z^{m,k}_{(M)(K)} + \sum_{n(N)} \frac{z^{m,n}_{(M)(N)}\, z^{n,k}_{(N),(K)}}{E^n_{(N)} - E^k_{(K)}} \right\} \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^m_{(M)} - E^k_{(K)}\right]} - 1}{E^m_{(M)} - E^k_{(K)}}$$
$$- \sum_{n,(N)} \frac{z^{m,n}_{(M),(N)}\, z^{n,k}_{(N),(K)}}{E^n_{(N)} - E^k_{(K)}}, \quad \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^m_{(M)} - E^n_{(N)}\right]} - 1}{E^m_{(M)} - E^n_{(N)}}. \tag{13}$$

Diese zweite Näherung würde genügen, um Streuprozesse erster Ordnung, d. h. Dispersion, Ramaneffekt, Doppelemission und Doppelabsorption zu diskutieren. Für Streuprozesse, wie sie hier betrachtet werden sollen, brauchen wir auch noch die dritte Näherung:

Dazu setze man die zweite Näherung in (9) ein; dann findet man:

$$\frac{h}{2\pi i}\,\dot{\Psi}^m_{(M)} = \sum_{n,(N)} z^{m,n}_{(M)(N)}\, e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^m_{(M)} - E^n_{(N)}\right]} \Bigg\{ \delta^{n,k}_{(N),(K)} +$$
$$+ \left[ z^{n,k}_{(N),(K)} + \sum_{n'(N')} \frac{z^{n,n'}_{(N),(N')}\, z^{n',k}_{(N')(K)}}{E^{n'}_{(N')} - E^k_{(K)}} \right] - \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^n_{(N)} - E^k_{(K)}\right]} - 1}{E^n_{(N)} - E^k_{(K)}}$$
$$- \sum_{n',(N')} \frac{z^{n,n'}_{(N),(N')}\, z^{n',k}_{(N'),(K)}}{E^{n'}_{(N')} - E^k_{(K)}} \cdot \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^n_{(N)} - E^{n'}_{(N')}\right]} - 1}{E^{n'}_{(N')} - E^n_{(N)}} \Bigg\}. \tag{14}$$

Die Integration liefert folgendes:

$$\Psi^{m}_{(M)} = \delta^{m,k}_{(M),(K)} +$$

$$+ \left\{ z^{m,k}_{(M),(K)} + \sum_{n,(N)} \frac{z^{m,n}_{(M),(N)} z^{n,k}_{(N),(K)}}{E^{n}_{(N)} - E^{k}_{(K)}} + \sum_{\substack{n,N \\ n',(N')}} \frac{z^{m,n}_{(M),(N)} z^{n,n'}_{(N),(N')} z^{n',k}_{(N'),(K)}}{\left[E^{n}_{(N)} - E^{k}_{(K)}\right]\left[E^{n'}_{(N')} - E^{k}_{(K)}\right]} \right\}$$

$$\cdot \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^{m}_{(M)} - E^{k}_{(K)}\right]} - 1}{E^{m}_{(M)} - E^{k}_{(K)}}$$

$$- \sum_{\substack{n,(N) \\ n',(N')}} \left( \frac{z^{m,n}_{(M),(N)} \cdot z^{n,k}_{(N),(K)}}{E^{n}_{(N)} - E^{k}_{(K)}} + \sum_{n',(N')} \frac{z^{m,n}_{(M),(N)} \cdot z^{n,n'}_{(N),(N')} \cdot z^{n',k}_{(N')(K)}}{\left[E^{n}_{(N)} - E^{k}_{(K)}\right]\left[E^{n'}_{(N')} - E^{k}_{(K)}\right]} \right)$$

$$\cdot \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^{m}_{(M)} - E^{n}_{(N)}\right]} - 1}{E^{m}_{(M)} - E^{n}_{(N)}}$$

$$- \sum_{\substack{n\,n' \\ (N)(N')}} \frac{z^{m,n}_{(M)(N)} \cdot z^{n,n'}_{(N)(N')} z^{n',k}_{(N')(K)}}{\left[E^{n'}_{(N')} - E^{k}_{(K)}\right]\left[E^{n'}_{(N')} - E^{n}_{(N)}\right]}$$

$$\left\{ \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^{m}_{(M)} - E^{n'}_{(N')}\right]} - 1}{E^{m}_{(M)} - E^{n'}_{(N')}} - \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^{m}_{(M)} - E^{n}_{(N)}\right]} - 1}{E^{m}_{(M)} - E^{n}_{(N)}} \right\}. \tag{15}$$

Man sieht, dass folgende Zeitfaktoren auftreten:

$$\frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^{m}_{(M)} - E^{k}_{(K)}\right]} - 1}{E^{m}_{(M)} - E^{k}_{(K)}}, \quad \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^{m}_{(M)} - E^{n}_{(N)}\right]} - 1}{E^{m}_{(M)} - E^{n}_{(N)}},$$

$$\frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^{m}_{(M)} - E^{n'}_{(N')}\right]} - 1}{E^{m}_{(M)} - E^{n'}_{(N')}}.$$

Dabei ist $m$ der End-, $k$ der Anfangszustand des Atoms, $n$ und $n'$ sind Zwischenzustände. Es werden nun in der überwiegenden Mehrzahl Prozesse auftreten, bei denen $E^{m}_{(M)} - E^{k}_{(K)} \sim 0$ ist. Sieht man vorläufig vom Resonanzfall ab (er soll in einem spätern Paragraphen behandelt werden), so sind die Glieder in der zweiten und dritten Zeile von (15) zu vernachlässigen. Man erhält also für diesen „Nicht-Resonanzfall“ folgendes vereinfachte Resultat:

$$\Psi^{m}_{(M)} = \delta^{m,k}_{(M),(K)} +$$

$$+ \left\{ z^{m,k}_{(M),(K)} + \sum_{n,(N)} \frac{z^{m,n}_{(M)(N)}\, z^{n,k}_{(N)(K)}}{E^{n}_{(N)} - E^{k}_{(K)}} + \sum \frac{z^{m,n}_{(M),(N)} \cdot z^{n,n'}_{(N),(N')} \cdot z^{n',k}_{(N'),(K)}}{\left[E^{n}_{(N)} - E^{k}_{(K)}\right]\left[E^{n'}_{(N')} - E^{k}_{(K)}\right]} \right\}$$

$$\cdot \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}\left[E^{m}_{(M)} - E^{k}_{(K)}\right]} - 1}{E^{m}_{(M)} - E^{k}_{(K)}}. \qquad (15')$$

Es tritt also eine Summe auf, in der zwei Zwischenzustände $n$ und $n'$ vorkommen. Resonanz ist dann zu erwarten, wenn $E^{n}_{(N)} - E^{k}_{(K)} = 0$ oder wenn $E^{n'}_{(N')} - E^{k}_{(K)} = o$ wird. (Vgl. mit den Ergebnissen des Füchtbauer'schen Versuches, § 1.)

In dieser dritten Näherung kann man nun folgende Prozesse betrachten:

A) Dreifachabsorption; d. h. es verschwinden drei Lichtquanten, welche das Atom anregen.

B) Doppelabsorption-Einzelemission. Es handelt sich hier um den wichtigsten Streuprozess höherer Ordnung, der im folgenden Paragraphen ausführlich behandelt werden soll. Er ist wohl der einzige, der noch beobachtbar ist.

C) Einzelabsorption-Doppelemission. Dieser Vorgang liefert ein kontinuierliches Streuspektrum, ist aber kaum beobachtbar.

D) Dreifachemission.

Für den unter B) betrachteten Prozess sollen nun in (15′) die Werte für $z^{m,n}_{(M)(N)}$ eingeführt werden, wie sich diese aus Gleichung (7) ergeben.

## § 3. Diskussion bestimmter Streuprozesse.

Man sieht ohne weiteres, dass die ersten zwei Glieder in (15′) keinen Beitrag liefern, da in dieser Theorie $Z^{m,n}_{(M)(N)}$ nur Übergängen entsprechen, die in einem erlaubten Schritt erfolgen können. In der Summe über zwei Zwischenzustände ist $n$ und $m$ auch über Zustände negativer Energie zu erstrecken. Zur Berechnung dieser Summe ist es zweckmässig, diese in vier Summen zu zerlegen, und zwar in folgender Weise:

$\alpha$) $E_n$ positiv, $E_n{}'$ pos.
$\beta$) $E_n$ negativ, $E_n{}'$ pos.
$\gamma$) $E_n$ positiv, $E_n{}'$ neg.
$\delta$) $E_n$ negativ, $E_n{}'$ neg.

Für die Summe $\alpha$ finden wir:

$$\sqrt{\frac{N_1 N_2 (N_3+1)}{\nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3}} \cdot \frac{\gamma^3}{h^3} \sum_{n,n'}^{++} \left\{ \frac{\bar{A}_{(1)}^{m,n} \bar{A}_{(2)}^{n,n'} A_{(3)}^{n',k}}{(-\nu_3-\nu_{n',k})(\nu_2-\nu_3-\nu_{n,k})} + \frac{\bar{A}_{(1)}^{m\,n} A_{(3)}^{n,n'} \bar{A}_{(2)}^{n',k}}{(\nu_2-\nu_{n',k})(\nu_2-\nu_3-\nu_{n',k})} \right.$$

$$+ \frac{\bar{A}_{(2)}^{m,n} \bar{A}_{(1)}^{n,n} A_{(3)}^{n',k}}{(-\nu_3-\nu_{n',k})(\nu_1-\nu_3-\nu_{n,k})} + \frac{\bar{A}_{(2)}^{m,n} A_{(3)}^{n,n'} \bar{A}_{(1)}^{n',k}}{(\nu_1-\nu_{n',k})(\nu_1-\nu_3-\nu_{n',k})}$$

$$\left. + \frac{A_{(3)}^{m,n} \bar{A}_{(1)}^{n,n'} \bar{A}_{(2)}^{n'\,k}}{(\nu_2-\nu_{n',k})(\nu_1+\nu_2-\nu_{n,k})} + \frac{A_{(3)}^{m,n} \bar{A}_{(2)}^{m,n} \bar{A}_{(1)}^{n',k}}{(\nu_1-\nu_{n',k})(\nu_1+\nu_2-\nu_{n,k})} \right\} \frac{e^{2\pi i f t}-1}{f} \tag{16}$$

$$\frac{\gamma^3}{h^3} = \frac{e^3}{(2\pi h V)^{3/2}}; \quad f = \nu_1 + \nu_2 - \nu_3 - \nu_{m,k}.$$

Bei der Berechnung der Summe $\beta$ kann man im Falle, wo $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ll \frac{m c^2}{h}$ ist, die Nenner $\nu_2 - \nu_3 - \nu_{n,k}$ durch $+ 2 m c^2$ ersetzen.

Fasst man je zwei Glieder zusammen, so erhält man Summen von der Form:

$$\sum_n^+ \sum_{n'}^- \{ \bar{A}_{(2)}^{m,n} \bar{A}_{(1)}^{n,n'} + \bar{A}_{(1)}^{m,n} \bar{A}_{(2)}^{n,n'} \} A_{(3)}^{n',k}. \tag{17'}$$

Nach WALLER[1]) findet man hiefür:

$$2 \sum_{n'}^+ A_{(3)}^{n',k} \int U_m^* \, e^{-\frac{2\pi i}{c}(\mathfrak{n}_1 \nu_1 + \mathfrak{n}_2 \nu_2, \mathfrak{r})} U_{n'} \, dV. \tag{17}$$

Wenn man die einschränkende Annahme macht, dass die Wellenlängen gross sind gegenüber den Atomdimensionen, so wird:

$$\int U_m^* \, e^{-\frac{2\pi i}{c}(\mathfrak{n}_1 \nu_1 + \mathfrak{n}_2 \nu_2, \mathfrak{r})} U_{n'} \, dV = \delta_{m,n'}. \tag{18}$$

Wir erhalten also in diesem Falle folgendes Resultat:

$$\frac{h}{m c^2} \cdot \frac{\gamma^3}{h^3} \sqrt{\frac{N_1 N_2 (N_3+1)}{\nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3}} \cdot \frac{e^{2\pi i f t}-1}{f}$$

$$\times \left\{ \frac{A_{(3)}^{m,k} \cos \alpha_{12}}{(-\nu_3 - \nu_{m,k})} + \frac{\bar{A}_{(2)}^{m,k} \cos \alpha_{13}}{(\nu_2 - \nu_{m,k})} + \frac{\bar{A}_{(1)}^{m,k} \cos \alpha_{23}}{(\nu_1 - \nu_{m,k})} \right\}. \tag{16'}$$

$$\cos \alpha_{12} \equiv (\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2), \ldots$$

[1]) I. WALLER, ZS. f. Phys. **61**, 1930, S. 843.

Ebenso finden wir für die Summe $\gamma$: ($E_n'$ negativ)

$$\frac{h}{m\,c^2}\cdot\frac{\gamma^3}{h^3}\sqrt{\frac{N_1\cdot N_2\cdot(N_3+1)}{\nu_1\cdot\nu_2\cdot\nu_3}}\cdot\frac{e^{2\pi i f t}-1}{f}$$

$$\times\left\{\frac{A_{(3)}^{m,k}\cos\alpha_{12}}{\nu_1+\nu_2}+\frac{\bar{A}_{(2)}^{m\,k}\cos\alpha_{13}}{\nu_1-\nu_3}+\frac{\bar{A}_{(1)}^{m,k}\cos\alpha_{23}}{\nu_2-\nu_3}\right\}.$$

Bei der Betrachtung der Summe $\delta$, wo beide Zwischenzustände negative Energie besitzen, treten Glieder von folgender Form auf:

$$\bar{\sum_{n'}} A_{(3)}^{n',k}\,\delta_{m,n'}\qquad(m=\text{Endzustand})\,.$$

Da Anfangszustand $k$ und Endzustand $m$ einem positiven Energiewert entsprechen, verschwindet der Anteil, der von der Summe $\delta$ herrührt.

Die hier erhaltenen Resultate sind ohne jede Vernachlässigung von Spineffekten abgeleitet worden. Um aber die folgenden Rechnungen nicht zu komplizieren, wollen wir die Ausdrücke $\bar{A}_{(1)}^{m,k}$, . . . etwas umformen. Man findet nämlich unter Beiziehung der Dirac'schen Kontinuitätsgleichung:

$$\bar{A}_{(1)}^{m,k}=-\frac{1}{m}\int e^{-\frac{2\pi i\nu_1}{h}(\mathfrak{n}_1\mathfrak{r})}\left\{U_m^*\,(\boldsymbol{p}\,\mathfrak{e}_1)\;U_k+\frac{h}{4\pi}\operatorname{rot}\,(U_m^*\,\sigma\,U_k)\right\}dV.$$

Bei Weglassung des Spingliedes

$$\frac{h}{4\pi}\operatorname{rot}\,(U_m^*\,\sigma\,U_k)$$

und für den Fall langer Wellen

$$\left(e^{-\frac{2\pi i\nu_1}{h}(\mathfrak{n}_1\mathfrak{r})}=1\right)$$

ergibt sich:

$$\bar{A}_{(1)}^{m,k}=-\mathfrak{v}_{(1)}^{m\,k}\quad\text{wo}\quad\mathfrak{v}_{(1)}^{m\,k}=(\mathfrak{e}_1\cdot\dot{\mathfrak{r}}^{m,k})$$

gesetzt ist. Zu beachten ist also hier, dass diejenigen Glieder, bei denen beide Zwischenzustände negative Energie besitzen, nichts beitragen.

Die Diskussion der Resonanzstellen soll auf einen späteren Paragraphen verschoben werden.

Wir wollen uns nun weiter fragen, ob es möglich ist, die Glieder, die den einzelnen Näherungen entsprechen, zusammenzufassen, wie das für den Fall der Dispersion und des Ramaneffektes von Dirac[1]) ausgeführt wurde. Dies gelingt tatsächlich, und man bekommt folgendes:

($k$ = Anfangs-, $m$ = Endzustand)

$$
\begin{aligned}
&-(2\pi i e)^3 \cdot \frac{\sqrt{N_1\nu_1 \cdot N_2\nu_2 \cdot (N_3+1)\nu_3}}{(2\pi h V)^{3/2}}, \quad \frac{e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})}-1}{(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})} \\
&\times \sum_{n,n'} \left\{ \frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(2)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(3)}^{n',k}}{(-\nu_3-\nu_{n',k})\,(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})} + \frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(3)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(2)}^{n',k}}{(\nu_2-\nu_{n',k})\,(\nu_2-\nu_3-\nu_{n,k})} \right. \\
&\quad + \frac{\mathfrak{r}_{(2)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(1)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(3)}^{n',k}}{(-\nu_3-\nu_{n',k})\,(-\nu_3+\nu_1-\nu_{n,k})} + \frac{\mathfrak{r}_{(2)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(3)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(1)}^{n',k}}{(\nu_1-\nu_{n',k})\,(\nu_1-\nu_3-\nu_{n,k}} \\
&\quad \left. + \frac{\mathfrak{r}_{(3)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(1)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(2)}^{n',k}}{(\nu_2-\nu_{n',k})\,(\nu_1+\nu_2-\nu_{n,k})} + \frac{\mathfrak{r}_{(3)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(2)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(1)}^{n',k}}{(\nu_1-\nu_{n',k})\,(\nu_1+\nu_2-\nu_{n,k})} \right\}. \qquad (18)
\end{aligned}
$$

Das Quadrat dieses Ausdruckes gibt also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei Lichtquanten $h\nu_1$ und $h\nu_2$ absorbiert und $h\nu_3$ emittiert werden, wobei das Atom aus dem Zustand $k$ nach $m$ übergeht. Dabei werden natürlich die meisten Frequenzen $\nu_3$ die Energiegleichung $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,k}$ erfüllen. Ebenso erkennt man aus Gleichung (18) folgende Tatsache:

Wenn $\nu_1$ oder $\nu_2$ mit einer Atomfrequenz $\nu_{n',k}$ übereinstimmt, hat man Resonanz, wie sie ja auch zu erwarten ist. Was hier aber besonders bemerkenswert ist, ist der Umstand, dass eine solche Resonanz auch dann eintritt, wenn

$$\nu_1 + \nu_2 = \nu_{n,k}$$

wird. Besonders starke Resonanz hat man dann, wenn sowohl $\nu_1$ wie auch $\nu_2$ einer Atomfrequenz gleich ist. Dieser Fall entspricht demjenigen, der beim Füchtbauer'schen Versuch vorliegt. Dann wird natürlich die Frequenz $\nu_3$ des Streulichtes mit einer Atomfrequenz zusammenfallen.

---

Wir wollen nun im folgenden die Intensität der Strahlung berechnen und im Anschluss daran die Grösse des Dipolmomentes bestimmen, das klassisch die hier betrachtete Streustrahlung erzeugen würde. Wir wollen dabei annehmen, dass eine Linie $\nu_1$ von der Breite $\Delta\nu_1$ und eine solche ($\nu_2$) von der Breite $\Delta\nu_2$ eingesandt werde. Dabei sollen, wie schon gesagt, $\nu_1$ oder $\nu_2$ nicht mit einer Anregungsfrequenz des Atoms identisch sein.

[1]) P. A. M. Dirap, Proc. Roy. Soc. A. **114**, S. 724.

Wir wollen uns nun fragen, wie gross die Wahrscheinlichkeit sei, damit irgend ein Lichtquant $h\nu_3$ ausgestrahlt werde. Man hat also den Ausdruck:

$$\frac{1}{\Delta \nu_3}\int_0^\infty |\Psi|^2\, d\nu_3 \tag{19}$$

zu bilden. Dabei müssen wir das Integral

$$\int_0^\infty \frac{|e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})}-1|^2}{(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})^2}\, d\nu_3$$

berechnen. Dieses hat den Wert $4\pi^2 t$, wie a. a. O. gefunden wurde. Man sieht, dass der Integrand für $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,k}$ eine scharfe Resonanzstelle besitzt, so dass im folgenden $\nu_3$ stets $= \nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,k}$ zu setzen ist, da ja im wesentlichen nur die Umgebung dieses Wertes etwas zur Intensität der Streustrahlung beiträgt.

Für die Lichtenergie, welche pro Sekunde aus dem Strahlenbündel $(\Delta\nu_1 \cdot \Delta\nu_2)(\Delta\omega_1 \cdot \Delta\omega_2)$ ins Bündel $\Delta\omega_3$ fällt, erhält man dann folgende Grösse:

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{S}_1(\nu_1)\cdot\mathfrak{S}_2(\nu_2)\,\frac{(2\pi)^5 e^6}{h^4 c^9}\,\nu_1^2\cdot\nu_2^2\cdot\nu_3^4\cdot(\Delta\nu_1\cdot\Delta\nu_2)(\Delta\omega_1\cdot\Delta\omega_2\cdot\Delta\omega_3) \tag{20}$$

$$\begin{aligned}\Big|\sum_{n,n'}\Big\{ & \frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(2)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(3)}^{n',k}}{(-\nu_3-\nu_{n',k})(\nu_2-\nu_3-\nu_{n,k})}+\frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(3)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(2)}^{n',k}}{(\nu_2-\nu_{n',k})(\nu_2-\nu_3-\nu_{n,k})}\\ &+\frac{\mathfrak{r}_{(2)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(1)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(3)}^{n',k}}{(-\nu_3-\nu_{n',k})(\nu_1-\nu_3-\nu_{n,k})}+\frac{\mathfrak{r}_{(2)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(3)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(1)}^{n',k}}{(\nu_1-\nu_{n',k})(\nu_1-\nu_3-\nu_{n,k})}\\ &+\frac{\mathfrak{r}_{(3)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(1)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(2)}^{n',k}}{(\nu_2-\nu_{n',k})(\nu_1+\nu_2-\nu_{n,k})}+\frac{\mathfrak{r}_{(3)}^{m,n}\cdot\mathfrak{r}_{(2)}^{n,n'}\cdot\mathfrak{r}_{(1)}^{n',k}}{(\nu_1-\nu_{n',k})(\nu_1+\nu_2-\nu_{n,k})}\Big\}\Big|^2.\end{aligned}$$

Dabei bedeuten $\mathfrak{S}_1(\nu_1)$ und $\mathfrak{S}_2(\nu_2)$ die Strahlungsenergien $N_1 h\nu_1$ bzw. $N_2 h\cdot\nu_2$ der einfallenden Strahlung.

Wir wollen uns nun fragen, welchem Dipolmoment (in klassischer Ausdruckweise) diese Strahlung zuzuschreiben ist. Die von einem Dipol $\mathfrak{M}$ in der Sekunde in den Kegel $\Delta\omega_3$ gestreute Energie ist nun:

$$\frac{8\pi^3\nu_3^4\cdot|\mathfrak{M}|^2}{c^3}\cos^2(\mathfrak{M}, \mathfrak{e}_3)\,. \tag{21}$$

Vergleicht man dies mit obigem Resultat, so entspricht dieser Strahlung folgendes Moment:

$$\mathfrak{M} = \frac{4\pi e^3}{h^2 \cdot c^3} \cdot \sqrt{N_1 \cdot N_2 \cdot h^2 \nu_1^3 \cdot \nu_2^3 (\Delta\nu_1 \cdot \Delta\nu_2)(\Delta\omega_1 \cdot \Delta\omega_2)}$$

$$\sum_{n,n'} \left\{ \frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n} \cdot \mathfrak{r}_{(2)}^{n,n'} \mathfrak{r}^{n',k}}{(-\nu_3 - \nu_{n',k})(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{n,k}} + \frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n} \mathfrak{r}^{n,n'} \mathfrak{r}_{(2)}^{n',k}}{(\nu_2 - \nu_{n',k})(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{n,k})} + \ldots \right\} \tag{22}$$

Nun ist die zum Strahlenbündel $\Delta\nu_1 \cdot \Delta\omega_1$ gehörige Feldstärke gegeben durch:

$$\frac{c}{4\pi}\mathfrak{E}_1^2 = \frac{N_1 \cdot h \cdot \nu_1^3}{c^2} \Delta\nu_1 \cdot \Delta\omega_1 \tag{23}$$

ebenso:

$$\frac{c}{4\pi}\mathfrak{E}_2^2 = \frac{N_2 \cdot h \cdot \nu_2^3}{c^2} \Delta\nu_2 \cdot \Delta\omega_2 . \tag{24}$$

Setzt man dies ein, so erhält man für das Moment $\mathfrak{M}$:

$$\mathfrak{M} = \frac{|\mathfrak{E}_1| \cdot |\mathfrak{E}_2|}{h^2}$$

$$\cdot e^3 \sum_{n',n} \left\{ \frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n} \mathfrak{r}_{(2)}^{n,n'} \mathfrak{r}^{n',k}}{(-\nu_3 - \nu_{n',k})(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{n,k})} + \frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n} \cdot \mathfrak{r}^{n,n'} \cdot \mathfrak{r}_{(2)}^{n',k}}{(\nu_2 - \nu_{n',k})(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{n,k})} + \ldots \right. \tag{24}$$

Man sieht sofort die Analogie zum Resultat, das man beim Ramaneffekt erhält, wo man für das entsprechende Moment:

$$\mathfrak{M}_{\text{Raman}} = \frac{|\mathfrak{E}|}{h} e^2 \sum_n \left\{ \frac{\mathfrak{r}_{(1)}^{m,n} \cdot \mathfrak{r}^{n,k}}{\nu_1 - \nu_{n,k}} + \frac{\mathfrak{r}^{m,n} \mathfrak{r}_{(1)}^{n,k}}{-\nu_2 - \nu_{n,k}} \right\}$$

bekommt.

---

Es soll hier ein kurzer Abschnitt folgen über die Auswahlregeln bei dem hier betrachteten Prozess. Aus Formel (18) lassen sich diese ohne weiteres ableiten. Man übersieht leicht, dass man dabei die Matrixelemente der Matrix $\boldsymbol{X}^3$ zu suchen hat, die nicht verschwinden. D. h. man sucht nach denjenigen Übergängen, die in drei erlaubten Schritten erfolgen können. Da für $\boldsymbol{X}^{m,k}$ die Auswahlregeln:

$$\Delta l = \pm 1 \text{ und } \Delta j = 0, \pm 1$$

gelten, erhält man für $(\boldsymbol{X}^2)^{m,k}$:

$$\Delta l = 0, \pm 2$$

und für $j$

$$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$$

Ferner ergibt sich für $(\boldsymbol{X}^3)^{m,k}$

$$\left.\begin{array}{l} \Delta l = \pm 1, \pm 3 \\ \Delta j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3. \end{array}\right\} \text{ ebenso für } j: \tag{25}$$

*Grössenordnung.*

Es ist nun möglich, an Hand von Gl. (18) eine Abschätzung der Grössenordnung auszuführen. Dabei ist es vielleicht am einfachsten, die Wahrscheinlichkeit unseres Prozesses etwa zu vergleichen mit derjenigen eines Ramaneffektes. Für diese erhält man bekanntlich den Ausdruck:

$$\Big/ 4\,\pi^2 e^2 h^{-1/2} \frac{\sqrt{N_1 \nu_1 (N_2+1)\,\nu_2}}{2\,\pi\,V} \frac{e^{2\pi i t(\nu_1-\nu_2-\nu_{m,k})}-1}{\nu_1-\nu_2-\nu_{m,k}}$$
$$\cdot \sum_{(n)} \left\{ \frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,k}_{(1)}}{v_{(1)}-\nu_{n,k'}} + \frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(1)}\,\mathfrak{r}^{n,k}_{(2)}}{-\nu_2-\nu_{n,k}} \right\} \Big/^2 .$$

Für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten erhält man dann folgendes Grössenordnungsverhältnis:

$$\frac{W}{W_{\text{Raman}}} \sim \frac{N_1 \cdot h \cdot \nu_1}{V} \cdot \frac{e^2}{h^2} \Big/ \frac{[\mathfrak{r}]}{\Delta\nu} \Big/^2 . \tag{26}$$

Dabei soll $[\mathfrak{r}]$ die Grössenordnung des Atomradius ($\sim 10^{-8}$ cm) und $\Delta\nu$ diejenige eines Resonanznenners sein. Ferner ist $\frac{N_1 h \nu_1}{V}$ die Strahlungsdichte $\mathfrak{S}(\nu_1)$ für die Frequenz $\nu_1$. Setzt man dies ein, so ergibt sich:

$$\frac{W}{W_{\text{Raman}}} \sim \frac{\mathfrak{S}_1(\nu_1)}{(\Delta\nu)^2}\, 10^{18} . \tag{27}$$

Nimmt man ferner für einen günstigen Fall $\Delta\nu = 10^2\ \text{cm}^{-1}$ an, so wird:

$$\frac{W}{W_{\text{Raman}}} \sim \frac{10^6}{\mathfrak{S}_1(\nu_1)} .$$

Es scheint demnach wohl möglich zu sein, unter günstigen Bedingungen (grosse Intensität der einfallenden Strahlung und in der Nähe der Resonanz) den hier diskutierten Prozess nachzuweisen, und zwar um so eher, als man den Ramaneffekt schon bei verhältnismässig geringen Intensitäten des einfallenden Lichtes beobachten kann.

*Diskussion der Resonanzstellen.*

Wir haben bisher nur den Fall betrachtet, wo keinerlei Resonanz vorkam. Nun wollen wir in diesem Paragraphen die Resonanzstellen genauer diskutieren. Prinzipiell hat man hier drei Fälle zu unterscheiden, und zwar folgende:

1. Eine der einfallenden Frequenzen stimmt mit einer Atomfrequenz $\nu_{l',k}$ überein.
2. Die Summe $\nu_1 + \nu_2$ ist $= \nu_{l,k}$.
3. Sowohl $\nu_1$ wie $\nu_2$ entsprechen je einer Atom-Kombinationsschwingung (Füchtbauer'scher Versuch).

Zunächst sei der erste Fall betrachtet, der wohl auch experimentell leicht zu realisieren ist. Wir wollen hier annehmen, dass $\nu_1$ ganz in der Nähe einer Atomfrequenz $\nu_{l',k}$ liege. Dann darf man in Gleichung (15) die letzten Glieder nicht mehr vernachlässigen. Allerdings werden wir nur diejenigen Glieder mitnehmen, für die $n' = l'$ ist. Wir ersehen aus (18), dass hier zwei Glieder den Resonanznenner $(\nu_1 - \nu_{n',k})$ besitzen. Wir werden daher alle Glieder, bei denen $n' = l'$ ist, aus (18) herausnehmen. Setzt man zugleich die Werte für $Z^{m,n}_{(M)(N)}$ usw. ein, so ergibt sich folgendes Resultat:

$$\Psi^m_{(M)} = \beta \frac{\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}}{(\nu_1 - \nu_{l',k})} \sum_{(n)} \frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(3)}}{\nu_1 - \nu_3 - \nu_{n,k})}$$

$$(\alpha)\left\{\begin{aligned} &\left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})} - 1}{(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})} - \frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_{m,n})} - 1}{(\nu_2-\nu_{m,n})}\right\} \\ &+ \beta \frac{\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}}{(\nu_1-\nu_{l',k})} \sum_{(n)} \frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(3)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(2)}}{(\nu_2-\nu_3-\nu_{n,k})} \\ &\left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})} - 1}{(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})} - \frac{e^{2\pi i t(-\nu_3-\nu_{m,n})} - 1}{(-\nu_3-\nu_{m,n})}\right\} \end{aligned}\right.$$

$$(\beta)\left\{\begin{aligned} &-\beta \frac{\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}}{(\nu_1-\nu_{l',k})} \sum_{(n)} \frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(3)}}{(-\nu_3-\nu_{n,l'})} \\ &\left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})} - 1}{(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})} - \frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_{m,n})} - 1}{(\nu_2-\nu_{m,n})}\right\} \\ &-\beta \frac{\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}}{(\nu_1-\nu_{l',k})} \sum_{(n)} \frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(3)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(2)}}{(+\nu_2-\nu_{n,l'})} \\ &\left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})} - 1}{(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})} - \frac{e^{2\pi i t(-\nu_3-\nu_{m,n})} - 1}{(-\nu_3-\nu_{m,n})}\right\} \end{aligned}\right. \quad (28)$$

$m, (M) =$ Endzustand; $\beta = (2\pi i)^3 e^3 h^{-3/2} \frac{\sqrt{N_1 \nu_1 \cdot N_2 \cdot \nu_2 (N_3+1)\nu_3}}{(2\pi V)^{3/2}}$.

Zunächst wollen wir die Wahrscheinlichkeit bestimmen, dass ein festes Lichtquant $h\nu_3$ emittiert wird, wobei man über ein Frequenzintervall $\Delta\nu_1$ summiere, für welches $\nu_1$ in der Nähe der Resonanzfrequenz $\nu_{l',k}$ liegt. Wir wollen also das Integral:

$$\frac{1}{\Delta\nu_1}\int |\Psi^m_{(M)}|^2\, d\nu_1 \tag{29}$$

berechnen; d. h. wir wollen annehmen, dass eine Linie $\nu_1$ mit der Linienbreite $\Delta\nu_2$ eingestrahlt werde. Um keine divergenten Integrale zu bekommen, müssen wir die Glieder in (28) etwas anders ordnen. So werden wir z. B. ein Glied aus (28α) mit einem aus (28β) kombinieren, z. B.

$$\beta\,\frac{\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}}{(\nu_1-\nu_{l',k})}\left\{\sum_{(n)}\frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(3)}}{\nu_1-\nu_3-\nu_{n,k}}\cdot\frac{e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})}-1}{\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k}}\right.$$
$$\left.-\frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(3)}}{(-\nu_3-\nu_{n,l'})}\cdot\frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})}-1}{\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'}}\right\}. \tag{30}$$

Da wir uns in der Nähe $\nu_1 \sim \nu_{l',k}$ befinden, können wir $\nu_1 \sim \nu_3 - \nu_{n,k}$ durch $-\nu_3-\nu_{n,l'}$ ersetzen und vereinfachen:

$$\beta\,\frac{\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}}{(\nu_1-\nu_{l',k})}\sum_{(n)}\frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(3)}}{(-\nu_3-\nu_{n,l'})}$$
$$\left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})}-1}{\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k}}-\frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})}-1}{\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'}}\right\}. \tag{31}$$

Dann reduziert sich Gleichung (28) auf folgenden Ausdruck:

$$\Psi^m_{(M)}=\beta\,\frac{\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}}{(\nu_1-\nu_{l',k})}\sum_{(n)}\left\{\frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(3)}}{(-\nu_3-\nu_{n,l'})}+\frac{\mathfrak{r}^{m,n}_{(3)}\,\mathfrak{r}^{n,l'}_{(2)}}{(\nu_2-\nu_{n,l'})}\right\}$$
$$\times\left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})}-1}{\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k}}-\frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})}-1}{\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'}}\right\}. \tag{32}$$

Wir müssen nun folgendes Integral näher untersuchen:

$$J=\int\limits_{(\Delta\nu_1)}\frac{d\nu_1}{(\nu_1-\nu_{l',k})^2}$$
$$\cdot\left|\frac{e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})}-1}{\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k}}-\frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})}-1}{\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'}}\right|^2. \tag{33}$$

Man sieht, dass dessen Integrand für $\nu_1 - \nu_{l',k}$ ein starkes Maximum besitzt, ohne jedoch divergent zu sein. Man kann nun für dieses Integral näherungsweise die Integration von 0 bis $\infty$ ausführen. So erhält man dafür folgendes:

$$J = 4\,\pi \cdot \frac{2\,\pi\, t\,(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{m,\,l'}) - \sin 2\,\pi\, t\,(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{m,\,l'})}{(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{m,\,l'})}\,. \tag{33}$$

Also erhält man für

$$\frac{1}{\Delta\,\nu_1}\int / \Psi^m_{(M)} /\, d\,\nu_1:$$

$$\beta^2 \frac{/\mathfrak{r}^{l',\,k}_{(2)}/^2}{\Delta\,\nu_1}\left[\sum_{(n)} \frac{\mathfrak{r}^{m,\,n}_{(3)}\,\mathfrak{r}^{n,\,l'}_{(2)}}{(\nu_2 - \nu_{n,\,l'})} + \frac{\mathfrak{r}^{m,\,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,\,l'}_{(3)}}{(-\nu_3 - \nu_{n,\,l'})}\right]^2$$

$$4\,\pi\,\frac{2\,\pi\, t\,(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{m,\,l'}) - \sin 2\,\pi\, t\,(\nu_2 - \nu_3 - \nu_{m,\,l'})}{(\nu_2 - \nu_3 - \nu^{m,\,l'})^3}\,. \tag{34}$$

Um nun die Gesamtwahrscheinlichkeit zu erhalten, dass ein beliebiges Lichtquant $h\,\nu_3$ in einer festen Richtung gestreut wird, integrieren wir über $\nu_3$, wobei jetzt zu beachten ist, dass $\nu_3 \sim \nu_2 + \nu_{m,\,l'}$ wird. Wir erhalten in diesem Falle folgendes:

$$\frac{1}{2}\,(2\,\pi)^4\, t^2\, \beta^2\, \frac{/\mathfrak{r}^{l',\,k}_{(1)}/^2}{\Delta\,\nu_1 \cdot \Delta\,\nu_3}\left[\sum_{(n)} \frac{\mathfrak{r}^{m,\,n}_{(3)}\,\mathfrak{r}^{n,\,l'}_{(2)}}{(\nu_2 - \nu_{n,\,l'})} - \frac{\mathfrak{r}^{m,\,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,\,l'}_{(3)}}{(\nu_2 - \nu_{m,\,n})}\right]^2. \tag{35}$$

Dieses Resultat ist so zu deuten: Nach den Einstein'schen Strahlungsgesetzen ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Atom in t'sk. unter dem Einfluss der Strahlung $\nu_1$ vom Zustand $k$ nach $l'$ springt:

$$(2\,\pi)^2\,\varrho_1\,\frac{/\mathfrak{r}^{l',\,k}_{(1)}/^2}{\Delta\,\nu_1}\cdot t' \tag{36}$$

$$\varrho_1 = \frac{e^2}{h^2}\cdot\frac{N_1\, h\,\nu_1}{V}\,.$$

Ferner ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom in der Zeitspanne $\Delta\, t'$ unter dem Einfluss der Strahlung $\nu_2$ vom Zustand $l'$ nach $m$ gehoben wird:

$$\varrho_2\,\frac{(2\,\pi)^2}{\Delta\,\nu_3}\,/\sum_{(n)} \frac{\mathfrak{r}^{m,\,n}_{(3)}\,\mathfrak{r}^{n,\,l'}_{(2)}}{(\nu_2 - \nu_{n,\,l'})} - \frac{\mathfrak{r}^{m,\,n}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{n,\,l'}_{(3)}}{\nu_2 - \nu_{m,\,n}}/^2\,\Delta\, t'\,;$$

$$\varrho_2 = \frac{e^4}{h^4}\,\frac{N_2\, h\,\nu_2}{V}\cdot\frac{(N_3 + 1)\, h\,\nu_3}{V}\,. \tag{37}$$

Und da $\int\limits_0^t t'\,\Delta\, t' = \frac{t^2}{2}$ ist, erhält man ohne weiteres das Resultat (35).

Man sieht aus Gleichung (18), dass auch dann Resonanz eintritt, wenn $\nu_1 + \nu_2$ gleich ist einer Atomfrequenz $\nu_{l,k}$. Da dieser Fall praktisch wohl kaum realisierbar ist, sei auf die Durchrechnung dieses Falles verzichtet. Die Rechnung verläuft ganz analog der eben ausgeführten. Was uns viel mehr interessiert, ist der Fall, wo sowohl $\nu_1$ wie auch $\nu_2$ mit einer Atomfrequenz übereinstimmen, und zwar soll $\nu_1 = \nu_{l',k}$ sein, wo $k$ der Grund- und $l'$ ein angeregter Zustand ist; ferner setzen wir $\nu_2 = \nu_{l,l'}$; d. h. durch das Lichtquant $h\nu_2$ soll das Atom aus dem angeregten Zustand $l'$ in einen noch höheren $l$ gehoben werden.

Die Glieder, die nach Gleichung (15) in Betracht kommen, sind:

$$\begin{aligned}\Psi^m_{(M)} = &+ \cdots \\ &\beta \cdot \frac{\mathfrak{r}^{m,l}_{(3)}\,\mathfrak{r}^{l,l'}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}}{(\nu_1 - \nu_{l',k})}\left[\left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})}-1}{(\nu_1+\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k})} - \frac{e^{2\pi i t(-\nu_3-\nu_{m,l})}-1}{(-\nu_3-\nu_{m,l})}\right\}\right. \\ &\times \frac{1}{(\nu_1+\nu_2-\nu_{l,k})} - \left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,k'})}-1}{(\nu_2-\nu_3-\nu_{m,l'})} - \frac{e^{2\pi i t(-\nu_3-\nu_{m,l})}-1}{(-\nu_3-\nu_{m,l})}\right\} \\ &\left.\times \frac{1}{(\nu_2-\nu_{l,l'})}\right].\end{aligned} \tag{38}$$

Lassen wir ein Lichtbündel ($\nu_1$) von der Breite $\Delta\nu_1$ und ein solches ($\nu_2$) von der Breite $\Delta\nu_2$ einfallen, wo sowohl $\nu_1$ die kritische Frequenz $\nu_{l',k}$ wie auch $\nu_2$ die Frequenz $\nu_{l,l'}$ einschliessen soll.

Wenn wir die Gesamtintensität der emittierten Strahlung $\nu$. berechnen wollen, müssen wir das Integral

$$\Delta\nu_1\,\Delta\nu_2\,\Delta\nu_3 \cdot W = \int\limits_{(\Delta\nu_1)} d\nu_1 \int\limits_{(\Delta\nu_2)} d\nu_2 \int\limits_{(\Delta\nu_3)} d\nu_3 \,/\Psi^m_{(M)}/^2 \tag{39}$$

berechnen.

Die Rechnung ergibt nun folgendes Resultat:

$$W = \frac{t^3}{6}\,\frac{(2\pi)^6 \cdot \beta^2}{\Delta\nu_1 \cdot \Delta\nu_2 \cdot \Delta\nu_3}\,/\mathfrak{r}^{m,l}_{(3)}\,\mathfrak{r}^{l,l'}_{(2)}\,\mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}/^2, \tag{40}$$

und da:

$$\beta^2 = (2\pi)^3\,\frac{e^6}{h^6}\,\frac{N_1 h\nu_1}{V} \cdot \frac{N_2 h\nu_2}{V}$$

war, erhalten wir:

$$W = \frac{t^3}{6}\,J_1 J_2\,\frac{e^6 \cdot (2\pi)^9}{h^6 c^2 (\Delta\nu_1 \cdot \Delta\nu_2 \cdot \Delta\nu_3)}\,/\mathfrak{r}^{m,l}_{(3)} \cdot \mathfrak{r}^{l,l'}_{(2)} \cdot \mathfrak{r}^{l',k}_{(1)}/^2 \tag{41}$$

wo $J_1$ die Intensität $\frac{N_1 h\nu_1}{V} \cdot c$ und

$J_2$ die Intensität $\frac{N_2 h\nu_2}{V}\,c$ der einfallenden Strahlung ist.

Es sei hier noch bemerkt, dass solche Prozesse, die hier diskutiert werden, auch an freien Elektronen auftreten können. Die Störungsgleichung lautet hier:[1])

$$\frac{h}{2\pi i}\,\dot{\Psi}^m(p', N_r)$$

$$= -\gamma \sum_{r,k} \frac{1}{\sqrt{\nu_r}} \Big\{ \sqrt{N_r}\,(\mathfrak{e}_r\, \mathfrak{A}^{m,p'}_{k,p'+p_r})\, e^{\frac{2\pi i t}{h}[Em(p') - Ek(p'+p_r) + n\,\nu_r]}\, \Psi^k_{(p'+p_k, N, -1)}$$

$$+ \sqrt{N_r + 1}\,(\mathfrak{e}_r\, \mathfrak{A}^{m,p'}_{k,p'-p_r})\, e^{\frac{2\pi i t}{h}[Em(p') - Ek(p'-p_r) - h\,\nu_r]}\, \Psi^k_{(p'-p_k, N_r+1)} \Big\}. \tag{42}$$

Dabei ist

$$p_r = \frac{h\,\nu_r}{c}\,\mathfrak{n}_r$$

gesetzt, ferner ist:

$$\mathfrak{A}^{m,p'}_{k,p} = \{u^*_m(p')\,\alpha\, u_k(p)\}.$$

Führt man die Integration bis zur dritten Näherung durch, so findet man Glieder von der Form:

$$\Psi^m \sim \frac{e^{2\pi i f t} - 1}{f} \tag{43}$$

$$\sum_{n,n'} \frac{[\mathfrak{e}_1, \mathfrak{A}^{m,p+p_1+p_2-p_3}_{n,p+p_2-p_3}]\,[\mathfrak{e}_2, \mathfrak{A}^{n,p+p_2-p_3}_{n',p-p_3}]\,[\mathfrak{e}_3, \mathfrak{A}^{n',p-p_3}_{k,p}]}{[E_{n'}(p-p_3) - E_k(p) + h\,\nu_3]\,[E_n(p-p_3-p_2) - E_k(p) + h\,(\nu_3-\nu_2)]} + \cdots$$

wobei

$$f = \frac{E_m(p+p_1+p_2-p_3) - E_k(p)}{h} - (\nu_1 + \nu_2 - \nu_3)$$

ist. Man sieht also, dass auch im Falle des freien Elektrons Prozesse auftreten können, bei denen zwei Lichtquanten $h\nu_1$ und $h\nu_2$ mit mit einem Elektron zusammenstossen, und wo zugleich ein Lichtquant $h\nu_3$ ausgesandt wird.

### § 4. Behandlung des Problems nach der Heisenberg'schen Methode.

Es soll nun im folgenden versucht werden, die mit Hilfe der Dirac'schen Strahlungstheorie abgeleiteten Resultate auch nach der Methode von Heisenberg[2]) zu berechnen. Bei dieser Methode geht man nicht etwa aus von der Hamiltonfunktion des Gesamt-

---

[1]) Vgl. I. Waller, loc. cit. S. 846, Gl. (21).

[2]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys., Bd. **9**, 5. Folge, S. 338.

systems, sondern man benützt für das Atom z. B. die Dirac'sche Gleichung und für die Strahlung die Maxwell'schen Gleichungen. Zur Berechnung der Streustrahlung betrachte man das Vektorpotential:

$$\mathfrak{A}_s = \int \frac{\mathfrak{S}_{t-r/c}}{r_{pp'}} \, d V'. \tag{44}$$

Dabei setzen wir für den Strom $\mathfrak{S}$ den Ausdruck $\mathfrak{S} = e\,(\Psi^* \alpha \Psi)$ ein, wo $\Psi$ die Wellenfunktion des durch das Strahlungsfeld gestörten Atoms bedeutet. Beschränkt man sich auf grosse Distanzen, so findet man für $\mathfrak{A}_s$ einen Ausdruck von der Form:

$$\mathfrak{A}_s = \frac{1}{r} \sum^{(\nu)} \left\{ B_{(\nu)} e^{2\pi i \nu t} + B^+_{(\nu)} e^{-2\pi i \nu t} \right\} \tag{45}$$

$\nu$ soll stets positiv sein, ferner gehört $B$ zum Glied mit dem Zeitfaktor $e^{+2\pi i \nu t}$. Diese Zerlegung in ebene Wellen ist immer möglich, wenn man in grosser Entfernung vom Atom beobachtet. Man würde nun quantentheoretisch erwarten, dass die Intensität der Strahlung mit der Frequenz $\nu$ der Grösse

$$\{ B B^+ + B^+ B \} \tag{46}$$

proportional sei. Die Eigenwerte dieses Ausdruckes sind aber:

$$\{ N h \nu + (N + 1)\, h \nu \} + = 2\, h \nu\, (N + {}^1\!/_2)\,. \tag{47}$$

Man sieht also, dass bei der Anwendung von

$$\{ B B^+ + B^+ B \}$$

die Nullpunktsenergie in unerwünschter Weise hereinkommt. Um richtige Resultate zu erhalten, wird man die Intensität dem Ausdruck

$$2\, B B^+ \tag{48}$$

proportional setzen.

Nach der Integration der Störungsgleichung wird man nun für $\psi$ die verschiedenen Näherungen einsetzen; für $\mathfrak{A}_s$ bekommen wir dann eine Entwicklung nach Potenzen der Elektronenladung $e$:

$$\mathfrak{A}_s = \mathfrak{A}_s^{(0)} + \mathfrak{A}_s^{(1)} + \mathfrak{A}_s^{(2)} + \ldots, \tag{48}$$

wo zum Beispiel $\mathfrak{A}_s^{(1)}$ das Glied erster Ordnung ist. Fasst man $\mathfrak{A}_s$ als Matrix auf, so sind $\mathfrak{A}_s^{(1)}$ und $\mathfrak{A}_s^{(2)}$ Matrizen sowohl hinsichtlich des Atoms als auch des Strahlungsfeldes; $\mathfrak{A}_s^{(0)}$ ist speziell eine Einheitsmatrix in bezug auf das Strahlungsfeld. $\mathfrak{A}_s^{(0)}$ erhält man, wenn man in den Stromausdruck $e\,(\psi^*\,\psi)$ die Funktionen des ungestörten Atoms einsetzt. In $\mathfrak{A}_s^{(1)}$ sind Prozesse enthalten, wie zum Beispiel Ramaneffekt, Dispersion u. a. m. Für die in dieser Arbeit betrachteten Prozesse kommt nur $\mathfrak{A}_s^{(2)}$ in Frage (Absorption von zwei Lichtquanten).

Wir lassen nun auf das Atom ein störendes Strahlungsfeld wirken, dessen Vektorpotential wir in folgender Weise ansetzen:

$$\mathfrak{A} = \sqrt{\frac{h\,c^2}{2\,\pi\,V}} \sum_{(k)} \frac{\mathfrak{e}_k}{\sqrt{\nu_k}} \left\{ b_k\, e^{2\,\pi\,i\,\nu_k\,t} + b_k^+\, e^{-2\,\pi\,i\,\nu_k\,t} \right\} \tag{3'}$$

wobei die Retardierung zum vornherein weggelassen werden soll (Fall langer Wellen.) Man kann nun die Grössen $b_k$ und $b_k^+$ als Operatoren auffassen, die auf die Variable $N_k$ des Strahlungsfeldes wirken. Für diese Operatoren lässt sich aber eine Matrixdarstellung einführen, und zwar wollen wir folgendes festsetzen:

$$\begin{aligned} (b_k)^{N_1 \ldots N_k \ldots N_n}_{N_1 \ldots N_k - 1 \ldots N_n} &= \sqrt{N_k} \\ (b_k)^{N_1 \ldots N_k \ldots N_n}_{N_1 \ldots N_k + 1 \ldots N_n} &= \sqrt{N_k + 1} \end{aligned} \tag{49}$$

oder abgekürzt:

$$\begin{aligned} b_k{}^{N_k}_{N_k - 1} &= \sqrt{N_k} \\ b_k^+{}^{N_k}_{N_k+1} &= \sqrt{N_k+1}\,. \end{aligned} \tag{49'}$$

Alle andern Matrixelemente von $b_k$ und $b_k^+$ sollen Null sein. Die Matrix $b_k\, b_k^+$ hat dabei die Eigenwerte $N_k\,(t)$. (Dies gilt für irgend eine Zeit!) Ebenso setzen wir:

$$\mathfrak{A}^{N_k}_{N_k - 1} = \sqrt{\frac{h\,c^2}{2\,\pi\,V}} \left\{ \frac{\mathfrak{e}_k}{\sqrt{\nu_k}} \sqrt{N_k}\, e^{2\,\pi\,i\,\nu_k\,t} \right\}. \tag{49''}$$

Um das Verhalten des Atoms zu beschreiben, gehen wir also von der Dirac'schen Gleichung aus. Diese lautet allgemein:

$$\left\{ \left( -\frac{h}{2\,\pi\,i\,c}\,\frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c}\,V \right) + \sum_{(i)} \alpha_i \left( \frac{h}{2\,\pi\,i}\,\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c}\,\mathfrak{A}^{(i)} \right) + \alpha_4\, m_0\, c \right\} \Psi = 0\,. \tag{50}$$

Wir wollen annehmen, die Eigenfunktion $U_n$ des ungestörten Systems ($\mathfrak{A} = o$) seien bekannt. Lassen wir nun das Strahlungsfeld auf das Atom einwirken, so wird man eine Lösung von der Form:

$$\Psi^{(1)} = \sum_n a_n^{(1)}\, U_n\, e^{\frac{2\,\pi\,i}{h} E_n \cdot t} \tag{51}$$

erwarten. (Erste Näherung.) Als Störungsgleichung erster Näherung findet man:

$$\left\{\left(-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial}{\partial t}+\frac{e}{c}V\right)+\sum_{(i)}\alpha_i\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}+\alpha_4 m_0 c\right\}\Psi^{(1)}$$

$$=-\frac{e}{c}\sqrt{\frac{h c^2}{2\pi V}}\left\{\sum_r\frac{(\mathfrak{e}_r\vec{\alpha})}{\sqrt{\nu_r}}\left[b_r e^{2\pi i\nu_r t}+b_r^+ e^{-2\pi i\nu_r t}\right]\right\}\Psi^{(0)}. \quad (52)$$

Dabei bedeutet $\vec{\alpha}$ den Vektor $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$. Bei der Integration dieser Gleichung ist nun zu beachten, dass die Grössen $b_r$ und $b_r^+$ zeitabhängig sind. Da aber die dadurch entstehenden Glieder für den hier betrachteten Prozess nicht in Frage kommen, seien sie zum vornherein weggelassen. Die Lösung von Gleichung (52) liefert für die Grösse $A_n^{(1)}$ folgenden Ausdruck:

$$a_n^{(1)}=\eta\sum_{(r)}\left\{\frac{1}{\sqrt{\nu_r}}\right\}$$

$$\left\{b_r\frac{e^{2\pi i t(\nu_r-\nu_{n,k})}-1}{\nu_r-\nu_{n,k}}-b_r^+\frac{e^{2\pi i t(\nu_r+\nu_{n,k})}-1}{\nu_r+\nu_{n,k}}\right\}\int U_m^*\,(\overrightarrow{\alpha\mathfrak{e}_r})\,U_k dV. \quad (53)$$

Es wird dabei angenommen, das Atom sei zur Zeit $t=0$ im Zustand $k$. Ferner wurde abkürzungshalber

$$\eta=-e\sqrt{\frac{c^2}{2\pi h V}}$$

gesetzt. Wie HEISENBERG gezeigt hat, genügt diese Näherung vollkommen, um zum Beispiel Ramaneffekt und verwandte Effekte zu untersuchen.

Wir wollen nun auch hier die Grösse $\int U_m^*\vec{\alpha}\,U_k\,dV$ etwas umformen. Bei Vernachlässigung der Spineffekte findet man, wie in § 2 gezeigt wurde, dafür folgendes:

$$\int U_m^*\vec{\alpha}\,U_k\,dN=-\frac{1}{c}\,\mathfrak{v}^{m,k}\equiv-\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{r}}^{m,k}.$$

Um nun den in dieser Arbeit betrachteten Strahlungsprozess zu diskutieren, brauchen wir noch die zweite Näherung von $\psi$. Dabei setzen wir in Gleichung (52) an Stelle von $\psi^{(1)}$ die zweite

Näherung $\psi^{(2)}$, und für $\psi^{(0)}$ die erste $\psi^{(1)}$ ein. So erhalten wir folgende Gleichung:

$$\left\{-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial}{\partial t}+\dots\right\}\Psi^{(2)}$$

$$=-\frac{h\eta^2}{c^2}\sum_{n',r'}\sum_{r}\frac{(\mathfrak{e}_r\,\overrightarrow{\alpha})}{\sqrt{\nu_r\,\nu_{r'}}}\left\{b_r\,e^{2\pi i\nu_r t}+b_r^+\,e^{-2\pi i\nu_r t}\right\}U_{n'}\,e^{\frac{2\pi i}{h}E_{n'}\cdot t}$$

$$\times\left\{b_{r'}\frac{e^{2\pi i t(\nu_{r'}-\nu_{n',k})}-1}{(\nu_{r'}-\nu_{n',k})}-b_{r'}^+\frac{e^{-2\pi i t(\nu_{r'}+\nu_{n',k})}-1}{(\nu_{r'}-\nu_{n',k})}\right\}(\mathfrak{e}_{r'}\,\mathfrak{v}^{n',k}).\quad(54)$$

Setzt man für $\psi^{(2)}$ eine Lösung der Form

$$\psi^{(2)}=\sum_{(m)}a_m^{(2)}\,U_m e^{\frac{2\pi i'}{h}}$$

an, so findet man für $a_n^{(2)}$:

$$a_n^{(2)}=-\frac{\eta^2}{c^2}\sum_{k'rr'}\frac{(\mathfrak{e}_r\,\mathfrak{v}^{n,n'})\,(\mathfrak{e}_{r'}\,\mathfrak{v}^{n',k})}{(\nu_r\,\nu_{r'})}$$

$$\left[b_r\,b_{r'}\left\{\frac{e^{2\pi i t(\nu_r+\nu_{r'}-\nu_{n,k})}-1}{(\nu_{r'}-\nu_{n',k})\,(\nu_r+\nu_{r'}-\nu_{n,k})}-\frac{e^{2\pi i t(\nu_r-\nu_{n,n'})}-1}{(\nu_{r'}-\nu_{n',k})\,(\nu_r-\nu_{n,n'})}\right\}+\dots\right].\quad(55)$$

Wir wollen uns nun der Aufgabe zuwenden, die Streustrahlung zu berechnen. Wie schon angedeutet, gehen wir aus vom Ausdruck für das Potential $\mathfrak{A}_s$, das ja

$$=\int\frac{\mathfrak{S}_{t-rc}}{r_{pp'}}\,dV'$$

ist; $\mathfrak{S}$ = Stromvektor.

Der Index $s$ soll darauf hindeuten, dass es sich hier um die Streustrahlung und nicht um die einfallende Strahlung handelt.

Wir setzen nun in den Stromausdruck

$$\mathfrak{S}=e\,(\psi^*\,\alpha\cdot\psi)=e\sum_{\varrho,\sigma}\psi_\varrho^*\,\overrightarrow{\alpha}_{\varrho\sigma}\,\psi_\sigma$$

die zweite Näherung von $\psi$ ein. Wenn man in grosser Entfernung vom Atom beobachtet, findet man für $\mathfrak{A}_s$:

$$\mathfrak{A}_s=\frac{e}{r}\int(\psi^*\,\overrightarrow{\alpha}\,\psi)_{t-r/c}\,dV'.\quad(56)$$

Wir suchen jetzt das Matrixelement $\mathfrak{S}_k^m$ des Stromes, das zum Übergang $k \longrightarrow m$ gehört. Sein Wert (in zweiter Näherung) ist folgender:

$$\mathfrak{S}_k^m = \sum_{r, r'} \frac{b_r\, b_{r'}}{\sqrt{\nu_r\, \nu_{r'}}} \left(\frac{e\,\eta^2}{h\, c^3}\right)$$

$$\sum_{n, n'} \left\{ \frac{\mathfrak{v}^{m,n}\, \mathfrak{v}^{n,n'}_{(1)}\, \mathfrak{v}^{n',k}_{(2)}}{(\nu_{r'} - \nu_{n',k})\,(\nu_r + \nu_{r'} - \nu_{n,k})} + \cdots \right\} e^{2\pi i t(\nu_r + \nu_{r'} - \nu_{m,k})} \tag{57}$$

wobei $n$ und $n'$ auch über die Zustände negativer Energie zu erstrecken ist. Für das Potential, das uns hier näher interessiert, findet man dann:

$$\mathfrak{A}_{s\,k}^{\,m} = \frac{1}{r}\left\{\mathfrak{S}_k^m + \mathfrak{S}^{*m}_{\;k}\right\} \tag{58*}$$

$$\mathfrak{A}_{s\,k}^{\,m} = \frac{1}{r}\left(\frac{e\,\eta^2}{h\, c^3}\right)$$

$$\Bigg[\frac{b_1\, b_2}{\sqrt{\nu_1\, \nu_2}} \sum_{n, n'} \left\{ \frac{\mathfrak{v}^{m,n}\, \mathfrak{v}^{n,n'}_{(1)}\, \mathfrak{v}^{n',k}_{(2)}}{(\nu_2 - \nu_{n',k})\,(\nu_1 + \nu_2 - \nu_{n,k})} + \cdots \right\} e^{2\pi i t(\nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,k})}$$

$$+ \frac{b_1^+\, b_2^+}{\sqrt{\nu_1\, \nu_2}} \sum_{n, n'} \left\{ \frac{\mathfrak{v}^{*\,m,n}\, \mathfrak{v}^{*n,n'}_{(1)}\, \mathfrak{v}^{*\,n',k}_{(2)}}{(\nu_2 - \nu_{n',k})\,(\nu_1 + \nu_2 - \nu_{n,k})} + \cdots \right\} e^{-2\pi i t(\nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,k})}\Bigg]. \tag{58}$$

Nun ist also die Intensität der Strahlung mit der Frequenz $(\nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,}{}^{k})$ gegeben durch

$$2\, B\, B^+,$$

wenn man $\mathfrak{A}_s$ in der Weise zerlegt, dass

$$\mathfrak{A}_{s\,k}^{\,m} = \frac{1}{r}\left\{ B\, e^{+2\pi i t(\nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,k})} + B^+\, e^{-2\pi i t(\nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,k})}\right\}$$

wobei vorausgesetzt ist, dass $\nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,k} \geqslant 0$ ist. So finden wir für $B$ und $B^+$:

$$B = \left(\frac{e\,\eta^2}{h\, c^3}\right) \frac{b_1\, b_2}{\sqrt{\nu_1\, \nu_2}} \sum_{n, n'} \left\{ \frac{\mathfrak{v}^{m,n}\, \mathfrak{v}^{n,n'}_{(1)}\, \mathfrak{v}^{n',k}_{(2)}}{(\nu_2 - \nu_{n',k})\,(\nu_1 + \nu_2 - \nu_{n,k})} + \cdots \right\}$$

$$B^+ = \left(\frac{e\,\eta^2}{h\, c^3}\right) \frac{b_1^+\, b_2^+}{\sqrt{\nu_1\, \nu_2}} \sum_{n, n'} \Big\{ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \Big\}^*. \tag{59}$$

Wir wollen nun die Energie ausrechnen, die unter dem Winkel $\sphericalangle\,(\mathfrak{v}\,\mathfrak{e}_3)$ durch das Flächenstück $d\,\omega_3$ hindurchgeht, wobei

$\mathfrak{e}_3$ ein Einheitsvektor senkrecht zum Streustrahl ist. Für diese Energie findet man:

$$\mathfrak{L}_1 = \frac{2\pi\nu_3^2}{c} \left| B_{k,\,N_1\;\;,\,N_2}^{m,\,N_1-1,\,N_2-1} \right|^2 \cos^2(\mathfrak{v}\,\mathfrak{e}_3)\,d\omega_3. \tag{60}$$

Da

$$B_{k,\,N_1\;\;,\,N_2}^{m,\,N_1-1,\,N_2-1} \sim b_{N_1}^{N_1-1}\, b_{N_2}^{N_2-1} \sim \sqrt{N_1 N_2} \tag{61}$$

ist, wird also:

$$\mathfrak{L}_1 \sim N_1 N_2.$$

Um nun (wie in § 2) die Energiedichte $\mathfrak{L}$ zu erhalten, die aus dem Strahlungskegel $(d\nu_1 d\nu_2)\, d\omega_1\, d\omega_2$ in den Kegel $d\omega_3$ fällt, multiplizieren wir $\mathfrak{L}_1$ noch mit

$$\frac{\nu_1^2}{c^3}\cdot\frac{\nu_2^2}{c^3}\cdot\nu^2\,(d\nu_1\,d\nu_2)\,(d\omega_1\,d\omega_2).$$

Dann erhalten wir als Endresultat:

$$\mathfrak{L} = J_1(\nu_1)\,J_2(\nu_2)\cdot\frac{(2\pi)^5 e^6}{h^4 c^9}\,\nu_1^2\,\nu_2^2\,\nu_3^4\,(d\nu_1, d\nu_2)\,(d\omega_1\, d\omega_2\, d\omega_3)$$

$$\times \left| \sum_{n,\,n'} \left\{ \frac{\mathfrak{r}_{(3)}^{m,\,n}\,\mathfrak{r}_{(1)}^{n,\,n'}\,\mathfrak{r}_{(2)}^{n',\,k}}{(\nu_2-\nu_{n',\,k})\,(\nu_1+\nu_2-\nu_{n,\,k})} + \cdots \right\} \right|^2 \tag{62}$$

wo $n$ und $n'$ über alle positiven Energiewerte zu erstrecken ist. Ferner ist

$$J_1(\nu_1) = \frac{N_1 h \nu_1}{V}$$

gesetzt, und $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2 - \nu_{m,\,k}$ angenommen. Vergleicht man diese Formel mit (20), so findet man völlige Übereinstimmung.

Herrn Prof. Dr. W. Pauli bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet, ebenfalls Herrn Dr. R. Peierls für manchen wertvollen Rat.

Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.