

Statistische Berechnung der Rydbergkorrekturen der s-Terme.

Von **E. Fermi** in Rom.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1928.)

In einer früheren Note wurde das elektrische Potential im Innern eines schweren Atoms als Funktion der Entfernung vom Kerne statistisch bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird der abgeleitete Ausdruck des Potentials auf die Berechnung der Rydbergkorrekturen der s-Terme als Funktion der Atomnummer angewendet. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist befriedigend.

Neulich hat der Verfasser* gezeigt, wie man die Elektronen eines Atoms als eine Atmosphäre eines vollständig entarteten Elektronengases betrachten kann, dessen Gleichgewicht unter der Anziehung nach dem Kern und der Abstoßung der Elektronen voneinander mit einer statistischen Methode berechnet werden kann. In I. wurde gezeigt, wie man mit dieser Methode das elektrische Potential als Funktion der Entfernung vom Kerne bestimmen kann.

Wir werden in vorliegender Arbeit zeigen, wie man dies Resultat auf die Berechnung der Terme eines beliebigen Atoms anwenden kann, und zwar werden wir die Rydbergkorrekturen der s-Terme berechnen. Natürlich kann man mit einer statistischen Methode nur den allgemeinen Verlauf der Rydbergkorrekturen als Funktion der Atomnummer bekommen, und nicht die feineren Unterschiede von einem Atom zu einem anderen. Der allgemeine Verlauf wird aber, wie sich zeigen wird, ganz getreu wiedergegeben.

Sei also ein Atom mit der Atomnummer Z gegeben; von seinen Z Elektronen wollen wir das Leuchtelektron getrennt betrachten; die übrigen $Z - 1$ werden aber als eine Atmosphäre statistisch behandelt werden.

Aus den Ergebnissen der Note I. entnehmen wir, daß das elektrische Potential in der Entfernung r vom Kern für ein Atom mit der Atomnummer $Z - 1$

$$\frac{(Z - 1)e}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \quad (1)$$

ist.

Um vom Atom mit der Atomnummer $Z - 1$ zum Atom mit der Atomnummer Z überzugehen, muß man die Ladung des Kernes um eine

* ZS. f. Phys. 48, 73, 1928, im folgenden als I. zitiert.

Elementarladung vermehren und ein Elektron hinzufügen. Man sieht dann, daß die potentielle Energie $V(r)$ des hinzugefügten Elektrons in erster Näherung als Summe der vom Potential (1) herrührenden Energie

$$-\frac{(Z-1)e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)$$

und der Energie

$$-\frac{e^2}{r},$$

welche von der zum Kerne zugefügten Ladung herrührt, gesetzt werden kann. Man hat also

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \left\{ 1 + (Z-1) \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \right\}. \quad (2)$$

Für μ muß man natürlich den in Formel (9) der Note I. gegebenen Ausdruck einsetzen, wo man jedoch statt Z , $Z-1$ zu schreiben hat.

Durch den Ausdruck (2) der potentiellen Energie des Leuchtelektrons, können wir ohne weiteres die Energieniveaus seiner Quantenzustände berechnen. Wir werden als Beispiel die Rydbergkorrekturen der s -Terme mittels der Schrödingerschen Wellengleichung auswerten. In einer anderen Arbeit hat Rasetti die M_3 -Terme des Röntgenspektrums in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung erhalten*.

Die Wellengleichung für die s -Terme lautet bekanntlich

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \{E - V(r)\} \psi = 0. \quad (3)$$

Setzt man in dieser Gleichung

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{h^2}{8\pi^2 m e^2} x, & \gamma &= \frac{h^2}{8\pi^2 m e^2 \mu} = \left(\frac{16(Z-1)}{9\pi^2}\right)^{1/3}, \\ -\eta &= \frac{h^2}{8\pi^2 m e^4} E, & z &= \psi x, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

so bekommt man

$$z'' + z \left[-\eta + \frac{1}{x} \left\{ 1 + (Z-1) \varphi(\gamma x) \right\} \right] = 0. \quad (5)$$

Eine Eigenfunktion wird durch eine Lösung von (5) bestimmt, die für $x \geq 0$ endlich und stetig ist, und für $x = 0$ verschwindet (da $\psi = \frac{z}{x}$ endlich bleiben muß). Der zugehörige Eigenwert η bestimmt das Energieniveau, und die Anzahl der Nullstellen der Funktion z gibt die Quantenzahl n des Termes an.

* F. Rasetti, ZS. f. Phys. 49, 546, 1928.

Zur Bestimmung der Rydbergkorrektur werden wir die Lösung von (5), die $\eta = 0$, d. h. $n = \infty$, entspricht, also die Lösung der Gleichung

$$z'' + \frac{z}{x} \left\{ 1 + (Z-1) \varphi(\gamma x) \right\} = 0 \quad (6)$$

mit der Lösung der entsprechenden Gleichung für das Wasserstoffatom ($Z-1$)

$$z'' + \frac{z}{x} = 0 \quad (7)$$

vergleichen. Da für großes x , $\varphi(\gamma x)$ verschwindet, werden für großes x die Gleichungen (6) und (7) einander gleich. Die beiden Lösungen werden also für großes x dieselbe Frequenz der Nullstellen haben.

Wenn wir nun annehmen, daß die n -te Nullstelle der Lösung der Gleichung (6) mit der n -ten der Lösung von Gleichung (7) übereinstimmt, dann ist der Unterschied der Quantenzahlen der beiden Lösungen, also die Rydbergkorrektur, gleich der Differenz der Zahl der Nullstellen, d. h.

$$\alpha = n - n'. \quad (8)$$

Wenn die n -te und die n' -te Nullstellen nicht genau übereinstimmen, kann man immer die Rydbergkorrekturen nach einem Interpolationsverfahren auswerten.

Nun ist bekanntlich die Lösung von (7) die folgende:

$$z = x J_1(2\sqrt{x}), \quad (9)$$

wo J_1 die Besselsche Funktion erster Ordnung darstellt.

Wir brauchen also nur die Nullstellen der Lösung von (6) zu finden, die für $x = 0$ verschwindet. Wir müssen zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung der ersten Nullstelle und der übrigen benutzen, da Gleichung (6) bei $x = 0$ eine singuläre Stelle hat.

Nun sieht man aus der in I. mitgeteilten Tabelle von $\varphi(x)$, daß man für $\gamma x < 0,3$ mit einem sehr kleinen Fehler

$$\varphi(\gamma x) = 1 - \gamma x$$

setzen kann. Gleichung (6) wird also in diesem Intervall

$$z'' + \frac{z}{x} \left\{ Z - (Z-1) \gamma x \right\} = 0. \quad (10)$$

Die bei $x = 0$ verschwindende Lösung dieser Gleichung ist

$$z = e^{-\sqrt{\gamma(Z-1)}x} \left[x + \frac{2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z}{1!2!} x^2 + \frac{(2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z)(2 \cdot 2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z)}{2!3!} x^3 + \dots \right]. \quad (11)$$

Aus diesem rasch konvergierenden Ausdruck kann man die erste Nullstelle x_1 entnehmen.

Um die übrigen Nullstellen zu bestimmen, machen wir die folgende von Wentzel* benutzte Transformation

$$z = e^{i \int y dx},$$

wodurch die Gleichung (6) in die Riccatische Gleichung

$$i y' = y^2 - f^2(x) \tag{12}$$

übergeht, wo gesetzt wurde

$$f^2(x) = \frac{1}{x} \left\{ 1 + (Z - 1) \varphi(\gamma x) \right\}. \tag{13}$$

Man kann Gleichung (12) durch das von Wentzel angegebene Näherungsverfahren lösen, und man findet

$$y = \pm f + \frac{i}{2} \frac{f'}{f} \pm \left(\frac{3}{8} \frac{f'^2}{f^3} - \frac{1}{4} \frac{f''}{f^2} \right) + \dots$$

z ist also eine lineare Kombination der beiden Fundamentallösungen; die in der Form geschrieben werden kann:

$$z = A f^{-1/2} \sin \left\{ \int \left[f + \frac{3}{8} \frac{f'^2}{f^3} - \frac{1}{4} \frac{f''}{f^2} \right] dx + \beta \right\},$$

wo A und β Konstante darstellen.

Da nun $z(x_1) = 0$, können wir $\beta = 0$ und als untere Grenze des Integrals x_1 setzen. Die n -te Nullstelle x_n wird also dem Werte $(n - 1)\pi$ des Integrals entsprechen; wir finden also

$$\begin{aligned} (n - 1)\pi &= \int_{x_1}^{x_n} \left[f + \frac{3}{8} \frac{f'^2}{f^3} - \frac{1}{4} \frac{f''}{f^2} \right] dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_n} f dx - \frac{1}{8} \int_{x_1}^{x_n} \frac{f'^2}{f^3} dx + \frac{1}{4} \frac{f'(x_1)}{f^2(x_1)} - \frac{1}{4} \frac{f'(x_n)}{f^2(x_n)}. \end{aligned} \tag{14}$$

Aus dieser Gleichung kann man die n -te Nullstelle x_n bekommen.

Da die Funktion f durch $\varphi(\gamma x)$ definiert ist, dessen analytischer Ausdruck unbekannt ist, muß man die Quadraturen numerisch auswerten.

Als Beispiel werden wir die Berechnung für den Fall $Z = 55$ (Cäsium) kurz andeuten. Aus (11) entnimmt man zuerst, daß in diesem Falle die erste Nullstelle

$$x_1 = 0,070$$

* ZS. f. Phys. 38, 518, 1926.

ist. Man findet dann aus (14) als siebente Nullstelle

$$x_7 = 23,4.$$

Man sieht also, daß $2\sqrt{x_7} = 9,86$ in der Nähe der dritten Nullstelle $\xi_3 = 10,17$ der Besselschen Funktion $J_1(\xi)$ liegt [vgl. Gleichung (9)]. Die Rydbergkorrektur liegt also in der Nähe von $7 - 3 = 4$; nach einem Interpolationsverfahren findet man genauer $\alpha = 4,16$.

Der Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung ist in der Fig. 1 dargestellt. Als Abszissen wurden die Atomzahlen, als Koordinaten die Rydbergkorrekturen eingetragen. Die Kurve gibt die theoretischen.

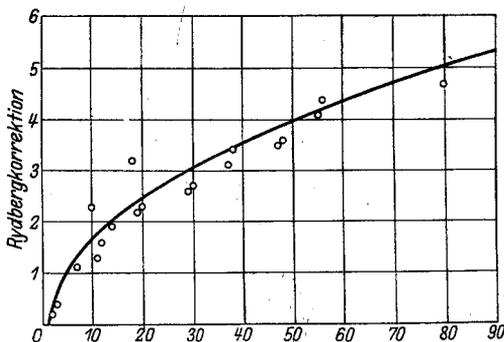


Fig. 1.

die Punkte die empirischen Werte der Rydbergkorrekturen an. Für die Atome, die mehr als eine s-Termreihenfolge haben, wurde ein Mittelwert genommen.

Man sieht, daß die empirischen Rydbergkorrekturen von Z ziemlich unregelmäßig abhängen, wie es zu erwarten war, da es sich um optische Spektren handelt. Es liegt in der Natur unserer Theorie, daß sie diese Unregelmäßigkeiten nicht wiedergeben kann; man sieht jedoch, daß die theoretische Kurve den allgemeinen Verlauf der Rydbergkorrektur in befriedigender Weise darstellt.

Die allgemeine Übereinstimmung erscheint noch besser, wenn man bedenkt, daß die experimentellen Werte fast nur für Metalle vorliegen; und man hat Grund zu der Vermutung, daß die anderen Elemente Punkte geben würden, die oberhalb der Kurve liegen, wie man am Beispiel der beiden Edelgase Neon und Argon sehen kann.

Rom, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1928.