

Intensitätsverteilung in den Quartett-Dublett-Banden. I.

Von A. Budó und I. Kovács in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. September 1940.)

Mit Hilfe der für ein drei Elektronen enthaltendes Molekülmodell aufgestellten Eigenfunktionen wird die Intensitätsverteilung in den sämtlichen Zweigen der Interkombinationsbanden ${}^4\Sigma^\pm - {}^2\Sigma^\pm$, ${}^4\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$, ${}^4\Sigma - {}^2\Pi(a)$, ${}^4\Sigma - {}^2\Pi(b)$ berechnet.

In einer früheren Arbeit wurde¹ die Rotationsstruktur von ${}^4\Sigma - {}^4\Pi$ -Banden angegeben und die Intensitätsverteilung in ihren Zweigen berechnet¹). Bald darauf hat die Rotationsanalyse von Banden des sogenannten ersten negativen Systems des O_2^+ -Moleküls die Existenz solcher Banden gezeigt²). Da andererseits ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ -Übergänge im Spektrum von O_2^+ schon früher gefunden wurden³), kann man auch Übergänge zwischen Quartett- und Dublett-Termen, d. h. das Auftreten von Interkombinationsbanden von komplizierter Struktur und unbekannter Intensitätsverteilung erwarten. Wir behandeln in dieser Arbeit den Fall, in dem der Quartetterm ein Σ -Term ist, d. h. wir betrachten die Intensitätsverteilung in den ${}^4\Sigma - {}^2\Sigma$ - und ${}^4\Sigma - {}^2\Pi$ -Banden, während die entsprechenden Formeln für ${}^4\Pi - {}^2\Sigma$ - und ${}^4\Pi - {}^2\Pi$ -Übergänge in einer folgenden Arbeit gegeben werden.

1. ${}^4\Sigma - {}^2\Sigma$ -Übergänge. Da ähnliche Rechnungen schon durchgeführt worden sind⁴), wollen wir das Verfahren nur kurz andeuten. Es handelt sich um die Berechnung von Ausdrücken der Form

$$z_b({}^4\Sigma_i; {}^2\Sigma_k) = \int \psi_b^*({}^4\Sigma_i) z \psi_b({}^2\Sigma_k) d\tau, \quad (1)$$

deren dreifaches Quadrat, über M summiert, die Intensitäten (abgesehen von dem Boltzmann-Faktor) ergibt. Da die wirklich vorkommenden Σ -Terme dem Hundschen Fall b angehören, bedeuten hier $\psi_b({}^4\Sigma_i)$ und $\psi_b({}^2\Sigma_k)$ ($i = 1$ bis 4 , $k = 2, 3$) die Eigenfunktionen für die einzelnen Termkomponenten, die durch $K = J - 3/2, J - 1/2, J + 1/2, J + 3/2$ zu unterscheiden sind. Die Eigenfunktionen ψ_b des Falles b setzen sich aber linear aus den Eigenfunktionen des Falles a zusammen, die leichter aufzustellen sind. Dementsprechend gehen wir von den letzteren Eigenfunktionen ψ_a aus, berechnen die Matrixelemente

$$z_a({}^4\Sigma; {}^2\Sigma) = \int \psi_a^*({}^4\Sigma) z \psi_a({}^2\Sigma) d\tau \quad (2)$$

¹) A. Budó, ZS. f. Phys. **105**, 73, 1937. — ²) T. E. Nevin, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **237**, 471, 1938. — ³) D. S. Stevens, Phys. Rev. **38**, 1292, 1931; L. Bozóky, ZS. f. Phys. **104**, 275, 1937. — ⁴) R. Schlapp, Phys. Rev. **39**, 806, 1932; A. Budó, I. Kovács, ZS. f. Phys. **109**, 393, 1938; **111**, 633, 1939; I. Kovács, ebenda **111**, 640, 1939.

und erhalten nachher die gesuchten Amplituden z_b in (1) durch eine mit entsprechenden Matrizen durchgeführte Transformation von z_a .

Die Eigenfunktionen ψ_a lassen sich in einer Näherung, mit der die Wellengleichung des zweiatomigen Moleküls separierbar ist, als Produkte von drei Funktionen darstellen:

$$\psi_a = \Phi R u, \quad (3)$$

unter denen der die Elektronenkoordinaten enthaltende Teil Φ mittels einer Störungsrechnung zu erhalten ist. Als Ausgangsfunktionen für das Störungsverfahren müssen Näherungsfunktionen Φ_0 vorhanden sein. Zur Festlegung der letzteren legen wir ein Modell mit drei Elektronen zugrunde, deren Eigenfunktionen (in Zylinderkoordinaten ϱ, ζ, φ) durch

$$p_i = \bar{p}(i) e^{i\lambda_1 \varphi_i}, \quad q_k = \bar{q}(k) e^{i\lambda_2 \varphi_k}, \quad r_l = \bar{r}(l) e^{i\lambda_3 \varphi_l}. \quad (4)$$

gegeben sein sollen. Der Index bzw. das Argument i soll hier sowie in den Spinkoordinaten α_i, β_i andeuten, daß sich das i -te Elektron in dem betreffenden Zustand befindet. Die Funktionen p, q, r (und α, β) seien auf 1 normiert. Zur Bestimmung von Φ_0 müssen wir aus Produkten wie z. B. $p_i q_k r_l \alpha_i \alpha_k \beta_l$ solche Linearkombinationen bilden, die in allen drei Elektronen antisymmetrisch sind¹⁾. Man verifiziert leicht, daß die folgenden Funktionen dieser Forderung genügen und zugleich normiert sind:

a) Quartettzustände ($S = 3/2$):

$$\left. \begin{aligned} \Sigma = \frac{3}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} U \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3, \\ \Sigma = \frac{1}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{18}} U (\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_1), \\ \Sigma = -\frac{1}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{18}} U (\beta_1 \beta_2 \alpha_3 + \beta_1 \beta_3 \alpha_2 + \beta_2 \beta_3 \alpha_1), \\ \Sigma = -\frac{3}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} U \beta_1 \beta_2 \beta_3; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

b) Dublettzustände ($S = 1/2$):

$$\left. \begin{aligned} \Sigma = \frac{1}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(p_1 q_2 r_3 + p_2 q_1 r_3) (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \alpha_3 - \\ &\quad - (p_1 q_3 r_2 + p_3 q_1 r_2) (\alpha_1 \beta_3 - \alpha_3 \beta_1) \alpha_2 + \\ &\quad + (p_2 q_3 r_1 + p_3 q_2 r_1) (\alpha_2 \beta_3 - \alpha_3 \beta_2) \alpha_1], \\ \Sigma = -\frac{1}{2}: \quad \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{12}} [(p_1 q_2 r_3 + p_2 q_1 r_3) (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \beta_3 - \\ &\quad - (p_1 q_3 r_2 + p_3 q_1 r_2) (\alpha_1 \beta_3 - \alpha_3 \beta_1) \beta_2 + \\ &\quad + (p_2 q_3 r_1 + p_3 q_2 r_1) (\alpha_2 \beta_3 - \alpha_3 \beta_2) \beta_1]. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

¹⁾ Über die Bildung solcher Kombinationen vgl. z. B. E. Fues, Einführung in die Quantenmechanik, S. 165ff. Leipzig 1935.

Dabei ist

$$U = p_1 q_2 r_3 - p_2 q_1 r_3 + p_2 q_3 r_1 - p_1 q_3 r_2 + p_3 q_1 r_2 - p_3 q_2 r_1, \quad (5a)$$

während die Summe $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ der Quantenzahl des betreffenden Molekülterms gleichzusetzen ist. Bei Σ -Termen sind die reellen und imaginären Teile der obigen Ausdrücke für sich Eigenfunktionen, die den Σ^+ - oder Σ^- -Termen entsprechen [d. h. sie bleiben bei Spiegelung an einer durch die Kernverbindungsline gehenden Ebene (Ersetzen von φ durch $-\varphi$) ungeändert bzw. wechseln ihre Vorzeichen].

Mit dem Störungsoperator

$$H_1 = a_1 (l_1 s_1) + a_2 (l_2 s_2) + a_3 (l_3 s_3),$$

der die Bahn-Spin-Wechselwirkungen der einzelnen Elektronen in Betracht zieht, ergeben sich für die gestörten Eigenfunktionen die Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} \Phi({}^4\Sigma_{3/2}) &= \Phi_0({}^4\Sigma_{3/2}) + g_1 \Phi_0({}^2\Pi_{3/2}) + g_2 \Phi_0({}^4\Pi_{3/2}), \\ \Phi({}^2\Sigma_{1/2}) &= \Phi_0({}^2\Sigma_{1/2}) + h_1 \Phi_0({}^2\Pi_{1/2}) + h_2 \Phi_0({}^4\Sigma_{1/2}) + h_3 \Phi_0({}^4\Pi_{1/2}) \\ &\quad + h_4 \Phi_0({}^4\Pi'_{1/2}). \end{aligned} \right\} (7)$$

Analoge Formeln gelten für die übrigen Komponenten der Quartett- bzw. Dublettzustände (Π' bedeutet einen Term mit $\Lambda = -1$). Dabei sind die Koeffizienten g , h usw. durch Gleichungen wie z. B.

$$g_1 = \frac{\int \Phi_0^*({}^2\Pi_{3/2}) H_1 \Phi_0({}^4\Sigma_{3/2}) d\tau}{W({}^4\Sigma_{3/2}) - W({}^2\Pi_{3/2})} \quad (8)$$

usw. gegeben, in denen das Integral auch die Summation über die Spinkoordinaten enthält.

Beachten wir, daß zwischen der z -Koordinate im raumfesten und den η , ζ Koordinaten im molekülfesten System die Beziehung $z = \eta \sin \vartheta + \zeta \cos \vartheta$ besteht (ϑ und ω seien die Winkel, die die gegenseitige Lage der zwei Systeme beschreiben), so ergibt sich auf Grund der Gleichungen (2), (3) und (7):

$$\begin{aligned} z_a({}^4\Sigma_{3/2}, J, M; {}^2\Sigma_{1/2}, J', M) &= \left[h_4 \int \Phi_0^*({}^4\Sigma_{3/2}) \eta \Phi_0({}^4\Pi'_{1/2}) d\tau \right. \\ &\quad \left. + g_1^* \int \Phi_0^*({}^2\Pi_{3/2}) \eta \Phi_0({}^2\Sigma_{1/2}) d\tau \right] \int u_{J' 3/2 M}^* u_{J 1/2 M} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\omega. \end{aligned} \quad (9)$$

Es ist ferner

$$\begin{aligned} z_a({}^4\Sigma_{1/2}, J, M; {}^2\Sigma_{1/2}, J', M) &= \left[h_2 \int \Phi_0^*({}^4\Sigma_{1/2}) \zeta \Phi_0({}^4\Sigma_{1/2}) d\tau \right. \\ &\quad \left. + g_2'^* \int \Phi_0^*({}^2\Sigma_{1/2}) \zeta \Phi_0({}^2\Sigma_{1/2}) d\tau \right] \int u_{J' 1/2 M}^* u_{J 1/2 M} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\omega, \\ z_a({}^4\Sigma_{-1/2}, J, M; {}^2\Sigma_{1/2}, J', M) &= \left[h_3 \int \Phi_0^*({}^4\Sigma_{-1/2}) \eta \Phi_0({}^4\Pi_{1/2}) d\tau \right. \\ &\quad \left. + g_1'^* \int \Phi_0^*({}^2\Pi'_{-1/2}) \eta \Phi_0({}^2\Sigma_{1/2}) d\tau \right] \int u_{J' -1/2 M}^* u_{J 1/2 M} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\omega. \end{aligned}$$

Tabelle 1. Intensitätsverteilung in den ${}^4\Sigma - {}^2\Sigma$ -Banden.

${}^4\Sigma^{\pm} - {}^2\Sigma^{\pm}$	${}^4\Sigma^{\pm} - {}^2\Sigma^{\mp}$	Zweige	${}^4\Sigma^{\pm} - {}^2\Sigma^{\mp}$	${}^4\Sigma^{\pm} - {}^2\Sigma^{\mp}$
$P_{1,1}$	0	$N P_{1,1}$	0	0
$Q_{1,1}$	$\frac{6(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + 1)}{J^2} A_1^2$	$O Q_{1,1}$	0	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{8J^2(J + 1)} [4A_1^2 + A_2^2]$
$R_{2,2}$	0	$P R_{1,1}$	$\frac{3(J + \frac{5}{2})}{(J + 1)^2} A_1^2$	0
$P_{2,1}$	$\frac{4(J - \frac{3}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{J^2} A_1^2$	$O P_{2,1}$	0	$\frac{(J - \frac{5}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})}{4J^2} [4A_1^2 + A_2^2]$
$Q_{2,1}$	0	$P Q_{2,1}$	$\frac{2(J - \frac{1}{2})(J + \frac{1}{2})(J + 2)}{J(J + 1)^2} A_1^2$	0
$R_{3,2}$	$\frac{4(J + \frac{5}{2})(J + 2)}{J + 1} A_1^2$	$Q R_{2,1}$	0	$\frac{J + \frac{5}{2}}{4(J + 1)(J + 2)} [4A_1^2(J + \frac{1}{2})^2 + A_2^2(J + \frac{1}{2})^2]$
$P_{3,2}$	0	$P P_{3,2}$	$\frac{4(J - \frac{1}{2})(J - 1)}{J} A_1^2$	0
$Q_{3,2}$	$\frac{2(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J - 1)^2}{J^2(J + 1)} A_1^2$	$Q Q_{3,2}$	0	$\frac{(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{8J^2(J + 1)} [4A_1^2(4J - 1)^2 + A_2^2]$
$R_{4,2}$	0	$R P_{3,2}$	$\frac{4(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J + \frac{5}{2})}{(J + 1)^2} A_1^2$	0
$P_{4,2}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})}{J^2} A_1^2$	$Q P_{4,2}$	0	$\frac{3(J - \frac{1}{2})}{4J^2} [4A_1^2(J - \frac{1}{2})^2 + A_2^2(J + \frac{1}{2})^2]$
$Q_{4,2}$	0	$R Q_{4,2}$	$\frac{6(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{(J + 1)^2} A_1^2$	0
$R_{4,3}$	0	$S R_{4,3}$	0	$\frac{3(J + \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J + \frac{5}{2})}{4(J + 1)(J + 2)} [4A_1^2 + A_2^2]$

Tabelle 2. Intensitätsverteilung in den $4\Sigma-2\Pi(a)$ -Banden.

Zweige		$4\Sigma-2\Pi(a)$		Zweige		$4\Sigma-2\Pi(a)$
$2I_{norm}$	$2I_{inv}$	$2I_{norm}$	$2I_{inv}$	$2I_{norm}$	$2I_{inv}$	
OP_{13}	NP_{13}	$\frac{3(J-\frac{3}{2})(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{4(J-1)J} [B_1 - B_2]^2$	OP_{13}	NP_{13}	OP_{13}	$\frac{3(J-\frac{3}{2})(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})}{4(J-1)J} [B_1 - B_2]^2$
PQ_{13}	OQ_{13}	$\frac{3(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{8J^2(J+1)} [B_1 + 2B_2(J+\frac{1}{2})]^2$	PQ_{12}	OQ_{13}	PQ_{12}	$\frac{3(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})}{8J^2(J+1)} [3B_1 + 2B_2(J-\frac{1}{2})]^2$
QR_{13}	PR_{13}	$\frac{3(J+\frac{1}{2})^2(J+\frac{3}{2})}{4(J+1)^2} [B_1 + B_2]^2$	QR_{12}	PR_{13}	QR_{12}	$\frac{3(J-\frac{1}{2})}{4(J+1)^2} [B_1(J+\frac{5}{2}) + B_2(J+\frac{1}{2})]^2$
PP_{23}	OP_{23}	$\frac{(J-\frac{3}{2})(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{4J^2} [B_1 + B_2]^2$	PP_{23}	OP_{23}	PP_{23}	$\frac{(J-\frac{3}{2})(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})}{4J^2} [3B_1 - B_2]^2$
QQ_{22}	PQ_{23}	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{8J(J+1)^2} [B_1 - 2B_2(J+\frac{1}{2})]^2$	QQ_{22}	PQ_{23}	QQ_{22}	$\frac{(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})}{8J(J+1)^2} [9B_1 + 2B_2(J-\frac{1}{2})]^2$
RR_{23}	QR_{23}	$\frac{(J+\frac{1}{2})^2(J+\frac{3}{2})}{4(J+1)(J+2)} [B_1 - B_2]^2$	RR_{22}	QR_{23}	RR_{22}	$\frac{J-\frac{1}{2}}{4(J+1)(J+2)} [3B_1(J+\frac{5}{2}) + B_2(J+\frac{1}{2})]^2$
QP_{32}	PP_{33}	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})^2}{4(J-1)J} [B_1 - B_2]^2$	QP_{32}	PP_{33}	QP_{32}	$\frac{J+\frac{3}{2}}{4(J-1)J} [3B_1(J-\frac{5}{2}) + B_2(J+\frac{1}{2})]^2$
RQ_{32}	QQ_{33}	$\frac{(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})}{8J^2(J+1)} [B_1 + 2B_2(J+\frac{1}{2})]^2$	RQ_{32}	QQ_{33}	RQ_{32}	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{8J^2(J+1)} [9B_1 - 2B_2(J+\frac{3}{2})]^2$
SR_{32}	RR_{33}	$\frac{(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)^2} [B_1 + B_2]^2$	SR_{32}	RR_{33}	SR_{32}	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)^2} [3B_1 - B_2]^2$
RP_{42}	QP_{43}	$\frac{3(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{4J^2} [B_1 + B_2]^2$	RP_{42}	QP_{43}	RP_{42}	$\frac{3(J+\frac{3}{2})}{4J^2} [B_1(J-\frac{3}{2}) + B_2(J+\frac{1}{2})]^2$
SQ_{42}	RQ_{43}	$\frac{3(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})}{8J(J+1)^2} [B_1 - 2B_2(J+\frac{1}{2})]^2$	SQ_{42}	RQ_{43}	SQ_{42}	$\frac{3(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})}{8J(J+1)^2} [3B_1 - 2B_2(J+\frac{3}{2})]^2$
TP_{42}	SR_{43}	$\frac{3(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)(J+2)} [B_1 - B_2]^2$	TP_{42}	SR_{43}	TP_{42}	$\frac{3(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)(J+2)} [B_1 - B_2]^2$

Tabelle 3. Intensitätsverteilung in den $4\Sigma - 2\Pi(b)$ -Banden.

Zweige	$4\Sigma - 2\Pi(b)$	Zweige	$4\Sigma - 2\Pi(b)$
$NP_{1,3}$	0	$OP_{1,2}$	$\frac{3(J - \frac{5}{2})(J + \frac{1}{2})^3}{2(J - 1)J} [B_1 - B_2]^3$
$OQ_{1,3}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{4J^2(J + 1)} [B_1 - B_2]^3$	$PQ_{1,2}$	$\frac{3(J + 1)}{J^2} [B_1 + B_2 (J - \frac{1}{2})]^3$
$PR_{1,3}$	$\frac{3}{2(J + 1)^2 (J + \frac{1}{2})} [B_1 - B_2 (J + \frac{1}{2})]^2$	$QR_{1,2}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{2(J + 1)^2 (J + \frac{1}{2})} [B_1 (J + \frac{3}{2}) + B_2 (J + \frac{1}{2})]^2$
$OP_{2,3}$	$\frac{(J - \frac{3}{2})(J - \frac{1}{2})}{2J^2} (J + \frac{5}{2}) [B_1 - B_2]^2$	$PP_{2,2}$	$\frac{J - \frac{3}{2}}{2J^2} [2B_1 (J + 1) - B_2]^3$
$PQ_{2,3}$	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{J(J + 1)^2} [2B_1 + B_2 J]^2$	$QQ_{2,2}$	$\frac{1}{4J(J + 1)^2} [B_1 (5J + \frac{15}{2}) + B_2 (J - \frac{1}{2})]^2$
$QR_{2,3}$	$\frac{J + \frac{1}{2}}{2(J + 1)(J + 2)} [B_1 (J - \frac{5}{2}) + B_2 (J + \frac{1}{2})]^2$	$RR_{2,2}$	$\frac{2(J - \frac{1}{2})(J + \frac{5}{2})(J + 2)}{(J + 1)(J + \frac{3}{2})} B_1^2$
$PP_{3,3}$	$\frac{2(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J - 1)}{J(J + \frac{1}{2})} B_1^2$	$QP_{3,2}$	$\frac{1}{2(J - 1)J(J + \frac{1}{2})} [B_1 (J^2 - \frac{15}{4}) + B_2 (J + \frac{1}{2})]^2$
$OQ_{3,3}$	$\frac{1}{4J^2(J + 1)} [B_1 (5J - \frac{5}{2}) - B_2 (J + \frac{3}{2})]^2$	$RQ_{3,2}$	$\frac{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{J^2(J + 1)} [2B_1 - B_2 (J + 1)]^2$
$PR_{3,3}$	$J + \frac{5}{2} [2B_1 J - B_2]^2$	$SR_{3,2}$	$\frac{J - \frac{1}{2}(J + \frac{3}{2})(J + \frac{5}{2})}{2(J + 1)^2} [B_1 - B_2]^2$
$QP_{4,3}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}{2J^2(J + \frac{1}{2})} [B_1 (J - \frac{1}{2}) + B_2 (J + \frac{1}{2})]^2$	$RP_{4,2}$	$\frac{3}{2J^2(J + \frac{1}{2})} [B_1 + B_2 (J + \frac{1}{2})]^2$
$RQ_{4,3}$	$\frac{3J}{(J + 1)^2} [B_1 - B_2 (J + \frac{3}{2})]^2$	$SQ_{4,2}$	$\frac{3(J - \frac{1}{2})(J + \frac{5}{2})}{4J(J + 1)^2} [B_1 - B_2]^2$
$SR_{4,3}$	$\frac{3(J + \frac{1}{2})^2 (J + \frac{5}{2})}{2(J + 1)(J + 2)} [B_1 - B_2]^2$	$TR_{4,2}$	0

Entsprechende Ausdrücke gelten für die Elemente $z_a ({}^4\Sigma_{-3/2}; {}^2\Sigma_{-1/2})$, $z_a ({}^4\Sigma_{-1/2}; {}^2\Sigma_{-1/2})$, $z_a ({}^4\Sigma_{1/2}; {}^2\Sigma_{-1/2})$. Die absoluten Werte der Amplitudenfaktoren

$$\int u_{J' \Omega' M}^* u_{J \Omega M} \sin \vartheta \frac{\sin \vartheta}{\cos \vartheta} \vartheta \, d\vartheta \, d\omega$$

können wir aus einer Arbeit von Kronig¹⁾ entnehmen. Die Größen, die man erhält, wenn man die Ausdrücke (9) mit dem absoluten Werte des betreffenden Amplitudenfaktors dividiert, seien mit A_3, A_2, A_1 , die anderen drei entsprechenden Größen mit A'_3, A'_2, A'_1 bezeichnet. Durch Spiegelung am Koordinatenursprung²⁾ kann man Beziehungen zwischen A_i und A'_i feststellen, die von der Symmetrie der in den Übergängen beteiligten Σ -Terme und von der Änderung der Rotationsquantenzahl abhängen. Wir erhalten:

$$A'_3 = (-1)^{\sigma_2 + \sigma_4 + J} A_3, \\ A'_1 = (-1)^{\sigma_2 + \sigma_4 + J} A_1, \\ A'_2 = (-1)^{J+1} A_2$$

und $A'_4 = 0$,
wenn $\sigma_2 = \sigma_4$.

σ_2 ist dabei 0 oder 1, je nachdem der ${}^2\Sigma$ -Term + oder - ist; σ_4 hat analoge Bedeutung.

Die Transformationsmatrix $S_{4\Sigma}$, welche die Hamiltonsche Funktion H_a des ${}^4\Sigma(a)$ -Zustandes in die Eigenwertmatrix W_b im Hundschen Falle b nach der Gleichung $\tilde{S}^* H_a S$ überführt, kann leicht konstruiert werden, ebenso die Matrix $S_{2\Sigma}$. Mit diesen berechnen sich die gesuchten Ausdrücke (1) nach der Formel

$$z_b ({}^4\Sigma, J, M; {}^2\Sigma, J', M) = \tilde{S}_{4\Sigma}^* (J) z_a ({}^4\Sigma, J, M; {}^2\Sigma, J', M) S_{2\Sigma} (J').$$

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. 45, 458, 1927. — ²⁾ R. de L. Kronig, Band Spektren and Molecular Structure, S. 58. Cambridge 1930.

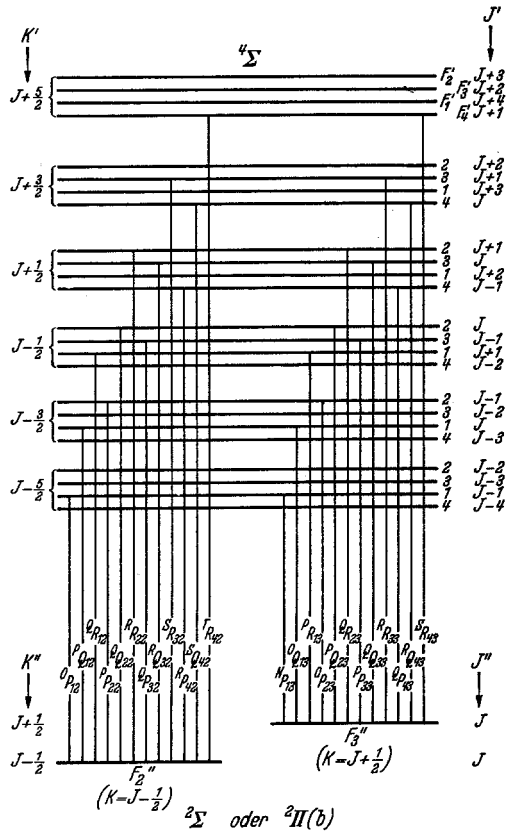


Fig. 1.

Die Intensitätsformeln, die man auf diese Weise erhält, erhalten die drei Konstanten A_3, A_2, A_1 . Mit einer guten Näherung können wir aber in den (großen) Energiedifferenzen, die in den Koeffizienten g, h usw. [siehe die Gleichungen (7) und (8)] vorkommen, die Multiplettaufspaltung der Terme vernachlässigen und dann einen Zusammenhang zwischen A_3 und A_1 finden. Eine ausführlichere Betrachtung ergibt:

$$A_3 = (-1)^{\sigma_2 + \sigma_4 + 2J + 1} \sqrt{3} \cdot A_1.$$

Zwischen den Größen A_1 und A_2 läßt sich keine einfache Beziehung feststellen, da die erste eine Integration über die η -, die zweite hingegen eine Integration über die ζ -Koordinaten der Elektronen enthält.

Die Intensitätsformeln für die einzelnen Zweige — deren Bezeichnung die Fig. 1 wiedergibt — sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Quantenzahl J bezieht sich durchweg auf den Endzustand.

${}^4\Sigma - {}^2\Pi$ -Übergänge. Bei dem ${}^2\Pi$ -Term gehen wir von denjenigen Linearkombinationen der zwei entarteten Zustände ${}^2\Pi_{3/2}, {}^2\Pi'_{-3/2}$ (und ${}^2\Pi_{1/2}, {}^2\Pi'_{-1/2}$) aus, die den zwei Komponenten der Λ -Verdoppelung entsprechen und die bei einem gegebenen J gegen eine Spiegelung am Koordinatenursprung entgegengesetzte Symmetrie aufweisen. Es ist daher eine Unterscheidung von Σ^+ - und Σ^- -Termen nicht nötig, wofern wir die Λ -Aufspaltung nicht näher betrachten. Die Rechnung ist sonst analog dem früher behandelten Fall.

Wir geben in den Tabellen 2 und 3 die Intensitätsformeln für die Hundschen Kopplungsfälle a und b wieder mit den entsprechend abgeänderten Bezeichnungen der Zweige, wenn der ${}^2\Pi(a)$ -Term invert ist¹⁾.

Unsere Tabellen enthalten natürlich auch die Formeln für die umgekehrten Übergänge ${}^2\Sigma \rightarrow {}^4\Sigma$ und ${}^2\Pi \rightarrow {}^4\Sigma$.

Budapest, II. Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ Die in den Tabellen vorkommenden Größen A_1, A_2, B_1 und B_2 sind (positive oder negative) reelle Zahlen.