

Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids.

Von **Ragnar Rydberg** in Stockholm.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1932.)

Die Methode für die Konstruktion der Potentialkurven zweiatomiger Moleküle ist soweit verbessert worden, daß solche Kurven für HgH gezeichnet werden konnten. Hierdurch wurde eine quantitative Bestätigung der Theorie des Zerfalls des HgH-Moleküls durch Rotation erhalten. Schließlich wurde nach Konstruktion der Wellenfunktion die Intensitätsverteilung in ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$ sowie auch eine gegenseitige Störung zwischen den ${}^2\Pi$ -Zuständen besprochen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde nachgewiesen, wie es möglich ist, wenn die Energieverhältnisse bekannt sind, die Potentialkurven für zweiatomige Moleküle graphisch zu konstruieren. Durch eine von Oldenberg²⁾ früher angegebene Methode war es möglich, die Breite einer solchen Kurve näherungsweise zu erhalten, aber die Kenntnis des für diese Bestimmung verwendeten Wirkungsintegrals genügt nicht, um Lage und Form der Kurve festlegen zu können. Bei einer solchen Berechnung werden aber nur die Werte der Kernschwingungsenergie des betreffenden Molekülzustandes verwendet. Um eine genauere Konstruktion zu erhalten, müssen auch die Ergebnisse der Rotationsanalyse herangezogen werden, und dies wurde in der obengenannten Arbeit durch eine graphische Berechnung des Trägheitsmomentes³⁾ ausgeführt. Aus einer unrichtigen Kurve kann man so durch schrittweise Näherung eine Kurve erhalten, die richtige Werte von sowohl dem Wirkungsintegral als auch dem Trägheitsmoment für sämtliche bekannte Kernschwingungsniveaus gibt. Da eine solche Konstruktion vom Standpunkt der Quantenmechanik nur angenäherte Gültigkeit beanspruchen kann, so dürfte es von Interesse sein, durch Anknüpfen an andere Untersuchungen die Verwendbarkeit dieser Methode bestätigen zu können. Die Absicht ist bei der vorliegenden Arbeit gerade die, den Nachweis zu führen, daß die in solcher Weise konstruierten Kurven Ergebnisse mit sich bringen, die innerhalb der Fehlergrenzen mit anderen experimentellen Tatsachen übereinstimmen. Eine andere Weise der Bestätigung wäre ein Ver-

¹⁾ R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1931.

²⁾ O. Oldenberg, ebenda **56**, 563, 1929.

³⁾ Die betreffende Größe (I) wird durch die Gleichung

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{\mu} \cdot \overline{\left(\frac{1}{r^2}\right)}$$

bestimmt, wo $\overline{(1/r^2)}$ der zeitliche Mittelwert von $1/r^2$ ist.

gleich mit den Ergebnissen einer mehr eingehenden mathematischen Behandlung des Baues der Moleküle. Bis jetzt ist eine solche Behandlung nur für H_2 und H_2^+ durchgeführt worden. In einem Zusatz zu der Korrektur der früheren Arbeit wurde der Vergleich zwischen einer in oben angegebener Weise konstruierten Kurve mit einer von Hylleraas¹⁾ kürzlich berechneten Potentialkurve für den Normalzustand des Wasserstoffmoleküls ausgeführt. Die Übereinstimmung erwies sich als sehr gut²⁾.

§ 1. Die Konstruktion kann aber bedeutend genauer als früher ausgeführt werden, wenn man die Kenntnis des Trägheitsmomentes nicht nur für $K = 0$, sondern auch für höhere Quantenzahlen ausnützt. Hierbei wird die momentane Rotationsenergie

$$B_e \frac{r_e^2}{r^2} (K + \frac{1}{2})^2$$

zu der reinen Kernschwingungskurve addiert, wodurch eine resultierende Potentialkurve für den betreffenden Rotationszustand erhalten wird. Aus der Lage der Spektraltermine wird dann die gesamte Energie berechnet, wonach die richtige Lage und Form der Kurve in der vorhin angegebenen Weise durch graphische Messung des Wirkungsintegrals und des zeitlichen Mittelwertes von $1/r^2$ bestätigt werden kann. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde $(1/\bar{r}^2)$ aus den Kombinationsdifferenzen $\Delta F(K)$ durch Division mit $K + 1/2$ berechnet. Der so erhaltene Wert kann nämlich als eine Art effektiven B -Wertes betrachtet werden und folglich wird mit großer Genauigkeit erhalten:

$$\frac{\Delta F(K)}{K + \frac{1}{2}} = \frac{h}{2\pi^2 \mu} \left(\frac{1}{\bar{r}^2} \right).$$

Bei der Konstruktion geht man am besten von einer Formel, z. B. der von Condon³⁾, aus, die sowohl für den niedrigsten Teil der Kurve als auch für den inneren Kurvenast gute Werte gibt. Die Kurvenäste werden so ausgezogen, daß die früher genannten Bedingungen erfüllt werden. Da folglich der Kurvenast AB in der Fig. 1 als zuverlässig angesehen werden kann, wird durch Addition der Rotationsenergie der Ast A_1B_1 für einen beliebigen Rotationszustand erhalten. Diese Kurve wird zu dem entsprechenden empirisch bekannten Energieniveau ausgezogen und die Form mit Hilfe

¹⁾ E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931.

²⁾ Auf Grund eines Mißverständnisses, worauf mich Herr Hylleraas freundlichst aufmerksam gemacht hat, wurde leider behauptet, daß in der Arbeit von Hylleraas der Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Werten der Dissoziationsarbeit nicht ganz richtig wäre.

³⁾ E. U. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

des Wirkungsintegrals und Trägheitsmomentes geprüft. Wird die Rotationsenergie hiernach abgezogen, so erhält man den Ast BC , wonach dasselbe Verfahren, jetzt mit Hilfe des Astes ABC , für noch höhere Rotationszustände verwendet wird. In dieser Weise kann man durch schrittweise Konstruktion im allgemeinen das nächstfolgende Kernschwingungsniveau erreichen, wo eine neue Prüfung ausgeführt werden kann, wonach die Konstruktion in derselben Weise fortgesetzt wird. Der Verlauf kann also eingehender ver-

folgt werden, was besonders wertvoll ist, weil es a priori nicht zu erwarten wäre, daß die Kurve einen regelmäßigen Verlauf hat.

Die Konstruktionsmethodik ist aber für diesen Fall von O. Klein bedeutend vereinfacht, da es ihm gelungen ist, die notwendigen Gleichungen in eine für graphische Konstruktion bedeutend zweckmäßigere Form umzuwandeln. Das Verfahren und die Konstruktion sind von Klein in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ eingehend beschrieben und besprochen.

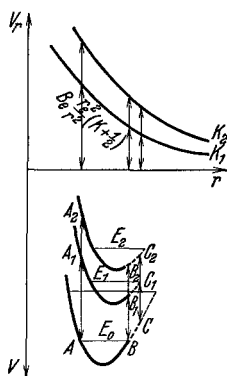


Fig. 1.

§ 2. Die Kleinsche Methode ist jetzt auf die Konstruktion der Potentialkurven des HgH-Moleküls angewendet worden. Um das Verfahren benutzen zu können, ist es aber notwendig, die Kernschwingungsfrequenz ω_0 für verschiedene Rotationszustände zu extrapolieren. Für den Normalzustand des HgH-Moleküls ist dies auf Grund der eintretenden Prädissoziation nur für niedrige K -Werte möglich. Um das ziffermäßige Material besser ausnützen zu können und die Form der Kurve auch für große Amplituden (in der Nähe der Dissoziationsgrenze) zu bestimmen, wurde es für höhere K -Werte deshalb notwendig, die in § 1 beschriebene unbequemere Methode mit direkter Bestimmung des Wirkungsintegrals und des Trägheitsmomentes zu verwenden. Für die aktivierten ${}^2II_{1/2}$ und ${}^2II_{3/2}$ ist aber nur das Kleinsche Verfahren benutzt worden. Bei der Konstruktion ist auf die Dublettaufspaltung F_1, F_2 keine Rücksicht genommen, sondern die Rotationsenergie ist gleich $\frac{1}{2}(F_1 + F_2)$ gesetzt. Diese Annäherung dürfte jedoch für die hier in Frage kommenden Berechnungen von sehr geringer Bedeutung sein. Die Werte der Rotations- bzw. Kernschwingungsenergie sind den Hulthénschen Tabellen²⁾ entnommen, die jedoch durch Messungen

¹⁾ O. Klein, ZS. f. Phys. **76**, 226, 1932.

²⁾ E. Hulthén, ebenda **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.

vom Verfasser¹⁾ und von Kapuscinski und Eymers²⁾ ergänzt wurden. Das Ergebnis der Konstruktion geht aus den Tabellen 1, 2 und 3 hervor. Die Genauigkeit dieser Werte ist schwer zu schätzen. Da die Konstruktion in einem sehr großen Maßstab ausgeführt ist, ist es jedoch nicht wahrscheinlich, daß der Fehler größer ist als 0,01 Å, außer für größere r -Werte, wo die Kurve nahezu wagerecht verläuft.

Tabelle 1. ${}^2\Sigma$.

v	r	$r_{\min.}$	$r_{\max.}$	v	r	$r_{\min.}$	$r_{\max.}$
$\frac{1}{2}$	0	1,73		$1\frac{1}{2}$	1893	1,53	2,11
	300	1,64	1,84		2400	1,51	2,21
	500	1,62	1,88	$2\frac{1}{2}$	2858	1,49	2,33
	690	1,60	1,91		3200	1,48	2,46
	1000	1,58	1,96	$3\frac{1}{2}$	3491	1,47	2,70
	1400	1,55	2,02		3600	1,47	2,95
					3640	1,47	3,5

Tabelle 2. ${}^2\Pi_{1/2}$.

v	$r - 24\ 632$	$r_{\min.}$	$r_{\max.}$	v	$r - 24\ 632$	$r_{\min.}$	$r_{\max.}$
$\frac{1}{2}$	0	1,583		$2\frac{1}{2}$	4741	1,37	1,97
	400	1,51	1,67		5500	1,36	2,03
	991	1,47	1,67	$3\frac{1}{2}$	6247	1,35	2,16
$1\frac{1}{2}$	2000	1,43	1,80		6600	1,34	2,29
	2930	1,40	1,85		7000	1,34	2,56
	4000	1,38	1,92				

Tabelle 3. ${}^2\Pi_{3/2}$.

v	$r - 28\ 295$	$r_{\min.}$	$r_{\max.}$	v	$r - 28\ 295$	$r_{\min.}$	$r_{\max.}$
$\frac{1}{2}$	0	1,58		$3\frac{1}{2}$	6692	1,32	2,02
	400	1,50	1,67		7600	1,31	2,07
	1012	1,46	1,72	$4\frac{1}{2}$	8403	1,30	2,12
$1\frac{1}{2}$	2000	1,42	1,79		9200	1,29	2,17
	2994	1,40	1,85	$5\frac{1}{2}$	10014	1,28	2,22
	4000	1,37	1,89		10800	1,27	2,27
$2\frac{1}{2}$	4888	1,35	1,94	$6\frac{1}{2}$	11520	1,26	2,32
	6000	1,33	1,99				

§ 3. Die Konstruktion der Potentialkurven für HgH ist durchgeführt, um ein eingehenderes Studium einiger Eigentümlichkeiten, die in dem Spektrum dieses Moleküls auftreten, zu ermöglichen. Von größtem Interesse ist dabei das Auftreten des eigentümlichen Abschneidens der Rotations-

¹⁾ R. Rydberg, ebenda **73**, 74, 1931.

²⁾ W. Kapuscinski u. J. G. Eymers, ebenda **54**, 246, 1929.

serien für höhere K -Werte im Normalzustand ${}^2\Sigma$. Diese Erscheinung ist mehrmals untersucht¹⁾, doch scheint ihr Verlauf noch nicht mit großer Dispersion näher untersucht zu sein. Die Aufnahmen, die vom Verfasser gelegentlich einer früheren Untersuchung²⁾ über das Spektrum des Quecksilberhydrids gemacht worden sind, geben ein sehr deutliches Bild des Verlaufs. Sämtliche Linien der Serien sind für höhere v - oder K -Werte in mehrere Isotopkomponenten aufgespaltet. Die Aufspaltung ist klein, aber doch im Mikroskop deutlich sichtbar. Bei dieser Dispersion (0,6 Å/mm) bleiben die Komponenten bis zu einer für jedes Kernschwingungsniveau bestimmten K -Quantenzahl ganz scharf. Die darauf folgende Linie ist aber so unscharf, daß keine Aufspaltung beobachtet werden kann, und da die

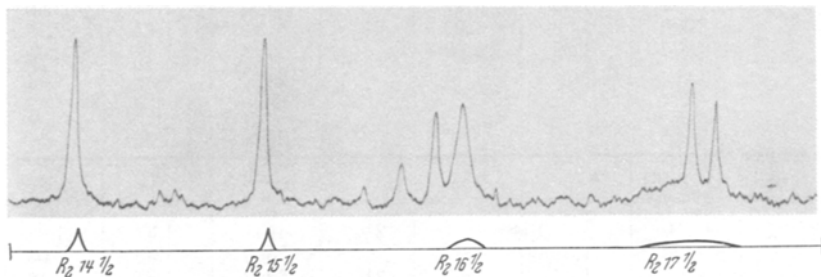


Fig. 2.

Intensität über ein größeres Gebiet ausgebreitet ist, wird auch die Schwärzung der Platte schwächer. Der K -Wert dieses ersten unscharfen Niveaus ist für die Kernschwingungszustände $v = 0, 1, 2$ und 3 bzw. $30, 23, 17$ und 9 . Die nachfolgenden Linien sind so stark ausgebreitet, daß ihr Vorhandensein bei dieser Dispersion im allgemeinen nur durch Photometrieren festgestellt werden kann. Fig. 2 zeigt ein Photogramm der $3 \rightarrow 2$ -Bande in ${}^2II_{1/2} - {}^2\Sigma$, wo die Ausbreitung der Linien am Ende der R_2 -Serie deutlich hervortritt. Die Linien zeigen auf der Originalplatte bis auf $J = 15$ eine Isotopieaufspaltung, die vom Photometer leider nicht registriert wurde. $R_2(16)$ ist deutlich unscharf und $R_2(17)$, die von zwei der $0 \rightarrow 1$ -Bande angehörenden Linien überlagert ist, zeigt eine beträchtliche Breite.

Auf Grund experimenteller Schwierigkeiten ist die wirkliche Breite der Linien nur für drei verschiedene Rotationszustände angenähert festgestellt.

¹⁾ E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928; H. Ludloff, ebenda **39**, 528, 1926; W. Kapuscinski und J. G. Eymers, ebenda **54**, 246, 1929.

²⁾ R. Rydberg, l. c.

Tabelle 4.

v	K	$-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2\mu(V-E)} dr$	ω_s	$\Delta\nu_{\text{ber. cm}^{-1}}$	$\Delta\nu_{\text{beob. cm}^{-1}}$
0	29	— 9,35	815	0,022	$0,25 \pm 0,05$
	30	— 6,8	800	0,28	
	31	— 4,9	780	1,8	
1	22	— 9,8	650	0,012	$0,3 \pm 0,1$
	23	— 6,7	640	0,24	
	24	— 4,3	630	2,8	
2	15	— 8,4	550	0,04	$0,7 \pm 0,2$
	16	— 5,4	540	0,76	
	17	— 2,9	520	9,2	

In den Linien, die Gegenstand einer Untersuchung der Linienbreite gewesen sind, ist die Isotopieaufspaltung zwischen Hg^{200} und Hg^{202} etwa $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Die ganze Liniengruppe von Hg^{196} bis zu Hg^{204} ist also über ein Gebiet von etwa $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ausgebreitet. Die Aufspaltung ist folglich zu groß, um vernachlässigt werden zu dürfen, aber ist andererseits zu klein, um eine Untersuchung jeder Komponente für sich allein zu erlauben. Die Messung ist deshalb so ausgeführt worden, daß die Serie photometriert worden ist, und der beim Übergang von scharfen zu diffusen Linien erhaltene Zuwachs der Linienbreite ist dann der eintretenden Prädissoziation zugeschrieben. Dieser Zuwachs ist in Tabelle 4 als $\Delta\nu_{\text{beob.}}$ wiederzufinden. Da keine Isotopieaufspaltung beobachtbar ist, kann der berechnete oder extrapolierte Abstand der Komponenten als eine untere Grenze der Halbwertsbreite angesehen werden.

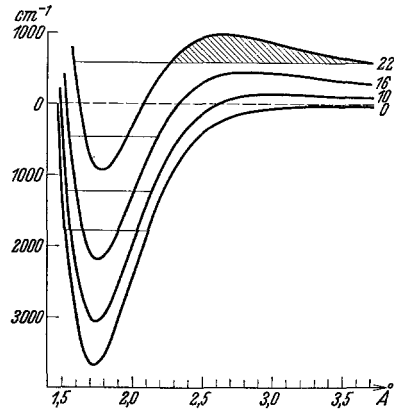


Fig. 3.

Für dies Abschneiden der Serien hat Oldenberg¹⁾ eine auf die rein klassische Mechanik gegründete Erklärung gegeben. Die Oldenbergsche Theorie konnte jedoch nicht das Diffuswerden der Linien erklären. Diese Schwierigkeit ist von Kronig²⁾ überwunden, der das Problem wellenmechanisch betrachtet hat. In der Oldenberg-Kronigschen Erklärung

¹⁾ O. Oldenberg, l. c.; H. Ludloff, ZS. f. Phys. **39**, 528, 1926.

²⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.

wird nachgewiesen, daß durch Zusammensetzen der Kernschwingungs- und der Rotationsenergie, eine resultierende Potentialkurve entsteht, die außer einem Minimum auch ein Maximum (für $r > r_0$) aufweist. In Fig. 3 sind die in der früher beschriebenen Weise konstruierten Potentialkurven für ${}^2\Sigma$ $K = 0, 10, 16$ und 22 gezeichnet. Als Beispiel ist in die Kurven die entsprechende Gesamtenergie für das Kernschwingungsniveau $v = 1$ eingezeichnet. Wie zu ersehen ist, liegt diese für $K = 22$ oberhalb der Dissoziationsgrenze und wird deshalb nach größeren Kernabständen hin, nur durch eine ziemlich schwach ausgebildete Potentialschwelle (in Fig. 3 schraffiert) abgegrenzt. Dasselbe Verhalten tritt natürlich für sämtliche Zustände auf, deren Energie größer als die Dissoziationsenergie ist. Ein Molekül in einem solchen Zustand hat eine gewisse Möglichkeit, die Schwelle zu durchdringen, so daß die Lebensdauer des Moleküls kleiner wird; der Zustand kann mittels einer gedämpften de Brogliewelle dargestellt werden und wird deshalb unscharf definiert. Die Übergänge zu oder von einem solchen Niveau äußern sich im Spektrum als mehr oder weniger diffuse Linien. Die Halbwertsbreite $\Delta \nu$ für solche Linien wurde von Kronig größenordnungsmäßig geschätzt zu:

$$\Delta \nu_0 \sim \frac{h\omega}{4\pi} \exp. \left[-\frac{4\pi}{h} \int \sqrt{2\mu(V-E)} dr \right],$$

wo ω die Kernschwingungsfrequenz des betreffenden Zustandes ist. Die Integration wird über die Potentialschwelle erstreckt, also über das in Fig. 3 schraffierte Gebiet. Mit Hilfe dieser Formel und der genau konstruierten Kurven kann also die Halbwertsbreite berechnet werden. Dies ist für einige, den Kernschwingungsniveaus $v = 0, 1$ und 2 angehörende diffuse Linien ausgeführt worden. Die Berechnung geschah in der gewöhnlichen Weise durch Ausmessen des Wertes der Integrale der Funktion $\sqrt{2\mu(V-E)}$ mit Hilfe des Planimeters. Die in die Formel eingehende Frequenz ω wurde durch Extrapolation aus $\omega(K)$ bis zu den betreffenden K -Werten berechnet und außerdem der Prüfung halber durch Planimetrierung mittels der Gleichung

$$\frac{1}{\omega} = c \int dt = c \int \frac{dr}{\sqrt{2\mu(E-V)}}.$$

Es zeigte sich schon vom Anfang an, daß die aus den Potentialkurven berechnete Halbwertsbreite bedeutend kleiner war als die wirkliche Breite der Linien. Da aber die für die Berechnung verwendete Kronigsche Formel nie für eine quantitative Berechnung vorgesehen war, konnte die Ursache der mangelhaften Übereinstimmung möglicherweise von den

Konstanten der Formel herrühren. Um dies zu untersuchen, wurde von G. Müller eine genauere Formel hergeleitet. Müllers Arbeit¹⁾ zeigt, daß, vor dem Exponentialausdruck in der von Kronig entworfenen Formel ein Faktor 4 zugefügt werden muß. Hierdurch wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Werten erhalten. In Tabelle 4 konnten zwar experimentelle Werte nur für drei verschiedene Zustände angegeben werden, aber bei einer Okularbesichtigung im Mikroskop ist keine Tendenz zu einer mangelhaften Übereinstimmung bei den übrigen Zuständen zu erkennen. Der Fehler in den berechneten Halbwertsbreiten ist wahrscheinlich kleiner als 10%.

Durch diese Ergebnisse wird also eine quantitative Bestätigung der quantentheoretischen Erklärung der Dissoziation des HgH-Moleküls durch Rotation erhalten. Auch zeigen die Ergebnisse, daß es möglich ist, solche Erscheinungen eingehend zu behandeln durch Verwendung einer angenäherten Betrachtungsweise der betreffenden quantenmechanischen Probleme, die sich so nahe wie möglich an die klassische Mechanik anschließt.

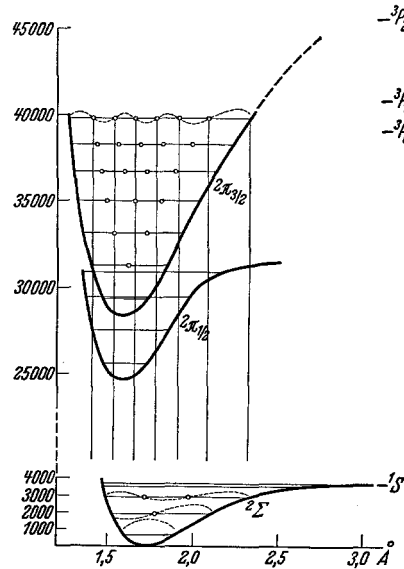


Fig. 4.

§ 4. Für die Konstruktion der aktivierten ${}^2\Sigma$ -Zustände ist das Kleinsche Verfahren angewendet worden. ${}^2II_{3/2}$ zeigt (Fig. 4) einen bemerkenswert regelmäßigen Verlauf. ${}^2II_{1/2}$ ist besonders interessant auf Grund einer Störung des Kernschwingungsniveaus $v = 3$ mit einer sie begleitenden unregelmäßigen Änderung des Trägheitsmomentes. Dem entspricht in der Potentialkurve ein deutliches Abbiegen des äußeren Kurvenastes nach größeren r -Werten hin. Mit Hilfe der Rotationsterme konnte, wie aus Fig. 4 hervorgeht, dieser Kurvenast über ein bedeutendes Gebiet oberhalb des Kernschwingungsniveaus $v = 3$, $K = 0$ verfolgt werden. Es dürfte schwer sein, sich über die Ursache dieses unregelmäßigen Verlaufes

¹⁾ G. Müller, ZS. f. Phys. **79**, 595, 1932.

zu äußern. Wenn man an der naheliegenden Annahme festhält, daß der Normalzustand des HgH in H (1^2S) und Hg (1^1S) dissoziiert wird, so gibt es innerhalb des Hg-Atoms, so viel bekannt ist, keine anderen Niveaus als $^3P_{0,1,2}$, die eine Dissoziationsgrenze für die 2II -Zustände bilden können. Der unregelmäßige Verlauf des $^2II_{1/2}$ -Terms dürfte im Falle einer Dissoziation in 2P als eine Störung des Elektronensystems betrachtet werden. Wenn er dagegen eine direkte Dissoziation mit sich führt, muß er entweder Lichtemission oder auch Freigabe von kinetischer Energie bewirken.

§ 5. Da die Potentialkurven bekannt sind, ist es leicht, hieraus eine annähernde Berechnung des Verlaufs der Wellenfunktion auszuführen, um in dieser Weise die Intensität der verschiedenen Banden zu schätzen. Nach Kramers¹⁾ kann die Wellenfunktion geschrieben werden:

$$\psi = (E - V)^{-1/4} \cos \left[2\pi \int \frac{\sqrt{2\mu(E - V)}}{h} dr - \frac{\pi}{4} \right].$$

Das in die Gleichung eingehende Integral ist für eine ganze Schwingung gleich $v + 1/2$, wenn v die Kernschwingungsquantenzahl des betreffenden Niveaus ist. Die Funktion wird also v Nullstellen durchlaufen. Wie aus der Gleichung hervorgeht, erleidet die Welle bei der Potentialwand eine Phasenverschiebung von $\pi/4$. Die Lagen der Knoten konnten nun bestimmt werden, wie aus Fig. 5 hervorgeht, wo die Funktion $\sqrt{2\mu(E - V)}$ für $^2II_{3/2}$, $v = 6$

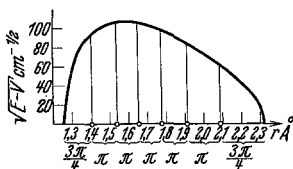


Fig. 5.

gezeichnet ist. Die ganze Fläche, die hier einer Winkeländerung von $\pi(v + \frac{1}{2}) = \frac{13\pi}{2}$ entspricht, ist dort in Teilflächen eingeteilt, welche den in der Figur angegebenen Winkeln entsprechen. In der Grenzlinie zwischen jeder solchen Teil-

fläche wird ein Knoten erhalten. Die in dieser Weise bestimmten Knoten werden in Fig. 4 mit \circ bezeichnet. Obgleich die Kramersche Formel nicht in der unmittelbaren Nähe der Endpunkte r_{\min} und r_{\max} gültig ist, weil sie dort unendliche ψ -Werte liefert, so läßt sie sich doch zur Berechnung der quantenmechanischen Schwingungsamplituden mit ziemlich guter Näherung verwenden, da die betreffenden Integrale konvergieren. Die Wellenbäuche sind in Fig. 4 für einige Niveaus skizziert. Der Einfluß der Kernbewegung auf das elektrische Moment des Leuchtelektrons, die für die Intensität der Linien bestimmend ist, ist zwar unbe-

¹⁾ H. A. Kramers, ZS.f. Phys. 39, 828, 1926.

kannt, aber wenn die betreffende Kopplung nur nicht zu stark ist, so dürfte man annehmen können, daß die betreffende Amplitude des elektrischen Momentes der Kernschwingungsamplitude proportional ist. Die relative Intensität der zu einem bestimmten Elektronensprung gehörigen Banden dürfte deshalb angenähert durch die Quadrate der betreffenden Kernschwingungsamplitude gemessen werden, die mit Hilfe der Wellenfunktion berechnet werden können. Da die Kernschwingungs-Eigenfunktionen in der Nähe von $r_{\min.}$ und $r_{\max.}$, der längeren Verweilszeit entsprechend, beträchtliche Werte annehmen, so geht aus Fig. 4 hervor, daß das Produkt $\int |\psi' \psi'' dr$, z. B. für die $6 \rightarrow 2$ -Bande, bedeutend größer ist als für die $6 \rightarrow 1$ -Bande, ein Verhalten das sofort durch das Intensitätsschema in Fig. 6

$v \setminus l$	0	1	2	3	4	5	6
0	10	5	2	2			
1	5	1	3	2	2	0	
2	2	2	1	2	2	1	
3	1						
4	0						

Fig. 6.

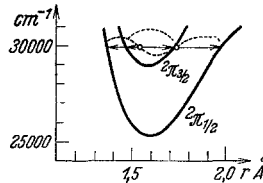


Fig. 7.

bestätigt wird. Ein anderer deutlicher Intensitätsunterschied, nämlich zwischen den $1 \rightarrow 1$ - und $1 \rightarrow 0$ -Banden findet in ähnlicher Weise durch Fig. 4 seine Erklärung¹⁾. Das Intensitätsschema wird nur mit dem größten Vorbehalt gegeben, weil die Intensität nur visuell geschätzt ist und auf die verschiedene Empfindlichkeit der Platten in verschiedenen Wellenlängengebieten keine Rücksicht genommen ist.

§ 6. Die Potentialkurven können auch einen besseren Überblick über eine andere Erscheinung von allgemeinem Interesse geben, nämlich über eine gegenseitige Störung, die für ${}^2II_{1/2}$, $v = 2$ und ${}^2II_{3/2}$, $v = 0$ bei $J \sim 9$ eintritt, wobei die totale Energie in beiden Zuständen etwa dieselbe ist. Die Größe und der Verlauf der Störung ist früher von Hulthén²⁾ und vom Verfasser³⁾ behandelt worden. In Fig. 7 sind die Potentialkurven der beiden einander störenden Zustände eingezeichnet. Wie zu ersehen ist, verlaufen die Kurven voneinander ganz unabhängig. Nach Kronig⁴⁾ kann aber eine

1) Die durch die Rotation bewirkte Änderung des Kernabstandes wird bei dieser groben Abschätzung vernachlässigt.

2) E. Hulthén, l. c.

3) R. Rydberg, l. c.

4) R. de L. Kronig, ZS.f. Phys. 50, 347, 1928.

Störung als Resonanz zwischen Wellenfunktionen mit gleichen Energien betrachtet werden, deren Stärke von einem Integral abhängt, welches das Produkt der beiden Wellenfunktionen enthält. Die Lage der Knoten ist deshalb nach der früher beschriebenen Methode berechnet worden und der Verlauf der Wellen danach in Fig. 7 skizziert. Wie aus der Figur hervorgeht, ist eine merkliche Übergangswahrscheinlichkeit keineswegs ausgeschlossen, wenn auch der Betrag der Störung in einem solchen Falle ziemlich klein sein dürfte. Der maximale Betrag ist auch nur $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$.

Zum Schluß möchte ich sowohl dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. Hulthén als auch Herrn Professor O. Klein, für viele wertvolle Ratschläge und förderndes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Dezember 1932.
