

Zur Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen.

Von **H. Hönl** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1933.)

Es wird die Kallmann-Marksche Dispersionsformel für Röntgenstrahlen im Sinne einer genaueren Berücksichtigung der Oszillatorenverteilung an der *K*-Kante verbessert und die neue Formel mit den Dispersionsmessungen von A. Larsson verglichen. Außerdem wird die Zahl der Dispersionselektronen der *K*- und *L*-Schale für einige Elemente berechnet. Die Ergebnisse sind in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Bekanntlich ist es möglich, die Dispersionserscheinungen von Licht und Röntgenstrahlen quantentheoretisch in strenger formaler Analogie zur klassischen Optik zu behandeln¹⁾. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend haben H. Kallmann und H. Mark²⁾ auf Grund klassischer Überlegungen eine Dispersionsformel für den anomalen Verlauf des Brechungsexponenten von Röntgenstrahlen in der Nähe einer Absorptionskante aufgestellt, welche die experimentellen Ergebnisse, insbesondere diejenigen von A. Larsson³⁾ über die anomale Dispersion in der Nähe der *K*-Absorptionskante jedenfalls qualitativ richtig wiedergibt. Bei einer genaueren Diskussion der experimentellen Daten scheinen sich jedoch systematische Abweichungen von der Kallmann-Markschen Formel zu ergeben, welche wir unten (in § 4) noch ausführlicher diskutieren werden.

Andererseits haben Kallmann und Mark die Ableitung ihrer Formel auf zwei spezielle Voraussetzungen gestützt, welche nur einer ziemlich groben Annäherung an die wirklichen Verhältnisse entsprechen. Erstens nehmen die Autoren (im Anschluß an Kramers) an, daß die Verteilungsdichte der an eine Kantenfrequenz ν_k anschließenden Oszillatoren ein Gesetz von der Form

$$\frac{df}{d\nu_j} = \begin{cases} \frac{C}{\nu_j^3} & \text{für } \nu \geq \nu_k \\ 0 & \text{für } \nu < \nu_k \end{cases} \quad (1)$$

(ν_j Oszillatorenfrequenz) befolgt. Zweitens wird die Konstante C bei dieser Frequenzabhängigkeit so bestimmt, daß die Gesamtzahl der Oszillatoren

¹⁾ H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; H. A. Kramers u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 710, 1927.

²⁾ H. Kallmann u. H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927; Naturwissensch. **14**, 649, 1926.

³⁾ A. Larsson, Experimentelle Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen. Dissertation Uppsala 1929.

pro Elektron des Atoms 1 wird, so daß also das vollständige Verteilungsgesetz lautet:

$$\frac{df}{d\nu_j} = \begin{cases} \frac{2\nu_k^3}{\nu_j^3} & \text{für } \nu \geq \nu_k \\ 0 & \text{für } \nu < \nu_k. \end{cases} \quad (1a)$$

Diese Normierung der Oszillatorenstärken folgt jedoch nicht, wie man vermuten könnte, aus dem Thomas-Kuhnschen Summensatz¹⁾, da dieser nur verlangt, daß die Gesamtzahl der Oszillatoren für *alle* Übergänge eines Atoms in mögliche Anregungszustände gleich der Gesamtelektronenzahl Z ist. In der Tat muß z. B. die „Zahl der Dispersionselektronen“ der K -Schale kleiner als 2 sein, da Übergänge eines Elektrons der K -Schale nach höheren besetzten Schalen wegen des Paulischen Prinzips ausgeschlossen sind.

Die erwähnten Voraussetzungen der Kallmann-Markschen Ableitung lassen sich indessen durch eine exaktere Berücksichtigung des Oszillatorenverteilungsgesetzes korrigieren bzw. schärfer präzisieren²⁾. Wir führen im folgenden die hierzu erforderlichen Rechnungen unter Bezugnahme auf die Sugiurasche³⁾ Berechnung der Oszillatorenstärken für wasserstoffähnliche Atome, jedoch unter geeigneter Berücksichtigung der Abschirmung und bei Vernachlässigung der natürlichen Linienbreite der Röntgenlinien für die K - und L -Kante durch, wobei sich, was die K -Kante betrifft, für welche eindeutige quantitative Meßergebnisse vorliegen, eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt.

§ 1. Ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung groß gegen die Atomdimensionen, so genügt es, für die Dispersion das durch die Strahlung induzierte *Dipolmoment* der Atome zu betrachten⁴⁾. Sei

$$E = \Re(E_0 e^{2\pi i \nu t})$$

die elektrische Feldstärke einer linearpolarisierten Lichtwelle,

$$P = \Re(P_0 e^{2\pi i \nu t})$$

¹⁾ W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; L. H. Thomas u. F. Reiche, ebenda **34**, 510, 1925.

²⁾ Kallmann und Mark weisen selbst auf die Möglichkeit einer Verbesserung ihrer Formel gemäß einer geeigneteren Dichteverteilung der Oszillatoren hin (Naturwissensch., 1. c., Schlußbemerkung).

³⁾ Y. Sugiura, Journ. de phys. et le Radium **8**, 113, 1927; s. auch M. Stobbe, Ann. d. Phys. **7**, 661, 1930.

⁴⁾ Die höheren Multipolglieder des Atommoments sollen in einer nächstens erscheinenden Arbeit im Zusammenhang mit den Fragen des Atomfaktors diskutiert werden.

der Betrag des induzierten Dipolmoments, so steht der im allgemeinen komplexe Polarisationsfaktor

$$\alpha = \xi + i\eta = \frac{P_0}{E_0}. \quad (2)$$

mit dem komplexen Brechungsexponenten $n = n_0(1 + ik)$ (n_0 geometrischer Brechungsindex, k Absorptionsindex) in der Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (3)$$

wenn N die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit bedeutet; also ist für Röntgenstrahlen, für welche n_0 und k sehr nahe gleich 1 sind, mit großer Annäherung

$$n_0 - 1 = 2\pi N\xi, \quad (3a)$$

$$k = 2\pi N\eta. \quad (3b)$$

Für einen klassischen harmonischen schwach gedämpften Oszillator der Ladung e , Masse m und Eigenfrequenz ν_1 ist

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\kappa}, \quad (4)$$

wobei κ eine Dämpfungskonstante ist. In Analogie hierzu setzt die klassische Dispersionstheorie für ein Atom oder Molekül mit mehreren Eigenfrequenzen ν_j

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_j \frac{f_j}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\kappa_j}. \quad (5)$$

Die Quantentheorie ergänzt diesen Ansatz nur insofern, als sie zu einer rationellen Bestimmung der „Oszillatorenstärken“ f_j und Dämpfungskonstanten κ_j gelangt. Nach ihr ist insbesondere die Oszillatorenstärke f_j einer Spektrallinie, welche einem Übergang des Atoms aus einem Anfangszustand i in einen Anregungszustand k korrespondiert,

$$f_{ik} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \nu_{ik} \{ |x_{ik}|^2 + |y_{ik}|^2 + |z_{ik}|^2 \}, \quad (6)$$

wobei x_{ik} , y_{ik} , z_{ik} die Elemente der Koordinatenmatrizen $\sum_s (x^s, y^s, z^s)$ der Atomelektronen (Index s) und ν_{ik} die Frequenz des Übergangs bedeuten, mit der Bedingung (Thomas-Kuhnscher Summensatz, l. c.):

$$\sum_k f_{ik} = Z \quad (7)$$

für ein Atom mit Z Elektronen (dabei ist die Summe über alle Anregungszustände des Atoms zu erstrecken). f_{ik} ist positiv oder negativ, je nachdem

der Übergang einer Absorptions- oder Emissionsfrequenz entspricht¹⁾. Hierauf und auf dem Pauliprinzip beruht es, daß (7) gilt, ohne daß eine entsprechende Bedingung für die einzelnen Elektronenschalen des Atoms oder ihre Unterteilungen erfüllt wäre²⁾. Ist wie im folgenden der Elektronenübergang durch die Änderung der Quantenzahlen nur *eines* Elektrons gekennzeichnet, so darf man in (6) mit hinreichender Annäherung statt $\sum (s)$ die Koordinaten dieses einen Elektrons einsetzen. Ferner lassen wir weiterhin den Beitrag des Atomkernes zur Dispersion als verschwindend klein außer acht.

I. K-Schale.

§ 2. Vernachlässigen wir die dynamische Wechselwirkung der Elektronen zunächst vollständig, so verhält sich ein Elektron der K-Schale eines Atoms wie ein im Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms gebundenes Elektron. Für diesen Fall hat Y. Sugiura (l. c.) die Berechnung der Koordinatenmatrizen und Oszillatorenstärken vollständig durchgeführt. Setzen wir ein „vollständig besetztes“ freies Atom voraus, d. h. nehmen wir an, daß alle Übergänge eines Elektrons der K-Schale ($n = 1$) nach höheren Schalen ($n > 1$) wegen des Paulischen Prinzips ausgeschlossen sind und sehen wir von einem eventuellen Einfluß der Bindungskräfte des Atomgitters ab, so kommen für die Dispersion der K-Elektronen nur diejenigen Oszillatoren in Betracht, welche einem Übergang eines K-Elektrons in den Bereich kontinuierlicher Absorption zuzuordnen sind. Für diese Übergänge kann das Oszillatorenverteilungsgesetz nach Sugiura geschrieben werden:

$$\frac{df}{dz} = \frac{2^7}{3} \frac{g(z)}{z^4}, \quad (8)$$

$$g(z) = \frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{z-1}} \operatorname{arctg} \sqrt{z-1}}}{1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{z-1}}}}, \quad (9)$$

wobei

$$z = 1 + \frac{E}{h\nu_0} = \frac{\nu_j}{\nu_0}, \quad z \geq 1, \quad (10)$$

E die Energie des Atoms im angeregten Zustand, $h\nu_0$ die Ionisierungsarbeit und ν_j die dem Übergang entsprechende Absorptionsfrequenz bedeuten.

¹⁾ R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.

²⁾ R. de L. Kronig u. H. A. Kramers, ebenda **48**, 174, 1928.

Für die quantitative Durchführung der Rechnung ist das analytische Verhalten der Funktion $g(z)$ von Wichtigkeit. $g(z)$ besitzt an der Stelle $z = 1$ eine wesentliche Singularität. Da aber $\exp(-2\pi/\sqrt{z-1})$ mit gegen 1 abnehmendem z rascher wie jede positive Potenz von $z-1$ verschwindet, so erhält man für nicht zu große (positive) Werte von

$$\varepsilon = z - 1 = \frac{E}{h\nu_0} \quad (11)$$

trotzdem eine brauchbare Näherung, wenn man den Nenner in (9) gleich 1 setzt und den Zähler nach Potenzen von ε entwickelt:

$$g(z) = g(1 + \varepsilon) = e^{-\frac{4}{\sqrt{\varepsilon}} \operatorname{arctg} \sqrt{\varepsilon}} = e^{-4} \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon + \frac{4}{45} \varepsilon^2 + \dots \right). \quad (12)$$

Da das quadratische Glied in ε relativ klein ist, so wird man versuchsweise die Reihe (12) schon mit dem linearen Gliede abbrechen; wir approximieren also $g(z)$ durch

$$\bar{g}(z) = \frac{e^{-4}}{3} (4z - 1). \quad (13)$$

Daß diese Approximation in dem Bereich $1 \leq z \leq 4$ tatsächlich sehr gut ist, zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

z	1	1,25	1,5	2	3	4
$e^4 \cdot g(z)$	1,0	1,334	1,682	2,363	3,662	4,98
$e^4 \cdot \bar{g}(z)$	1,0	1,333	1,667	2,333	3,667	5,0

Für große Werte von z [$g(z)$ verhält sich nach (9) asymptotisch wie $\sqrt{z/2\pi}$] stellt also (13) keine brauchbare Näherung mehr dar; für etwa $z > 4$ ist aber df/dz wegen des Nenners z^4 schon so klein, daß der Beitrag dieser Oszillatoren zur Dispersion nicht mehr ins Gewicht fällt. In der Tat erhalten wir nach (8) und (13) für die Gesamtoszillatorenzahl des kontinuierlichen Absorptionsgebietes

$$\int_1^\infty df = \frac{2^7}{3} e^{-4} \int_1^\infty \left(\frac{4}{z^3} - \frac{1}{z^4} \right) dz = \frac{2^7 \cdot 5}{27} e^{-4} = 0,434, \quad (14)$$

was mit dem durch graphische Integration gewonnenen Wert von Sugiura 0,436 bis auf wenige Promille übereinstimmt.

§ 3. Es handelt sich nunmehr darum, das im Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms gebundene Elektron in den Elektronenverband eines Atoms als K -Elektron einzubauen. Man kann dies dadurch be-

werkstelligen, daß man von einem statistischen Potentialfeld ausgeht (Hartreesche bzw. Thomas-Fermische Methode) und für dieses die Eigenlösungen der Schrödingerschen (bzw. Diracschen relativistischen, s. unten) Wellengleichung des Eielektronenproblems aufsucht. Wir wählen das Potential mit Bethe¹⁾ in der Form

$$V(r) = - \frac{(Z-s)e}{r} + V_0 + \dots \quad (15)$$

Die Konstanten s und V_0 sind ein Maß für die „innere“ und „äußere“ Abschirmung des Kernfeldes. Für ein K -Elektron kann für s der aus der Hylleraasschen²⁾ Heliumtheorie bekannte Wert $s = 5/16$ eingesetzt werden. V_0 bedeutet anschaulich das (mittlere) Potential der Elektronen am Orte der betreffenden Schale, also für die K -Elektronen praktisch das Potential an der Stelle des Kerns. Wir brauchen über V_0 keine speziellen theoretischen Annahmen zu machen, sondern können seinen Wert nachträglich aus der empirisch bekannten Ionisierungsspannung des betreffenden Atoms bestimmen. Der zu (15) gehörige tiefste Eigenwert der Schrödinger-Gleichung ist

$$E_0 = - (Z-s)^2 Rh + eV_0 \quad (16)$$

(R Rydbergfrequenz); also ist die Ionisierungsspannung der K -Schale

$$I_K = h\nu_K = -E_0 = (Z-s)^2 Rh - eV_0 \quad (17)$$

oder, vgl. (10):

$$h\nu_K = h\nu_0 - eV_0. \quad (18)$$

Was die zu (15) gehörigen Eigenfunktionen anlangt, so ist die Eigenfunktion des Grundzustandes gegenüber derjenigen eines wasserstoffähnlichen Atoms mit der Kernladung $(Z-s)e$ durch den Ansatz (15) offenbar nicht verändert; dieser Ansatz wird aber sicher dann eine gute Näherung für ein K -Elektron darstellen, wenn die K -Schale nur über einen im Vergleich mit dem Atomvolumen kleinen Raum ausgedehnt ist. Anders steht es mit den Eigenfunktionen der im kontinuierlichen Energiebereich E liegenden Eigenfunktionen der Anregungszustände eines K -Elektrons. Diese verhalten sich im Bereiche der K -Schale so, wie die Eigenfunktionen eines sich im Coulombfeld der Kernladung $(Z-s)e$ bewegendes Elektrons mit

¹⁾ Vgl. für das Folgende H. Bethe, Geiger-Scheelsches Handbuch XXIV, im Erscheinen. Herrn Dr. Bethe sind wir für freundliche Überlassung des Manuskripts sowie für wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

²⁾ E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **48**, 469, 1928.

der Energie $E - eV_0$, also für $E < eV_0$ wie die Eigenfunktionen der in *diskreten* Zuständen gebundenen Elektronen. Da es nun für die Berechnung der Matrixelemente nur auf das Verhalten der Eigenfunktionen im Überlagerungsgebiet, d. h. also für ein K -Elektron in der Gegend der K -Schale ankommt, so ergibt sich, daß ein Matrixelement, das einem Übergang eines K -Elektrons in einen angeregten Zustand mit der Energie E entspricht, nahezu dasselbe sein muß wie dasjenige für den Übergang eines im Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms mit der Kernladung $(Z - s)e$ gebundenen Elektrons in einen Anregungszustand mit der Energie $E - eV_0$. Dieser Umstand gestattet es, die Sugiuraschen Werte für die Oszillatorendichten wasserstoffähnlicher Atome, die sich gemäß (7) aus den Koordinatenmatrizen ableiten lassen, auch für Atome mit vielen Elektronen zu benutzen, wobei es nur darauf ankommt, die Oszillatorendichten den entsprechenden Energieintervallen in der angegebenen Weise zuzuordnen¹⁾.

Die Darstellung (8), (9) für die Oszillatorendichten wasserstoffähnlicher Atome gilt nur für $z \geq 1$, $E \geq 0$. Da aber Sugiura (l. c.) gezeigt hat, daß bei einer beliebig kleinen Verbreiterung der Spektrallinien sich df/dE an der Stelle des Übergangs von kontinuierlichem und diskretem Spektrum ($E = 0$) stetig verhält und eine stetige Ableitung besitzt, so werden wir annehmen dürfen, daß die Approximation (13) auch für Werte von $z < 1$ brauchbar ist, falls nur der Wert $z = 1$ nicht zu sehr unterschritten wird. Wir nehmen also an²⁾, daß das aus (8) und (13) hervorgehende Verteilungsgesetz

$$\frac{df}{dz} = \frac{2^7}{9} e^{-4} \left(\frac{4}{z^3} - \frac{1}{z^4} \right) \quad (19)$$

für alle Werte von z mit guter Annäherung erfüllt ist, für welche $E \geq -eV_0$ ist, d. h. nach (10) und (17), für welche

$$z \geq 1 - \frac{eV_0}{h\nu_0} = 1 - \delta_K, \quad (20)$$

$$\delta_K = \frac{(Z - s)^2 - I_K/Rh}{(Z - s)^2}. \quad (21)$$

¹⁾ Wegen der Normierung der abgeänderten Eigenfunktionen verweisen wir auf eine demnächst erscheinende Arbeit von H. Bethe. In dieser Arbeit wird (auf Grund des Wentzel-Kramers-Brillouinschen Verfahrens) der Nachweis erbracht werden, daß die nach dem angegebenen Übertragungsprinzip berechneten Oszillatorendichten von selbst der richtigen Normierung entsprechen.

²⁾ Siehe die Schlußbemerkung.

Führen wir nunmehr an Stelle der „idealen“ Kantenfrequenz ν_0 die wirkliche Kantenfrequenz ν_K ein und beachten, daß nach (18a)

$$\nu_K = \nu_0 (1 - \delta_K), \quad (22)$$

so können wir das Verteilungsgesetz (19) auch schreiben, vgl. (10):

$$\left(\frac{df}{d\nu_j} \right)_K = \frac{2^7 e^{-4}}{9} \frac{1}{\nu_K} \left\{ \frac{4}{(1 - \delta_K)^2} \left(\frac{\nu_K}{\nu_j} \right)^3 - \frac{1}{(1 - \delta_K)^3} \left(\frac{\nu_K}{\nu_j} \right)^4 \right\}, \quad (23)$$

gültig für nicht zu große Werte von $\nu \geq \nu_K$. Sowohl der Normierungsfaktor als auch das ν_j^{-4} proportionale Glied charakterisieren den Unterschied gegenüber der Kallmann-Markschen Annahme eines Gesetzes von der Form (1) bzw. (1a)¹⁾. Aus (23) ergibt sich als „Zahl der Dispersionselektronen der K-Schale“:

$$n_K = 2 \int_{\nu_K}^{\infty} \left(\frac{df}{d\nu_j} \right)_K d\nu_j = \frac{2^8 e^{-4}}{9} \left(\frac{2}{(1 - \delta_K)^2} - \frac{1}{3(1 - \delta_K)^3} \right). \quad (24)$$

Für die schwereren Elemente erhält man jedenfalls eine genauere Bestimmung von δ_K , wenn man V_0 aus (17) bzw. (18) unter Berücksichtigung der Relativitätsspinkorrektur berechnet (d. h. also, bei der Berechnung von $h\nu_0$ statt von der Schrödingerschen von der Diracschen relativistischen Wellengleichung ausgeht). Wir haben dann statt (21) gemäß der Sommerfeldschen Feinstrukturformel:

$$\delta_K = \frac{(Z - s)^2 + \frac{\alpha^2}{4} (Z - s)^4 + \dots - I_K/Rh}{(Z - s)^3} \quad (21a)$$

($\alpha = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Feinstrukturkonstante, $s = 5/16$). Die der relativistischen Korrektur entsprechende Änderung der Oszillatorenstärken müssen wir allerdings außer acht lassen.

Die Tabelle 2 enthält die aus (21) bzw. (21a) und (24) berechneten Werte von δ_K und n_K für einige Elemente. Die außerdem angegebenen Werte von I_K und eV_0 sind in Rydbergeinheiten Rh zu verstehen.

¹⁾ An der Kante selbst verhält sich $df/d\nu_j$ nach (23) wie

$$\frac{8 - 12\delta_K}{3 - 4\delta_K},$$

also für Fe (26), vgl. Tabelle 2, wie $\nu_j^{-2,53}$ für Mo (42) wie $\nu_j^{-2,56}$ für W (74) wie $\nu_j^{-2,59}$; der Abfall an der K-Kante ist also für alle Elemente nahezu derselbe. Vgl. hierzu auch J. Stobbe, l. c., sowie E. Jönssen, Absorptionmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption. Dissertation, Uppsala, 1928.

Tabelle 2.

Element	I_K	$h\nu_0$	eV_0	δ_K	n_K
14 Si	136	188	52	0,276	1,53
20 Ca	297	390	93	0,240	1,41
24 Cr	442	564	122	0,218	1,34
26 Fe	524	666	142	0,215	1,33
30 Zn	712	892	180	0,205	1,31
42 Mo	1473	1790	317	0,182	1,24
60 Nd	3215	3765	550	0,154	1,17
74 W	5114	5890	776	0,143	1,15
92 U	8480	9580	1100	0,131	1,12

Experimentell ist der Wert von n_K für Eisen von Prins¹⁾ durch die Messung des Totalreflexionswinkels von Röntgenstrahlen an einem Stahlspiegel zu 1,3 bestimmt worden, in guter Übereinstimmung mit unserem theoretischen Wert 1,33. Ferner findet Larsson²⁾ aus seinen Messungen der anomalen Dispersion von Kalkspat und Quarz für n_K von Ca und Si etwa 1,5 (theoretisch 1,41 bzw. 1,53).

§ 4. Aus dem Verteilungsgesetz (23) läßt sich nunmehr nach (2) und (5) der Beitrag der K -Schale α_k zur atomaren Polarisierbarkeit α ableiten; es wird

$$\alpha_K = \xi_K + i\eta_K = 2 \frac{e^2}{4\pi^2 m} \int_{\nu_K}^{\infty} \frac{1}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\kappa_j} \left(\frac{df}{d\nu_j} \right)_K d\nu_j. \quad (25)$$

Beschränken wir uns auf den Grenzfall verschwindender Dämpfung der Oszillatoren, d. h. gehen wir in (25) zum Limes $\kappa_j = 0$ über (Vernachlässigung der natürlichen Linienbreite), so rückt der in der Nähe von $\nu_j = \nu$ gelegene Pol des Integranden aus der negativ-imaginären ν_j -Halbebene in den Punkt $\nu_j = \nu$ auf der reellen Achse, und wir müssen, um einen stetigen Anschluß an den Fall schwach gedämpfter Oszillatoren zu erhalten, für $\nu > \nu_K$ mit dem Integrationsweg in die positiv-imaginäre Halbebene ausweichen. Somit wird

$$\xi_K = 2 \frac{e^2}{4\pi^2 m} \int_{\nu_K}^{\infty} \frac{1}{\nu_j^2 - \nu^2} \left(\frac{df}{d\nu_j} \right)_K d\nu_j, \quad (26a)$$

$$\left. \begin{aligned} i\eta_K &= -i\pi \cdot 2 \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{\left(\frac{df}{d\nu_j} \right)_K, \nu_j = \nu}{2\nu} \text{ für } \nu \geq \nu_K, \\ &= 0 \text{ für } \nu < \nu_K, \end{aligned} \right\} \quad (26b)$$

¹⁾ J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928.

²⁾ l. c.; vgl. den folgenden § 4.

wobei für $\nu > \nu_K$ unter dem Integral (26a) der Cauchysche Hauptwert zu verstehen ist. Daß α_K auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante auch bei verschwindender natürlicher Linienbreite komplex ist und daher die Phase des Dipolmoments des Atoms gegen die einfallende Lichtwelle verschoben ist, wird physikalisch verständlich, wenn man bedenkt, daß in diesem Falle mit der Streuung von Strahlung notwendig zugleich eine Absorption infolge des Photoeffektes gekoppelt ist („wahre Quantenabsorption“). Die Ausführung der Integration ergibt:

$$\xi_K = -\frac{e^2}{4\pi^2 m \nu^2} \cdot \frac{2^7 \exp(-4)}{9} \left\{ \frac{4}{(1-\delta_K)^2} \left(1 + x^2 \lg \left| 1 - \frac{1}{x^2} \right| \right) - \frac{1}{(1-\delta_K)^3} \left(\frac{2}{3} + 2x^2 + x^3 \lg \left| \frac{1-x}{1+x} \right| \right) \right\}, \quad (27a)$$

$$i\eta_K = -i \frac{e^2}{4\pi^2 m \nu^2} \cdot \frac{2^7 \pi \cdot \exp(-4)}{9} \left\{ \frac{4x^2}{(1-\delta_K)^2} - \frac{x^3}{(1-\delta_K)^3} \right\} \text{ für } x \leq 1, \quad (27b)$$

$$= 0 \text{ für } x > 1,$$

wobei

$$x = \frac{\nu_K}{\nu} = \frac{\lambda}{\lambda_K} \quad (27c)$$

gesetzt worden ist.

Der *Brechungsindex* n_0 für Röntgenstrahlen ergibt sich nunmehr aus (27a) in Verbindung mit (3a), der *Absorptionsindex* k aus (27b) und (3b).

Die natürliche Breite der Röntgenlinien, die wir in den Formeln (27) nicht berücksichtigt haben, spielt nur in unmittelbarer Nähe von der Kante eine Rolle¹⁾, und ist für die folgende Diskussion der experimentellen Resultate ohne Bedeutung.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der Dispersion in der Nähe der *K*-Kante für Ca und Si im Vergleich mit der Kallmann-Markschen Kurve. Die eingetragenen Meßpunkte entsprechen den sorgfältigen experimentellen Bestimmungen des Brechungsexponenten von Kalkspat (Spiegelungsmethode) und Quarz (Prismenmethode) durch A. Larsson²⁾. Die Meß-

¹⁾ J. A. Prins, l. c.

²⁾ A. Larsson, l. c. Die in Fig. 1 eingezeichneten Meßpunkte sind der Fig. 42 der Larssonschen Arbeit entnommen. Die δ/λ^2 -Werte von Larsson ($\delta = 1 - n_0$) haben wir auf Elektronenzahlen umgerechnet. Drei Meßpunkte (Ca) in unmittelbarer Nähe der Kante, bei welchen sich der Einfluß der natürlichen Linienbreite bemerkbar machen würde, sind in unserer Fig. 2 nicht mehr zu sehen.

punkte schließen sich den theoretischen Kurven so gut an, als es bei der Streuung der Meßergebnisse untereinander erwartet werden kann und liegen auf der kurzwelligen Seite der Kante (mit einer Ausnahme) durchweg unterhalb, auf der langwelligen Seite durchweg oberhalb der Kallmann-Markschen Kurve (der qualitative Verlauf der Kurven auf der langwelligen Seite beruht übrigens im wesentlichen auf der exakteren Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen). Insbesondere ist die Lage der Si-Punkte, die unter sich eine geringere Streuung aufweisen, in befriedigender Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung. Qualitativ ähnliche Verhältnisse wie Larsson findet H. Kiessig¹⁾ an der K-Kante von Ni (Totalreflexion von Röntgenstrahlen an Nickelspiegel).

Eine zweite Möglichkeit, die Formeln (27) zu prüfen, besteht in der Messung von Streuintensitäten an Kristallinterferenzen. Die Meßergebnisse von Glocker und Schäfer²⁾ an der K-Kante von Eisen und Chrom, von Bradley und Hope³⁾ an Eisen sowie von Rusterholz⁴⁾ an Kupfer sind jedenfalls in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie. Da aber in quantitativer Hinsicht die Messungen von Streuintensitäten den Dis-

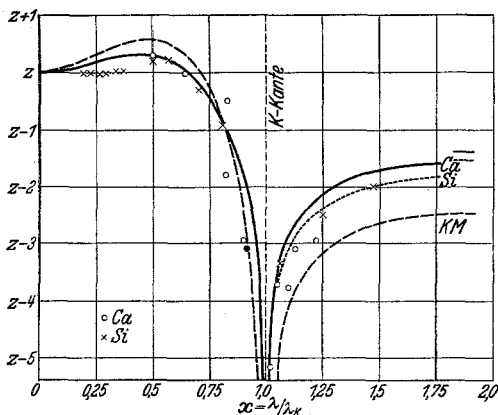


Fig. 1. Verlauf der Dispersionskurve an der K-Kante. — Theoretische Kurve für Ca, ---- theoretische Kurve für Si (auf der kurzwelligen Seite der Kante fällt die Si-Kurve mit der Ca-Kurve praktisch zusammen), -.- Kallmann-Marksche Kurve. Die Lagen der Kanten von Ca und Si sind aufeinander reduziert eingezeichnet: Abszisse jeweils λ/λ_{Kante} . Ordinate: $\left(\frac{1-n_0}{\lambda^2}\right) \cdot \frac{2\pi m c^2}{N e^2}$. Die Meßpunkte (x und o) nach A. Larsson.

¹⁾ H. Kiessig, Ann. d. Phys. **10**, 715, 1931.

²⁾ R. Glocker u. K. Schäfer, ZS. f. Phys. **73**, 289, 1931. Die von Glocker und Schäfer in dieser Arbeit angegebenen ΔF -Werte für Eisen sind auf der kurzwelligen Seite der K-Kante viel zu groß, schließen sich aber nach neueren Messungen der theoretischen Dispersionskurve gut an (vgl. eine demnächst in ZS. f. Phys. erscheinende Arbeit von Glocker und Schäfer).

³⁾ J. A. Bradley u. R. A. H. Hope, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 272, 1932.

⁴⁾ A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **82**, 538, 1933. Die nur auf der langwelligen Seite ausgeführten Messungen entsprechen etwa $n_K = 1,3$, in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ($Z = 29$, vgl. Tabelle 2).

persionsmessungen von Larsson an Genauigkeit bei weitem nachstehen und wir an anderer Stelle auf die Streustrahlung zu sprechen kommen werden, wollen wir auf eine Diskussion dieser Meßergebnisse im einzelnen hier nicht eingehen.

II. *L-Schale.*

§ 5. Aus Sugiura (l. c.) entnehmen wir:

$$\frac{df^I}{dz} = \frac{2^{10}}{3} \frac{z+3}{z^5} g_1(z), \quad (28a)$$

$$\frac{df^{III}}{dz} = \frac{2^{10}}{3} \left(z + \frac{8}{3}\right) \frac{1}{z^6} g_1(z), \quad (28b)$$

$$g_1(z) = \frac{e^{-\frac{8}{\sqrt{z-1}} \operatorname{arctg} \sqrt{z-1}}}{1 - e^{-\frac{4\pi}{\sqrt{z-1}}}}, \quad (29)$$

wobei

$$z = 1 + \frac{E}{\hbar \nu_1} = \frac{\nu_j}{\nu_1} \quad (30)$$

und ν_1 die „ideale“ Kantenfrequenz eines *L*-Niveaus bedeutet. Die Indizes I und II, III beziehen sich auf die Unterteilungen der *L*-Schale, entsprechen also 2 *s*- bzw. 2 *p*-Zuständen der Elektronen. Die Angaben (28a) und (28b) sind ferner pro Elektron der *L*-Schale gemeint.

Setzt man analog zu (12) den Nenner in $g_1(z)$ gleich 1 und entwickelt den Zähler in eine Potenzreihe nach $\varepsilon = z - 1$:

$$g_1(z) = g_1(1 + \varepsilon) = e^{-\frac{8}{\sqrt{\varepsilon}} \operatorname{arctg} \sqrt{\varepsilon}} = e^{-8} \left(1 + \frac{8}{3} \varepsilon + \frac{88}{45} \varepsilon^2 + \dots\right), \quad (31)$$

so zeigt es sich, daß das in ε quadratische Glied hierbei (wegen des etwa 20mal größeren Koeffizienten) einen viel größeren Beitrag liefert als in der entsprechenden Entwicklung (12); die Nachrechnung der Sugiuraschen Werte für die Gesamtoszillatorenstärken (ohne Abschirmung) führt daher (und zwar auch unter Beibehaltung des quadratischen Gliedes in (31), das für große Werte von z eine schlechte Approximation ergibt), zu keiner guten Übereinstimmung (Fehler etwa 10%). Wir beschränken uns somit bei der *L*-Schale nur auf die Angabe der Zahl der Dispersions-elektronen, wobei wir der Berechnung im Abschirmungsfalle die gegen (29) vereinfachte Formel (31) zugrunde legen.

Die Gesamtoszillatorenstärke ist

$$\int_{1-\delta_L}^{\infty} df = \int_{1-\delta_L}^1 df + \int_1^{\infty} df. \quad (32)$$

δ_L entnehmen wir den zu (16) und (20) analogen Gleichungen, wobei wir wieder die Relativitätsspinkorrektur berücksichtigen:

$$\delta_L = \frac{\frac{1}{4}(Z-s)^2 + \frac{\alpha^2}{16}(Z-s)^4\gamma + \dots - I_L/Rh}{\frac{1}{4}(Z-s)^2} \quad (33)$$

($\gamma = 5/4$ für L_I und L_{II} , $\gamma = 1/4$ für L_{III}). Auf diese Weise ergibt sich (Energien in Rydbergeinheiten):

Tabelle 3.

Element	I_0	$h\nu_1$	eV_0	δ_L
40 Zr	I 187	341	154	0,46
	II 170			
	III 164			
46 Pd	I 267	466	199	0,44
	II 246			
	III 234			
60 Nd	I 526	853	227	0,41
	II 495			
	III 458			
74 W	I 893	1359	466	0,38
	II 851			
	III 752			
92 U	I 1604	2270	666	0,35
	II 1543			
	III 1264			

Für die Abschirmungsdubletts (I, II) ist $h\nu_1$ naturgemäß dasselbe. Die Übereinstimmung der Konstante der äußeren Abschirmung V_0 für die Niveaus der relativistischen Dubletts (II, III) ist physikalisch eine Folge des gleichen Bahntypus $2p$ und ergibt sich rechnerisch aus I_0 und $h\nu_1$ bei Einsetzen des empirisch geforderten Wertes $s = 3,5$ in (33)¹⁾ (kleine Abweichungen haben wir ausgeglichen). Den gleichen Wert für s haben wir der Berechnung von V_0 und δ_L bei den Niveaus I zugrunde gelegt ($2s$ -Typus).

¹⁾ Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau, 5. Auflage. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, Akt.-Ges., 1931.

Wie man aus Tabelle 3 ersieht, sind die Werte von δ_L recht erheblich. Bei der erforderlichen Extrapolation der Oszillatordichten für $z < 1$, $\varepsilon < 0$ erscheint es daher angebracht, für $g_1(z)$ den vollständigen Ausdruck (31) zu benutzen und auf die Reihenentwicklung zu verzichten. In (32) können wir nun für das von 0 bis ∞ zu erstreckende Integral den Sugiuraschen (nach Bethe korrigierten¹⁾) Zahlenwert einsetzen; in dem ersten Integral in (32) beseitigt die Einführung von $u = -\varepsilon$ die in $g_1(z)$ im Exponenten auftretenden imaginären Wurzeln. Damit geht $g_1(z)$ in

$$g_1(1-u) = e^{-\frac{8}{V_u} \operatorname{ar} \operatorname{tg} \sqrt{u}} \quad (34)$$

über und wir erhalten

$$n_{2s} = \frac{2^{10}}{3} \int_0^{\delta_L} \frac{4-u}{(1-u)^5} g_1(1-u) du + 0,362, \quad (35a)$$

$$n_{2p} = \frac{2^{10}}{3} \int_0^{\delta_L} \left(\frac{11}{8} - u \right) \frac{1}{(1-u)^6} g_1(1-u) du + 0,196. \quad (35b)$$

Die Integrale in (35) können numerisch berechnet werden. Das Ergebnis ist:

Tabelle 4.

Element	40 Zr	46 Pd	60 Nd	74 W	92 U
n_{2s}	0,764	0,748	0,710	0,673	0,638
n_{2p}	0,857	0,784	0,655	0,591	0,536
$2n_{2s}$	1,53	1,50	1,42	1,35	1,28
$6n_{2p}$	5,14	4,70	3,93	3,55	3,22
$\sum n_L$	6,67	6,20	5,35	4,90	4,50

Tabelle 4 zeigt, daß die Gesamtzahl der Dispersionselektronen der L -Schale $\sum n_L$ für die betrachteten Elemente stets bedeutend unterhalb des Normalwertes 8 liegt. Mit abnehmendem Z nimmt die Zahl der Dispersionselektronen zu, und zwar für die $2p$ -Elektronen rascher als für die $2s$ -Elektronen, so daß etwa von $Z = 50$ an der Beitrag der $2p$ -Elektronen verhältnismäßig größer ist als der der $2s$ -Elektronen (s. Fig. 2).

Der (auch durch Dispersionsmessungen experimentell bestätigte) Thomas-Kuhnsche Summensatz (7) würde ein Probe auf unsere Rechnungen liefern, falls wir die Zahl der Dispersionselektronen für alle Schalen

¹⁾ Geiger-Scheelsches Handbuch XXIV, 1. c.

und ihre Unterteilungen angeben könnten. Statt dessen können wir den Smmensatz nur heranziehen, um die Zuverlässigkeit unserer Approximation der Oszillatordichten über die ideale Grenze hinaus zu prüfen. Der Thomas-Kuhnsche Satz verlangt z. B. für Ne 10:

$$\sum n = 2 n_{1s} + 2 n_{2s} + 6 n_{2p} = 10.$$

Ne liegt (jedenfalls für die Elektronen der L -Schale) sicher weit außerhalb des Gültigkeitsbereiches unserer Approximation. Wir müssen aber fordern, daß sich unsere Zahlen nach kleineren Werten von Z so extrapolieren lassen, daß z. B. für Ne der Forderung des Summensatzes Genüge geleistet wird. In Fig. 2 haben wir die mutmaßliche Extrapolation der Kurven für n_{1s} , n_{2s} und n_{2p} punktiert eingezeichnet, so daß der Summensatz für die K - und L -Elektronen bei $Z = 10$ erfüllt wird. Für alle schweren Elemente, für welche $\sum n_K + \sum n_L < 10$ ist, muß der Fehlbetrag der Summe gegen 10 durch einen entsprechend großen (teilweise übernormalen) Beitrag der M -, N -Elektronen gedeckt werden. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß eine

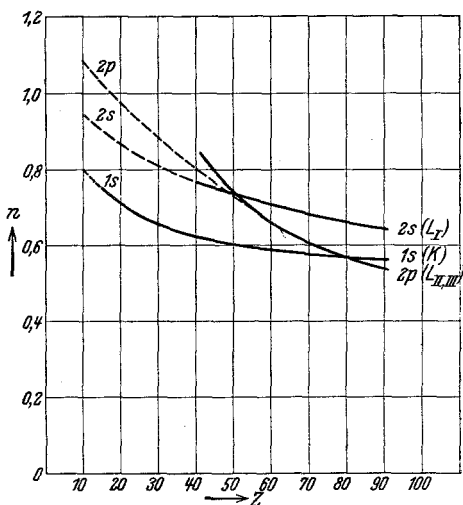


Fig. 2. „Zahl“ der Dispersionselektronen n_{1s} , n_{2s} und n_{2p} der K -, L_I - und $L_{II,III}$ -Schale, bezogen auf 1 Elektron der Schale. Ausgezogene Linie: berechnet; punktierte Linie: extrapoliert.

Korrektion der berechneten Werte zugunsten von kleineren Beträgen hauptsächlich für die $2p$ -Elektronen der leichteren Elemente in Frage kommt, was bei der Art unserer Approximation durchaus verständlich ist.

Eine experimentelle Untersuchung des Verlaufs der Dispersionskurve zu beiden Seiten der L -Kante, an welcher wir unsere Resultate quantitativ prüfen könnten, dürfte gegenwärtig noch nicht vorliegen. Dagegen haben Glocker und Schäfer (l. c.) sowie Rusterholz¹⁾ die absolute Streuintensität für einen Punkt auf der langwelligeren Seite der L -Kante von

¹⁾ A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **63**, 1, 1930; **65**, 226, 1930; Helv. Phys. Acta **4**, 68, 1931.

Wolfram (74) und Gold (79) an einigen Interferenzen gemessen. Die Streuintensität ergibt sich um etwa zehn Elektronen (extrapolatorisch für Streuwinkel Null!) kleiner als der Normalwert Z , so daß auf die L -Schale ungefähr neun Elektronen entfallen (vgl. Tabelle 2). Es ist aber zu beachten, daß bei der benutzten Wellenlänge der Primärstrahlung (Kupferstrahlung, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) der langwellige Grenzwert der Streuintensität für große Entfernung von der Kante noch keineswegs erreicht ist. Da der Abfall der Oszillatorendichte an der nähergelegenen L_{III} -Kante etwa wie ν_j^{-3} erfolgt, so ergeben sich z. B. bei Wolfram für großen Abstand von der Kante etwa fünf bis sechs Elektronen (bei Gold eine etwas höhere Elektronenzahl), was mit der Erwartung ungefähr übereinstimmt.

Zum Schluß möchte ich Herrn stud. K. Seiler (Stuttgart) für seine Hilfe bei den numerischen Rechnungen herzlich danken.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik, im April 1933.
