

示して居るが、之は已に Weyl の著書⁽¹⁾に嚴密な方法で解かれて居るので、之だけを云ひ添へるに止める。流れの加速度なる概念が流體力學の類似から直ちに得られ、正しい結果に到達することも想像が付く事と思ふ。(犬 井 鐵 郎)

H. Bethe: *Termaufspaltung in Kristallen.*

Ann. d. Phys., **3** (1929), 133.

結晶體の波動力學的取扱には Bloch が電氣傳導等の研究に用ゐた様に初から結晶全體を一の系として調べる方法もあるが、著者は結晶を構成する原子中の一個に着目し、他の原子又はイオンによつて作られる靜電場が之に及ぼす影響を攝動として取扱ふ。即ち原子に作用する電場が結晶系によつて定まる對稱性をもつものとして、その原子の示す一種のシュタルク効果を研究するのが本論文の目的である。一個の原子の問題として取扱ふために異なる原子の間の所謂電子交換 (Austausch) の現象は論ぜられない。

等方な空間にある原子即ち自由原子の一の Energieterm は定つた方位量子數 l をもち、之に屬する $2l+1$ 個の固有函數は空間の座標系の廻轉に對して空間の廻轉群の $2l+1$ 次元の既約表示 D_l を作る如く變換される。この原子が結晶の電場によつて攝動を受ければ Term が一般にいくつかに分れるが、攝動函數は結晶の群 \mathcal{G} に屬する變換に對して不變であるから、分れた各 Term の固有函數は \mathcal{G} に屬する廻轉に對して \mathcal{G} の既約表示 T を作る。故に分れる Term の數は D_l の中に含まれる \mathcal{G} の既約表示の數に等しい。従つて分離の様子を明にするには先づ種々の晶系につき結晶の群 \mathcal{G} の既約表示を求め、次に D_l を \mathcal{G} について簡約して \mathcal{G} の如何なる既約表示が含まれてゐるかを調べればよい。この計

第 一 表

等軸晶系の完面群の元素のうち純廻轉のみが作る約群即ち八面體群の共軛元素系 (Klasse) とそれに屬する元素

E	
C_2	三本の四つ割對稱軸のまはりの π だけの廻轉 (3 元素)
C_3	同上 $\pm \frac{\pi}{2}$ だけの廻轉 (6 元素)
C_4	六本の二つ割對稱軸のまはりの π だけの廻轉 (6 元素)
C_5	四本の三つ割對稱軸のまはりの $\pm \frac{2\pi}{3}$ だけの廻轉 (8 元素)

(1) H. Weyl: Gruppentheorie und Quantenmechanik 185.

(2) 着目してゐる原子の核の位置を變へず、全結晶を回轉前と同様な位置へ移す様な回轉から成立つ群。

第 二 表

八面體群の既約表示とその指標
(Charakter)

表 示	共 軛 元 素 系 (Klasse)				
	E	C_2	C_3	C_4	C_5
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1	1
Γ_3	2	2	0	0	-1
Γ_4	3	-1	1	-1	0
Γ_5	3	-1	-1	1	0

第 三 表

空間の廻轉群の既約表示 D_l を八面體群に
ついて簡約したとき D_l に含まれる

八面體群の既約表示	
s	$D_0 = \Gamma_1$
p	$D_1 = \Gamma_4$
d	$D_2 = \Gamma_3 + \Gamma_5$
f	$D_3 = \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
g	$D_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
h	$D_5 = \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$

算の結果は等軸，正方，斜方，六方の各完面群について記載されてゐるが，ここには等軸晶系の場合だけを示す．表によれば分離は d -Term ($l=2$) で初めて起ることが知れる．

Spin を取扱ふときには内量子数 j が上記の l の役を演ずるが， j が奇数の半分であれば D_j は二價である故，之に含まれる結晶の群の既約表示も亦二價である筈である．二價の表示を調べるためには， A を n 割の對稱軸の周りの $\frac{2\pi}{n}$ だけの廻轉とするととき， $A^n = E$ を E と異なる一元素と考へ， $R^2 = E$ ，且 R は群の各元素と交換可能であるとして擴張された群を作り，この群の一價の表示を調べる．二價の表示についての結果を等軸晶系について示せば，

第 四 表

八面體群の二價の既約表示とその指標

表 示	共 軛 元 素 系				
	E	C_2	C_3	C_4	C_5
Γ_6	± 2	0	$\pm\sqrt{2}$	0	± 1
Γ_7	± 2	0	$\mp\sqrt{2}$	0	± 1
Γ_8	± 4	0	0	0	∓ 1

第 五 表

空間の廻轉群の二價の既約表示 D_j を八面體群について簡約したとき D_j に含まれる八面體群の既約表示

$D_{\frac{1}{2}}$	Γ_6
$D_{\frac{3}{2}}$	Γ_8
$D_{\frac{5}{2}}$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
$D_{\frac{7}{2}}$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
$D_{\frac{9}{2}}$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$

結晶體を作る原子の各 Term が定つた表示 Γ をもつことは結晶の電場の強さには無關係な事實であるが，電場の影響を攝動と見てよい場合には自由原子の固有函数と D_l を簡約する際の變形のマトリックスとを知ることによつて，所謂零次の近似における固有函数が容易に求められる。(1) 即ち \mathcal{G} の表示を簡約された形にする様に固有函数の線型結合 ψ_i をとるとき，もし D_l に含まれてゐる \mathcal{G} の既約表示の間に互に同値なものがなければ攝動函数のマトリックス成分 $\int V\psi_i\bar{\psi}_k d\tau$ は $i \neq k$ のとき常に 0 である．即ちこの線型

(1) 本誌第三卷第一號 124 頁 6 節參照．

結合が直に所要の固有函数である。もし既約表示 Γ のうち $\Gamma_1, \dots, \Gamma_s$ が互に同値であれば、それらの表示を同じ形にとつたとして、 ψ_i と ψ_k とが二つの互に同値な表示の同じ行列に属するときには $\int V \psi_i \bar{\psi}_k d\tau$ は必しも 0 ではないが、是等の固有函数の適當な線型結合をとれば V は對角線形となる。この結合の係数を定めるには s 次の代数方程式を解けばよい。前の場合には係数は群論の要求だけから定まる常數であるが、後の場合には $\int V \psi_i \bar{\psi}_k d\tau$ の値による數である。論文にはかくして求められた種々の Term の固有函数が記されてゐる。

電子間の相互作用を省いた原子模型をとり、之を等方な空間に置けば各電子は個々に s, p, d 等の殻 (Schale) の何れかに属する。一の殻に属するすべての室 (Zelle) が電子によつて占められてゐれば、電荷の分布は核の周りに球對稱的である。然るにこの原子を結晶内に置けば Term の分離に伴ひ各殻は更に分れて副殻 (Unterschale) を作るが、一の副殻をとれば夫のすべての室を電子が占めてゐても電荷は一般に球對稱的には分布されず、特殊の方向分布を示す。例へば d 殻は等軸晶系の結晶内では d_λ 副殻 (表示 Γ_5 に對應する) と d_e 副殻 (表示 Γ_2 に對應する) とに分れるが、 d_λ 副殻の二個 (Spin を考へれば四個) の室が共に占められてゐるとして上に求めた零次の固有函数から電荷密度を計算すれば、核からの距離による因數を除いて

$$\rho = \frac{5}{4} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{5}{4} \cdot \frac{3}{4} \sin^4 \theta \cos^2 2\varphi.$$

但し極座標は $\theta=0, \theta=\frac{\pi}{2} \varphi=0, \theta=\frac{\pi}{2} \varphi=\frac{\pi}{2}$ が三本の四つ割の對稱軸の方向に一致する様にとつてある。之等は同時に ρ の極大の方向で、三つ割の對稱軸の方向 $\theta = \cos^{-1} \sqrt{\frac{1}{3}} \varphi = \frac{\pi}{4}$ で ρ は極小値 0 をとる。

結晶の電場が十分強くてシュタルク効果による Term の分離が異なる多重線 (Multiplett) の距離の程度以上であれば、次の手續で Termschema が得られる。即ち先づ電子間の相互作用のない原子模型において各電子のシュタルク効果を別々に考へ、各電子のもつ廻轉群の既約表示 d_1, d_λ, \dots の中に含まれる結晶群の既約表示 $\gamma_k, \gamma_\kappa, \dots$ を求め、次に電子間の相互作用を考へて是等の直乘積の中に含まれる結晶群の既約表示 Γ_i を求めて原子としての Term が決定される。即ち

$$d^i = \sum \alpha_{ik} \gamma_k, \quad d_\lambda = \sum \alpha_{\lambda\kappa} \gamma_\kappa, \quad \gamma_k \times \gamma_\kappa \times \dots = \beta_{ik} \dots \Gamma_i.$$

結晶の電場が稍弱くて、Term の分離が異なる多重線の距離の程度と、一の多重線中

の各線の距離の程度との中間であれば、初に電子の相互作用を考へ、 d_i, d_λ 等の直乗積を廻轉群について簡約して原子としての表示 D_p を定め、この中に含まれる結晶群の既約表示 Γ_i を求めて Termschema を得る。又結晶の電場が十分弱くて Term の分離が多重線の分離の程度以下であれば、微細構造 (Feinstruktur) の各成分のシュタルク分離を調べる譯である。著者は二個の d 電子をもつ原子をとり結晶を等軸晶系として上記の三の場合の Termschema を求め、Pauli の原理による制限を調べ、尙結晶の電場の強さを徐々に變へたときの Term の對應を吟味してゐる。

著者は更に攝動函數を結晶格子を作る各イオンによるポテンシャルの和として表はし、岩鹽及び簡単な正方晶系の結晶についてシュタルク分離の絶對的の大きさを計算し、結晶格子の形を連続的に變へて晶系が正方より等軸に移るときの Term の推移を調べた。但しシュタルク分離が十分大きいとの假定の下に計算してゐるのに、分離の大きさとして微細構造の程度の數値が出てくるので、結果の數値をその儘正しいとは考へられないことは論文にも注意してある。

最後にこの理論が對稱的分子の問題、稀土類の鹽の示す鋭い吸収線の説明の問題等に應用される可能性のあることが指摘されてゐる。 (小谷正雄)

H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer: *Über den Starkeffekt*

II. Ordnung bei der Balmerreihe des Wasserstoffs.

ZS. f. Phys., **54** (1929), 307.

所謂 Stark 効果とは通常の状態に於て一定の振動數の光を出すべき原子が電場に於ては是と多少振動數を異にする若干個數の光を出すといふ現象であるが、かく分裂した一つの光ともとの光との振動數の差 $\Delta\nu$ は、 $\Delta\nu = \Delta_1\nu + \Delta_2\nu + \dots$

$$\Delta_1\nu \gg \Delta_2\nu \gg \dots \quad \Delta_1\nu \propto F, \Delta_2\nu \propto F^2, \text{ etc. } F = \text{電場の強さ}$$

にて表される。 $\Delta_1\nu$ は分れた各々の光に就て見るともとの光の振動數を中心として對稱的分布を示し、普通の、或は第一次の Stark 効果を與へるものであり、 $\Delta_2\nu$ は各々の光が例外なく對稱の状態から少しく低振動數へずれること(スペクトルで云へば各分裂線の赤移)を示すもので是が表題に掲げた第二次の Stark 効果と呼ばれるものである。

此の現象の定量的關係を始めて理論的に算出したのは P. Epstein で彼は Bohr の理論を基礎として次の式を得た。
$$\Delta_2\nu = \frac{17}{16} \frac{h^5}{(2\pi)^6 e^6 m^3 Z^4} \{Z(n) - Z(k)\} F^2.$$