

## Über die Spektren von Atomsystemen mit zwei Elektronen.

Von **W. Heisenberg** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 24. Juli 1926.)

Als spezielles Beispiel für die Quantenmechanik der Mehrkörperprobleme, zu deren Behandlung durch das Studium eines charakteristischen Resonanzphänomens die Grundlage gegeben ist, sollen in dieser Arbeit die Atomsysteme mit zwei Elektronen und deren Spektren untersucht werden. Es ergibt sich eine befriedigende Darstellung der wesentlichsten Eigenschaften dieser Spektren.

Das Heliumatom und die ihm verwandten Ionen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{++}$  usw. sind mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen vom Standpunkt der früheren Quantentheorie aus gewesen<sup>1)</sup>. Die Behandlung dieses Problems nach der neueren Quantenmechanik ist bisher nicht durchgeführt worden. Als Grundlage für diese Behandlung sehen wir die Kenntnis eines für die Mehrkörperprobleme der Quantenmechanik charakteristischen Resonanzphänomens an, das vor kurzem vom Verfasser in dieser Zeitschrift behandelt worden ist<sup>2)</sup>. Die folgenden Rechnungen sollen eine Übersicht über die Bewegungen der Elektronen im genannten Atom geben, soweit man quantenmechanisch von Bewegungen sprechen kann, und sie sollen das Spektrum von He und  $\text{Li}^+$  qualitativ und in grober Näherung quantitativ ableiten aus den Gesetzen der Quantenmechanik. Das Verfahren, das bei diesen Rechnungen benutzt wurde, kann als konsequente Anwendung der einfachsten Störungstheorie bezeichnet werden. Die Reihen der Störungstheorie konvergieren jedoch gut nur für die hochangeregten Zustände ( $D, d, F, f, \dots$ ) des Atoms; für die ( $P, p$ )-Terme schon wird die hier durchgerechnete erste Näherung dieser Reihen recht ungenau, für die ( $S, s$ )-Terme oder den Normalzustand versagt sie ganz. Um zu einer scharfen quantitativen Berechnung des Spektrums zu kommen, wird man verfeinerte Methoden ausbilden müssen, die schnell konvergente Reihen liefern, etwa ähnlich der Kramersschen Behandlung des He-Normalzustandes auf Grund der früheren Quantentheorie. Das Ziel dieser Arbeit ist jedoch nur eine Ableitung derjenigen Resultate, die sich bei systematischer Anwendung der gewöhnlichen Störungstheorie gewinnen lassen.

<sup>1)</sup> A. Landé, Phys. ZS. **20**, 228, 1919; N. Bohr, Göttinger Vorträge (unpubliziert); H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 312, 1923; J. H. van Vleck, Phys. Rev. **21**, 372, 1923; M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 216, 1924.

<sup>2)</sup> W. Heisenberg, Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

## I. Berechnung des Spektrums ohne Berücksichtigung der Elektronenmagnete.

§ 1. Entsprechend den Rechnungen in der oben angeführten Arbeit des Verfassers muß zuerst das Verhalten des „ungestörten“ Atoms bekannt sein, bei dem die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht berücksichtigt ist. Man könnte also, um völlig konsequent zu sein, als ungestörtes System ein Atom mit zwei Elektronen betrachten, bei dem beide Elektronen unter dem Einfluß der Kernladung  $Z$  stehen, ohne aufeinander eine Wechselwirkung auszuüben. Ein solches Vorgehen wäre aber sehr unzweckmäßig, denn eben bei den angeregten Zuständen des Atoms wirkt näherungsweise immer auf das eine Elektron die Kernladung  $Z$ , auf das andere wegen der Abschirmung die Kernladung  $Z - 1$ . In der klassisch-mechanischen Rechnung war daher das naturgemäße Ausgangssystem ein Atom, bei dem auf ein bestimmtes „inneres“ Elektron die Kernladung  $Z$ , auf das andere die Kernladung  $Z - 1$  wirkte. In der Quantenmechanik würde ein solches Ausgangssystem keine vernünftige Annäherung darstellen, da ja die beiden Elektronen periodisch den Platz tauschen, weshalb einmal das eine, einmal das andere Elektron unter dem Einfluß der Ladung  $Z$  oder  $Z - 1$  steht. Vielmehr scheint für die Quantenmechanik am meisten geeignet ein Ausgangssystem, bei dem für jedes Elektron in der Nähe des Kerns die Ladung  $Z$ , in einiger Entfernung die Ladung  $Z - 1$  für die Kraft maßgebend ist. Man denke sich also um den Kern eine gleichmäßig geladene Kugelschale (Gesamtladung  $e$ , Radius  $r_0$ ) gelegt. Dann ist im ungestörten Atom die potentielle Energie eines Elektrons:

$$-\frac{e^2 Z}{r} + f(r), \text{ wo } f(r) = \begin{cases} \frac{e^2}{r_0} & \text{von } r = 0 \text{ bis } r = r_0 \\ \frac{e^2}{r} & \text{von } r = r_0 \text{ bis } r = \infty \end{cases} \quad (1)$$

Der hier eingehende Radius  $r_0$  muß nachträglich so bestimmt werden, daß die Reihen der Störungstheorie möglichst gut konvergieren.

Für eine genaue quantitative Rechnung der Termwerte wäre es also jetzt nötig, zu dem durch die potentielle Energie (1) definierten mechanischen System die Energiewerte und die Schrödingerschen Eigenfunktionen genau zu bestimmen, was ohne mathematische Schwierigkeiten durchgeführt werden kann. Für unsere Näherungsrechnung können wir diese Bestimmung aber ganz entbehren, da die Lösung von (1) praktisch genau genug übereinstimmt mit der Lösung des durch die Kernladung  $Z$  bzw.  $Z - 1$  definierten mechanischen Systems, je nach der Lage von  $r_0$

relativ zum „Bahnradius“. Denken wir zum Beispiel an eine  $p$ -Bahn. Nach der klassischen Theorie wäre die Lösung von (1) identisch mit der eines Systems der Ladung  $Z - 1$ , solange  $r_0 < 2 \frac{a}{Z - 1}$  ist ( $a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2}$ ). In der Quantenmechanik besteht diese Identität nicht mehr, doch sind die Unterschiede zwischen beiden Lösungen in mehrfacher Hinsicht sehr gering. Bei den Lösungen von (1), bei denen — um die einfache aus der früheren Theorie entlehnte Bezeichnungweise zu gebrauchen — der Bahnradius wesentlich kleiner als  $r_0$  ist, muß beachtet werden, daß die Energie sich um das additive Glied  $e^2/r_0$  von der Energie des durch die Kernladung  $Z$  charakterisierten Systems unterscheidet.

Zur Vereinfachung der folgenden Rechnung können wir ferner annehmen, daß im ungestörten System die Projektion des Gesamtimpulses auf eine vorgegebene äußere Richtung und der Gesamtimpuls selbst „gequantelt“, d. h. Diagonalmatrizen seien. Es werden also Zusatzfelder fingiert, die schon im ungestörten System die Entartung von  $j$  und  $m$  aufheben; dies ist berechtigt, da die Quantelung von  $j$  durch die Störungsenergie, die von  $m$  durch ein beliebig kleines äußeres Feld doch eintreten wird. Im ungestörten System ist dann noch im allgemeinen eine dreifache Entartung vorhanden, neben der Resonanzentartung die der Elektronenimpulse  $k_1$  und  $k_2$ <sup>1)</sup>. In dem speziellen Falle jedoch, in dem das eine Elektron sich in der Grundbahn  $n = 1$  befindet, fallen die beiden Impulsentartungen fort und es bleibt nur noch die Resonanzentartung übrig; dies folgt aus einer einfachen Abzählung der ungestörten Zustände mit gleicher Energie. Empirisch sind nur Terme von diesem letztgenannten Typus bekannt. Wir dürfen uns daher auch mit der Berechnung der Terme dieser Art begnügen.

Im ungestörten System (1) befindet sich also das eine Elektron in einer  $1S$ -Bahn. Schließen wir diejenigen Zustände des Gesamtsystems, bei denen das andere Elektron in einer  $S$ -Bahn läuft, aus — für solche Zustände ist die hier versuchte Näherungsmethode doch nicht brauchbar —, so wird  $r_0$  stets erheblich größer als der „Radius der  $1S$ -Bahn“ gewählt werden können. Die Energie dieses einen Elektrons ist also in erster Näherung gegeben durch  $-\frac{R\hbar Z^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0}$ , in nächster Näherung durch

$$-\frac{R\hbar Z^2}{1^2} + \frac{e^2}{r_0} + \left( f(r) - \frac{e^2}{r_0} \right) \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Tatsächlich führen Lösungen von (1), die gleichen  $n$ -, doch verschiedenen  $k$ -Werten entsprechen, zu etwas verschiedenen Energien. Diese Energieunterschiede sind aber im allgemeinen so klein, daß es konsequenter erscheint, sie zur Störungsenergie zu rechnen und das ungestörte System als entartet zu betrachten.

Der Strich bedeutet zeitliche Mittelung, genommen über die ungestörte Bewegung in einer Bahn für  $n = 1$  und Ladung  $Z$ . Analog wird die Energie des anderen Elektrons im ungestörten System bestimmt durch

$$-\frac{Rh(Z-1)^2}{n^2} + \overline{\left(f(r) - \frac{e^2}{r}\right)}. \quad (3)$$

$r_0$  ist hier wesentlich kleiner als der Bahnradius. Gemittelt wird über eine durch die Hauptquantenzahl  $n$ , einen bestimmten Impuls  $k$  und die Ladung  $(Z-1)$  charakterisierte Bahn. Vertauschung der beiden Elektronen gibt die gleiche Gesamtenergie.

Die Störungsenergie ist gegeben durch die Coulombsche Abstoßung der beiden Elektronen, vermindert um die Abweichungen des Potentials (1) vom Potential eines Kerns mit der Ladung  $Z$ . Dies ergibt

$$H^1 = \frac{e^2}{r_{12}} - f(r_1) - f(r_2). \quad (4)$$

$r_{12}$  bedeutet den Abstand zwischen beiden Elektronen,  $r_1$  bzw.  $r_2$  den Abstand des Elektrons 1 bzw. 2 vom Kern.

§ 2. Betrachten wir nun einen ganz speziellen Zustand des ungestörten Atoms, charakterisiert durch den Gesamtimpuls  $j$  und dessen Projektion  $m$  auf eine feste Achse; das eine Elektron befinde sich in einer Bahn  $n_1 = 1$ , das andere in einer Bahn  $n_2 = n \geq 2$ . Der Drehimpuls  $k$  seiner Bahn ist, da das andere Elektron in einer  $S$ -Bahn läuft, gleich dem Gesamtimpuls des Atoms:

$$k = j. \quad (5)$$

Das System ist entartet nur noch insofern, als die Vertauschung der beiden Elektronen die gleiche Gesamtenergie ergibt und kann ganz nach der l. c. angegebenen Methode behandelt werden. Bezeichnet man den durch die Quantenzahlen  $n = 1, k = 0, m = 0$  charakterisierten Zustand mit  $v$ , den durch  $n = n, k = j, m = m$  charakterisierten Zustand mit  $w$  und bezeichnet ferner durch den ersten bzw. zweiten Index den Zustand des ersten bzw. zweiten Elektrons, so beruht nach den Überlegungen l. c., Gleichungen (10) bis (12), die Berechnung der säkularen Bewegungen im wesentlichen auf der Ausrechnung der Glieder

$$H^1(vw; vw) \quad \text{und} \quad H^1(vw; wv). \quad (6)$$

Diese beiden Glieder werden von  $m$  nicht abhängen, da ja ohne äußeres Feld keine Richtung im Raum ausgezeichnet sein kann. Also spaltet jeder Term des ungestörten Systems auf in zwei Terme; nur diejenigen Terme des ungestörten Systems, bei denen die Elektronen in äquivalenten Bahnen waren, bleiben einfach. Wir nennen die beiden

Termsysteme, in die das Termspektrum zerfällt, O(rtho)-System und P(ara)-System und bezeichnen mit diesem letzten Namen dasjenige System, das Zustände mit äquivalenten Bahnen enthält. Durch Berechnung der Werte (6) müssen wir zeigen, daß die Energiewerte des *P*-Systems größer sind als die des *O*-Systems, und daß der berechnete Abstand zwischen beiden dem empirischen Abstand von Ortho- und Parheliumtermen bzw. Ortho- und Paralithiumtermen näherungsweise entspricht. Daß die beiden Termsysteme nicht kombinieren, wurde l. c. bewiesen.

Die Berechnung der Größen (6) geschieht am einfachsten nach der Schrödingerschen Methode der Eigenfunktionen<sup>1)</sup>. Bei einem wasserstoffähnlichen Atom der Kernladung *Z* läßt sich die zu den Quantenzahlen *n*, *k*, *m* gehörige Schrödingersche Eigenfunktion  $\psi$  darstellen als Produkt dreier Funktionen, von denen jede nur von einer der drei Variablen *r*,  $\vartheta$ ,  $\varphi$  abhängt:

$$\psi_{n,k,m} = X_{nk}(r) \cdot Y_{km}(\vartheta) Z_m(\varphi). \tag{7}$$

Bezeichnet man mit  $d\Omega$  das Raumelement  $dr r^2 d\vartheta \sin\vartheta d\varphi$ , mit *s*, *t* irgend zwei „stationäre Zustände“ oder Eigenwerte, so gilt bei geeigneter Normierung von  $\psi$  die Orthogonalitätsrelation:

$$\int \psi_s \bar{\psi}_t d\Omega = \delta_{st} = \begin{cases} 1 & \text{für } s = t \\ 0 & \text{für } s \neq t. \end{cases} \tag{7a}$$

Der Strich über  $\psi_t$  bedeutet: konjugiert komplexer Wert. Die Funktionen *X*, *Y*, *Z* lauten nach Schrödinger<sup>2)</sup>:

$$\left. \begin{aligned} X_{n,k}(r) &= \sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-k-1)!}{(n+k)!} \frac{1}{2n}} \cdot e^{-\frac{\xi}{2} r} \xi^k \sum_0^\infty \frac{(-\xi)^s}{s!} \binom{n+k}{n-k-1-s}, \\ &\text{wo } a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2}, \quad \xi = \frac{2Z}{na} \cdot r; \\ Y_{k,m}(\vartheta) &= \sqrt{\left(k + \frac{1}{2}\right) \frac{(k-m)!}{(k+m)!}} P_{km}(\cos\vartheta), \text{ wo in bekannter Weise} \\ &P_{km}(t) = \sqrt{1-t^2}^m \frac{d^m}{dt^m} P_k(t), \\ &P_k(t) = \frac{1}{2^k k!} \frac{d^k}{dt^k} (1-t^2)^k; \\ Z_m(\varphi) &= \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}. \end{aligned} \right\} \tag{8}$$

<sup>1)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734, 1926.

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda S. 361. Die Normierungskonstanten entnehme ich einer Arbeit von I. Waller, ZS. f. Phys. **38**, 635, 1926.

Die Berechnung der Größen (6) geschieht jetzt nach den Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } H^1(vw, vw) &= \int \cdots \int H^1 \psi_{v,Z}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1) \psi_{w,Z-1}(r_2, \vartheta_2, \varphi_2) \\ &\quad \overline{\psi_{v,Z}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)} \overline{\psi_{w,Z-1}(r_2, \vartheta_2, \varphi_2)} d\Omega_1 d\Omega_2, \\ \text{b) } H^1(vw, wv) &= \int \cdots \int H^1 \psi_{v,Z}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1) \psi_{w,Z-1}(r_2, \vartheta_2, \varphi_2) \\ &\quad \overline{\psi_{w,Z-1}(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)} \overline{\psi_{v,Z}(r_2, \vartheta_2, \varphi_2)} d\Omega_1 d\Omega_2 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Hierbei wird also angenommen, daß die Eigenfunktionen des Problems (1) von den wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen nicht sehr verschieden seien. Von diesen beiden Werten gibt der zweite:  $H^1(vw, wv)$  nach den l. c. ausgeführten Überlegungen den halben Termabstand zwischen  $O$ - und  $P$ -System im „gestörten“ System an. Der erste Wert:  $H^1(vw, vw)$  gibt den Abstand der Mitte zwischen Ortho- und Paraterm vom Termwert des ungestörten Systems an. Es scheint zweckmäßig, zu diesem Abstand die Abweichung der Energie des ungestörten Atoms (2) und (3) vom Wert

$-\frac{R h Z^2}{1^2} - \frac{R h (Z-1)^2}{n^2}$  zu addieren. Dann erhält man den Abstand der genannten Termmitte von  $-\frac{R h Z^2}{1^2} - \frac{R h (Z-1)^2}{n^2}$  als

$$H^1(vw, vw) = \int \cdots \int \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) |\psi_{v,Z}^2(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)| \cdot |\psi_{w,Z-1}^2(r_2, \vartheta_2, \varphi_2)| d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (10)$$

In dieser Formel kommt  $r_0$  nicht mehr vor. Die Energieänderung des gestörten Systems erster Ordnung ist also von der Wahl von  $r_0$  unabhängig. Allerdings kann die Formel (10) für den Abstand der genannten Termmitte von  $-\left(\frac{R h Z^2}{1^2} + \frac{R h (Z-1)^2}{n^2}\right)$  keinen auch nur näherungsweise richtigen Wert liefern. Wegen der Symmetrie der  $1S$ -Bahn verschwindet nämlich dieser Wert (10) nahezu, und die quadratischen Glieder der nächsten Ordnung der Störungsrechnung, die der Wirkung der sogenannten „Polarisation“ entsprechen, geben einen größeren Beitrag zu dem genannten Abstand als das Glied (10). Dagegen stellt für den Abstand zwischen  $O$ - und  $P$ -System die Formel (9) wirklich die erste Approximation dar.

Bei der numerischen Ausrechnung der Größen (6) wird es zweckmäßig sein, in (9) zuerst die Integration über die Winkel

und dann die über die Radien auszuführen. Es ergibt sich zunächst nach (8):

$$\left. \begin{aligned} & \iint \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) Y_{0,0}^2(\vartheta_1) Z_{0,0}^2(\varphi_1) d\varphi_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_1 \\ &= \iint \left( \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(1,2)}} - \frac{e^2}{r_2} \right) \frac{1}{4\pi} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \\ &= \frac{e^2}{r_{(1,2)}} - \frac{e^2}{r_2}, \text{ wo für } r_{(1,2)} \text{ gilt: } r_{(1,2)} = \begin{cases} r_1 & \text{für } r_1 > r_2 \\ r_2 & \text{für } r_2 > r_1. \end{cases} \end{aligned} \right\} (11)$$

Die Integration über die Winkel  $\vartheta_2, \varphi_2$  ergibt den Faktor 1, und es bleibt

$$\left. \begin{aligned} & H^{1'}(vw, vw) \\ &= \iint dr_1 r_1^2 dr_2 r_2^2 X_{1,0}^2(z(r_1)) X_{n,k; z-1}^2(r_2) \left( \frac{e^2}{r_{(1,2)}} - \frac{e^2}{r_2} \right). \end{aligned} \right\} (12)$$

Bei Einführung der Abkürzung  $\xi = \frac{2Z}{a} r$  ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} H^{1'}(vw, vw) &= \int_0^\infty dr_2 r_2^2 X_{n,k; z-1}^2(r_2) \\ &\quad \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\xi_1} \xi_1^2 d\xi_1 \left( \frac{e^2}{\xi_{(1,2)}} - \frac{e^2}{\xi_2} \right) \frac{2Z}{a} \\ &= -\frac{Z e^2}{a} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \frac{e^{-\xi_2} (2 + \xi_2)}{\xi_2} X_{n,k; z-1}^2(r_2). \end{aligned} \right\} (13)$$

In den folgenden Rechnungen sollen die gesuchten Mittelwerte nicht für alle  $n$  und  $k$  exakt ausgerechnet werden; es läßt sich nämlich leicht zeigen, daß die gesuchten Mittelwerte stets zu Energieformeln vom Rydberg-Ritzschen Typus (näherungsweise) Anlaß geben. Es genügt daher, bei einem gegebenen Werte von  $k$  den Mittelwert für die beiden kleinsten Werte von  $n$  ( $k+1$  und  $k+2$ ) auszurechnen und die übrigen Mittelwerte nach der Rydberg-Ritzschen Formel zu extrapolieren. Es seien daher die aus (8) hervorgehenden Formeln angeführt:

$$\left. \begin{aligned} X_{k+1,k} &= \sqrt{\left( \frac{2Z}{(k+1)a} \right)^3 \frac{1}{(2k+2)!}} e^{-\frac{\xi}{2} \xi^k}, \text{ wo } \xi = \frac{2Z}{(k+1)a} r, \\ X_{k+2,k} &= \sqrt{\left( \frac{2Z}{(k+2)a} \right)^3 \frac{1}{(2k+2)!(2k+4)}} e^{-\frac{\xi}{2} \xi^k (2k+2-\xi)}, \\ &\quad \xi = \frac{2Z}{(k+2)a} r. \end{aligned} \right\} (14)$$

Beachtet man, daß für den Zustand  $n, k$  die Ladung  $Z - 1$  maßgebend ist, und setzt man  $\varepsilon = \frac{Z - 1}{Z \cdot n}$ , so ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} & H_{n=k+1}'(vw, vw) \\ &= -\frac{Z e^2}{a} \cdot \varepsilon^{3+2k} \frac{1}{(2k+2)!} \int_0^\infty d\xi_2 e^{-\xi_2(1+\varepsilon)} \xi_2^{2k+1} (2 + \xi_2) \\ &= -2 R h \cdot Z \frac{(Z-1)^{2k+3}}{(Z(k+2)-1)^{2k+3}} \left(1 + \frac{Z(k+2)-1}{Z(k+1)^2}\right) \end{aligned} \right\} (15)$$

und

$$\left. \begin{aligned} & H_{n=k+2}'(vw, vw) = -\frac{Z e^2}{a} \varepsilon^{3+2k} \\ & \cdot \frac{1}{(2k+2)!(2k+4)} \int_0^\infty d\xi_2 e^{-\xi_2(1+\varepsilon)} \xi_2^{2k+1} (2 + \xi_2) (2k+2 - \xi_2 \varepsilon)^2 \\ &= -2 Z R h \frac{(Z-1)^{2k+3}}{(Z(k+3)-1)^{2k+3}} \frac{4(k+1)(k+2) + (2k+6)\varepsilon^2 + 2\varepsilon^3}{(1+\varepsilon)^2 \cdot (2k+4)} \end{aligned} \right\} (16)$$

Die numerische Rechnung ergibt für  $\frac{H'(vw, vw)}{R h}$ :

Tabelle 1.

	$k=1$	$k=2$
$Z=2 \begin{cases} n=k+1 \dots \\ n=k+2 \dots \end{cases}$	$-0,0020$ $-0,00070$	$-6,7 \cdot 10^{-6}$ —
$Z=3 \begin{cases} n=k+1 \dots \\ n=k+2 \dots \end{cases}$	$-0,0098$ $-0,0032$	$-5,5 \cdot 10^{-5}$ —

Von den Mittelwerten für  $k=2$  ist nur je einer angegeben, da sich herausstellt, daß die zum Wert  $k=2$  gehörigen Änderungen von  $H'$  durch die Ritzkorrektion in der hier angestrebten Approximation vernachlässigt werden können. Für Werte von  $k \geq 3$  gibt  $H'$  keinen merklichen Beitrag zur Rydbergkorrektion. Der von  $H'$  herrührende Beitrag zur Termkorrektion  $\delta$ , definiert durch  $E = -\frac{R h Z^2}{1^2} - \frac{R h (Z-1)^2}{(n+\delta)^2}$ , wird:

Tabelle 2.

	$k=1$	$k=2$
$Z=2 \begin{cases} n=2 \dots \\ n=3 \dots \end{cases}$	$-0,0080$ $-0,0095$	$-9 \cdot 10^{-5}$ —
$Z=3 \begin{cases} n=2 \dots \\ n=3 \dots \end{cases}$	$-0,0098$ $-0,0108$	$-1,9 \cdot 10^{-4}$ —



Das Ritzsche Glied ist sehr klein im Verhältnis zur ganzen Korrektur.

Wir gehen nun zur Berechnung der Größe  $H^1(vw, wv)$  über und nehmen zuerst die Integration über die Winkel vor.  $H^1$  kann bei dieser Integration ersetzt werden durch das Glied  $\frac{e^2}{r_{12}}$ , da alle anderen Glieder nur von den Koordinaten je eines Elektrons abhängen, also zu einem Fourierglied, das Übergängen beider Elektronen entspricht, keinen Beitrag geben können.

Sei  $x$  eine Größe  $< 1$ , so handelt es sich also zunächst um das Integral

$$\frac{1}{4\pi} \oint \oint \frac{Y_{km}(\vartheta_1) Y_{km}(\vartheta_2) Z_m(\varphi_1) Z_m(\varphi_2) d\vartheta_1 \sin \vartheta_1 d\varphi_1 d\vartheta_2 \sin \vartheta_2 d\varphi_2}{\sqrt{1 - 2x(\cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)) + x^2}} \quad (17)$$

Dieses Integral ist wegen (8) zurückführbar auf das bei Kugelfunktionsentwicklungen bekannte Poissonsche Integral<sup>1)</sup> und hat den Wert

$$\frac{x^k}{2k + 1} \quad (18)$$

Bezeichnet man wieder mit  $r_{(1,2)}$  den größeren, mit  $r_{(2,1)}$  den kleineren der beiden Werte  $r_1$  und  $r_2$ , so wird also

$$\left. \begin{aligned} & H^1(vw, wv) \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 r_1^3 dr_2 r_2^3 \frac{e^2 r_{(2,1)}^k}{r_{(1,2)}^{k+1}} \cdot X_{nk}(r_1) X_{10}(r_1) X_{nk}(r_2) X_{10}(r_2) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Für den Spezialfall  $n = k + 1$  ergibt sich, wenn wieder  $\xi = \frac{2Z}{a} r$  und  $\varepsilon = \frac{Z - 1}{Z(k + 1)}$  gesetzt wird:

$$\left. \begin{aligned} & H^1(vw, wv) \\ &= \frac{2e^2 Z}{a} \cdot \frac{\varepsilon^{2k+3}}{2 \cdot (2k+2)! (2k+1)} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\xi_1^k}{\xi_1^{k+1}} \frac{\xi_2^k}{\xi_2^{k+1}} e^{-\xi_1 \frac{1+\varepsilon}{2}} e^{-\xi_2 \frac{1+\varepsilon}{2}} d\xi_1 \xi_1^3 d\xi_2 \xi_2^3 \\ &= \frac{e^2 Z}{a} \cdot \frac{\varepsilon^{2k+3}}{(2k+2)! (2k+1)} \int_0^\infty d\xi_1 \xi_1 e^{-\xi_1 \cdot \frac{1+\varepsilon}{2}} \left\{ \int_0^{\xi_1} d\xi_2 \xi_2^{2k+2} e^{-\xi_2 \frac{1+\varepsilon}{2}} \right. \\ & \quad \left. + \xi_1^{2k+1} \int_{\xi_1}^\infty d\xi_2 \xi_2 e^{-\xi_2 \frac{1+\varepsilon}{2}} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, Berlin 1924, I, 423.

Die Ausführung dieses Integrals ergibt  $\left(\varepsilon = \frac{Z-1}{(k+1)Z}\right)$ :

$$H_{n=k+1}^1(vw, wv) = Rh \cdot Z \frac{8 \varepsilon^{2k+3}}{(1+\varepsilon)^{2k+5}} \frac{2k+5}{2k+1}. \tag{21}$$

Analog folgt für  $n = k + 2 \left(\varepsilon = \frac{Z-1}{Z(k+2)}\right)$ :

$$H_{n=k+2}^1(vw, wv) = \frac{e^2 Z}{a} \frac{\varepsilon^{2k+3}}{(2k+2)!(2k+4)!} \int_0^\infty d\xi_1 \xi_1^{2+k} (2k+2-\xi_1 \varepsilon) e^{-\frac{1+\varepsilon}{2} \xi_1} \\ \cdot \int_0^\infty d\xi_2 \xi_2^{2+k} \cdot \frac{\xi_2^k}{\xi_2^{k+1}} \frac{\xi_2^{(2,1)}}{\xi_2^{(1,2)}} (2k+2-\xi_2 \varepsilon) \varepsilon^{-\frac{1+\varepsilon}{2} \xi_2}$$

und

$$\left. \begin{aligned} H_{n=k+2}^1(vw, wv) &= ZRh \frac{8 \varepsilon^{2k+3}}{(1+\varepsilon)^{2k+5}} \\ \left\{ (2k+2)^2(2k+5) - 2 \left(\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\right) (2k+2)(4k^2+20k+25) + \left(\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^2 (2k+3)(4k^2+26k+44) \right\} \end{aligned} \right\} \tag{22}$$

$$\frac{\hspace{10em}}{(2k+4)(2k+1)}$$

Aus diesen Rechnungen folgt zunächst, daß  $H^1(vw, wv)$  stets positiv ist. Nach den l. c. angestellten Überlegungen bedeutet dies, daß das P-System, also jenes Termsystem, das Zustände mit äquivalenten Elektronen enthält, stets die höher liegenden Termwerte besitzt.

Die numerischen Werte für  $\frac{H^1(vw, wv)}{Rh}$  sind:

Tabelle 3.

	$k=1$	$k=2$	$k=3$
$Z=2 \left\{ \begin{array}{l} n=k+1 \dots\dots \\ n=k+2 \dots\dots \end{array} \right.$	0,007 65 0,002 46	0,000 025 7 0,000 015 0	$5,25 \cdot 10^{-8}$ $4,31 \cdot 10^{-8}$
$Z=3 \left\{ \begin{array}{l} n=k+1 \dots\dots \\ n=k+2 \dots\dots \end{array} \right.$	0,030 7 0,009 35	0,000 189 0,000 108	$6,95 \cdot 10^{-7}$ $5,72 \cdot 10^{-7}$

Der Unterschied zwischen Ortho- und Paraterm ist in dieser Näherung nach den l. c. angestellten Überlegungen gleich  $2 H^1(vw, wv)$ .

Aus den oben angegebenen Zahlen ist in der folgenden Tabelle die Differenz der Rydberg-Ritzkorrekturen von Para- und Orthotermen nach der Formel  $\frac{n^3}{(Z-1)^2} \cdot \frac{H^1(vw, wv)}{Rh} = \Delta \delta$  berechnet und mit den empirischen Werten verglichen. Die empirischen Werte für den Abstand

zwischen Ortho- und Paralithium entnehme ich Messungen von S. Werner<sup>1)</sup>:

Tabelle 4.

		$\Delta\delta$ für					
		$2p - 2P$	$3p - 3P$	$3d - 3D$	$4d - 4D$	$4f - 4F$	$5f - 5F$
He	ber. . . .	0,061	0,067	0,000 69	0,000 96	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
	gem. . . .	0,075	0,079	0,000 44	0,000 63	—	—
Li <sup>+</sup>	ber. . . .	0,061	0,063	0,001 3	0,001 7	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	gem. . . .	0,067	0,069	0,001 0	0,001 4	—	—

Bei den *P*-Termen kann man nicht erwarten, daß die Formeln (21) und (22) ein recht genaues Resultat geben. Bei den *D*-Termen mag ein Teil der schlechten Übereinstimmung daran liegen, daß es sich um Größen handelt, die nahe an der Grenze der Meßgenauigkeit liegen; es mag aber der theoretische Wert auch noch durch die quadratischen Glieder, d. h. in der zweiten Näherung des Störungsverfahrens, erhebliche Änderungen erfahren. Es handelt sich bei den hier durchgeführten Rechnungen eben um eine Abschätzung. Das qualitative Verhalten der Rydberg-Ritzkorrektion als Funktion der Quantenzahlen wird durch die Theorie wohl befriedigend wiedergegeben.

§ 3. Um neben dem relativen Abstand des *O*- und *P*-Systems auch die absolute Lage der Terme etwa relativ zu den Wasserstofftermen zu errechnen, muß man zur zweiten Näherung in der Störungsenergie übergehen. Eine exakte Durchführung dieser zweiten Näherung wäre aber sehr mühsam, daher habe ich mich auch hier mit einer rohen Abschätzung der Glieder zweiter Ordnung begnügt. Für große Werte von *k* ist es anschaulich ohne weiteres einleuchtend, daß der größte Beitrag zum Gliede zweiter Ordnung von der sogenannten „Polarisation“ des Atominneren herrührt. Neben der Polarisationswirkung sind noch andere Glieder vorhanden — höheren induzierten Polen (Quadrupolen usw.) entsprechend —, die sowohl die absolute Lage der Terme, wie die relative Lage von *O*- und *P*-Systemtermen merklich beeinflussen. Die Wirkung des induzierten Dipols jedoch beeinflußt die relative Lage der beiden Termensysteme nicht. Näherungsweise gibt also das Polarisationsglied (nach

<sup>1)</sup> Herr S. Werner hat mir die Resultate dieser Messungen freundlicherweise noch vor der Publikation mitgeteilt. Siehe auch die inzwischen erschienene Arbeit von H. Schüler, ZS. f. Phys. **37**, 568, 1926. Das Spektrum von Ortholithium<sup>+</sup> wurde angegeben von H. Schüler, Naturw. **12**, 579, 1924; Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925 und S. Werner, Nature, Febr. 1924, Nature, Okt. 1925.

Hinzufügung des in den Tabellen 1 und 2 berechneten Gliedes erster Ordnung) direkt den Abstand der Mitte zwischen den Termen des  $O$ - und  $P$ -Systems und dem betreffenden Wasserstoffterm an. Für große Werte von  $k$  kann man das Polarisationsglied den Rechnungen von I. Waller (l. c.) entnehmen. Für kleine Werte von  $k$  jedoch stellen, wie Waller bemerkt, seine Rechnungen keine Näherung für das gesuchte Glied dar. Man kann sich dies wieder anschaulich klar machen. Waller berechnet die polarisierende Wirkung eines homogenen elektrischen Feldes auf das Atominnere. Solange das induzierende Elektron weit vom Kern entfernt ist, mag die von ihm auf das Atominnere wirkende Kraft als homogenes elektrisches Feld angesehen werden. Wird sein Abstand vom Kern jedoch von der gleichen Größenordnung, wie der des inneren Elektrons, so ist eine solche Approximation durch ein homogenes Feld unrichtig; der induzierte Dipol wird wesentlich kleiner als der durch Wirkung eines homogenen Kraftfeldes berechnete. Wenn man diese Abnahme der Polarisierbarkeit mit abnehmendem  $k$  näher studiert auf Grund der Glieder zweiter Ordnung, so kommt man zu dem Resultat, daß schon für  $d$ -,  $D$ -,  $f$ -,  $F$ - usw. Terme die Werte Wallers eine sehr gute Annäherung darstellen, daß aber für die  $P$ -Terme das Polarisationsglied in Wirklichkeit nur etwa den dritten Teil des aus der Wallerschen Rechnung folgenden Wertes beträgt. Die zu diesem Resultat führende Rechnung will ich hier nicht angeben. Als Beitrag der Polarisationswirkung zur Rydberg-Ritzkorrektur entnehmen wir also aus der Arbeit von Waller (l. c., S. 646) die Werte (die Werte für  $P$ -Terme haben wir durch 3 dividiert):

	$P$	$D$	$F$
He . . . . .	$\sim -0,018$	$-0,0025$	$-0,000\ 43$
Li <sup>+</sup> . . . . .	$\sim -0,014$	$-0,0021$	$-0,000\ 34$

Wir addieren hierzu den von den Gliedern  $H^{1'}$  ( $vw, vw$ ) herrührenden Beitrag erster Ordnung und vergleichen dies mit der gemessenen Rydbergkorrektur der Mitte zwischen Ortho- und Paraterm.

Tabelle 5.

	$P$	$D$	$F$
He { ber. . . .	$\sim -0,028$	$-0,0026$	$-0,000\ 43$
{ gem. . . .	$-0,029$	$-0,0025$	—
Li <sup>+</sup> { ber. . . .	$\sim -0,025$	$-0,0023$	$-0,000\ 34$
{ gem. . . .	$-0,020$	$-0,0022$	$\sim -0,000\ 2$

Die theoretischen Werte für  $P$ -Terme sind auf Grund der Abschätzung, durch die sie gewonnen sind, erheblich ungenauer, als es bei der guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung den Anschein hat.

Durch die vorhergehenden Rechnungen sind wir zu einer allgemeinen Übersicht über die Lage der Terme des gesuchten Spektrums gekommen. Bei diesen Abschätzungen mußten die  $S$ -Terme sowie diejenigen Terme, die angeregten Zuständen beider Elektronen entsprechen, ausgeschlossen werden. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten folgt aus den l. c. ausgeführten Rechnungen, daß bei dem in diesem 1. Teil behandelten Atommodell, das aus Punktladungen aufgebaut ist, Interkombinationen zwischen  $O$ - und  $P$ -System nicht vorkommen; die Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb des einzelnen Systems weichen (ausgenommen die Übergänge zum 1  $S$ -Term!) von denen des Wasserstoffs nicht mehr ab, als die Energie der betreffenden stationären Zustände von der entsprechenden Wasserstoffenergie. Die Behandlung des aus Punktladungen aufgebauten Atoms ist deshalb für uns zu einem vorläufigen Abschluß gebracht, und wir gehen zur Behandlung des aus magnetischen Elektronen gebauten Modells und zur Diskussion der Feinstruktur über.

## II. Das Spektrum bei Berücksichtigung der Elektronenmagnete.

§ 1. Zur ersten Orientierung sei das folgende Problem behandelt: Der Schwerpunkt der beiden Elektronen sei fest, die Drehimpulse  $\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2$  der Elektronen („Quantenzahl“  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ ) jedoch der Richtung nach unbestimmt. Zwischen jedem der beiden Elektronenmagnete und irgend einer festen äußeren Kraft  $\mathfrak{K}$  bestehe eine Wechselwirkung, die durch das Glied  $H_1(\mathfrak{K}, \mathfrak{s})$  in der Hamiltonschen Funktion beschrieben werde. Ferner soll die Wechselwirkung zwischen beiden Magneten durch  $H_2(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2)$  gegeben sein. Wesentlich ist, daß sich die beiden Elektronenmagnete in jeder Beziehung gleich verhalten. Die Lösung dieses Problems nach der früheren Quantentheorie würde offenbar so lauten: die beiden Elektronenmagnete stellen sich parallel oder antiparallel — unabhängig vom Verhältnis der Größenordnung von  $H_1$  und  $H_2$ , da die Wirkung der äußeren Kraft auf beide Magnete die gleiche ist —, die Orientierung des Gesamtsystems im äußeren Felde  $\mathfrak{K}$  gibt wegen  $|\mathfrak{s}_1| = |\mathfrak{s}_2| = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$  zu einem „Triplet“ und einem „Singlett“ Anlaß.

Ein ganz analoges Resultat ergibt sich aus der quantenmechanischen Behandlung. Die Projektionen von  $\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2$  auf die Richtung der äußeren

Kraft  $\mathfrak{K}$  sollen mit  $m_1, m_2$  bezeichnet werden. Die Größe  $m_1 + m_2 = m$  kann wieder von vornherein als Diagonalmatrix angesehen werden. Es gibt also im ungestörten System vier Zustände, die wir mit  $a, b, c, d$  numerieren wollen.

$m_1$	$m_2$	$m$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$a$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$b$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$c$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$d$

Die Zustände  $a$  und  $d$  sind wegen der Quantisierung von  $m$  offenbar schon im ungestörten System festgelegt und haben die Energie  $H_1(aa) + H_2(aa)$  bzw.  $H_1(dd) + H_2(dd)$ , wobei  $H_2(aa) = H_2(dd)$ . Zwischen den Zuständen  $b$  und  $c$  jedoch besteht die Resonanzentartung, wie sie l. c. beschrieben worden ist. Von diesem Gesichtspunkt aus sind  $a$  und  $d$  Zustände mit äquivalenten Teilsystemen. Sie kombinieren daher auch nur mit einer der beiden Lösungen des Resonanzproblems  $bc$ , und die Teilung der vier Zustände in zwei Systeme von ein und drei Zuständen erscheint hier als Analogon zur Einteilung in  $O$ - und  $P$ -System in Teil I. Die Energie der Zustände „ $b, c$ “ des gestörten Systems wird wieder nach l. c., Gleichung (12) [hierbei ist zu beachten, das  $H_1(bc) = 0$ ] „ $b$ “ :  $H_1(b, b) + H_2(bb) + H_2(bc)$  bzw. „ $c$ “ :  $H_1(bb) + H_2(bb) - H_2(bc)$ . (23)

Wesentlich dafür, daß die Resonanzenteilung mit der Einteilung in „Multipletts“ (Singlett-Triplett) übereinstimmt, ist der Umstand, daß für die Elektronen  $s = \frac{1}{2}$  ist.

Denken wir uns nun wieder nach l. c., Gleichung (16) die Schrödingerschen Eigenfunktionen dieses Problems aufgeschrieben, so werden die zu den „Triplett“-Zuständen  $a, b, d$  gehörigen Eigenfunktionen in den Koordinaten der beiden Elektronenmagnete symmetrisch sein, die zum „Singlett“  $c$  gehörige Eigenfunktion wird bei Vertauschung der Elektronen das Vorzeichen wechseln, sagen wir „antisymmetrisch“ sein.

An diesen Betrachtungen ändert sich prinzipiell nichts, wenn man zum eigentlichen Problem, dem Heliumatom mit magnetischen Elektronen, übergeht. Solange die durch  $H_1$  und  $H_2$  charakterisierten Wechselwirkungsenergien erheblich kleiner sind als die Energien und Energiedifferenzen des im 1. Teile behandelten Modells, so kann die eben durchgeführte Rechnung direkt als Lösung der Gleichung der säkularen Bewegungen für das gestörte System angesehen werden, wobei als ungestörtes System eben jeder beliebige Zustand des Modells im 1. Teile

in Betracht kommt. Nur die Orientierung der (parallelen oder antiparallelen) Vektoren  $\mathfrak{s}_1$  und  $\mathfrak{s}_2$  erfolgt nicht nach einer äußeren Kraft  $\mathfrak{K}$ , sondern durch Impulszusammensetzung mit dem Impulsmoment des Modells vom 1. Teile nach der gewöhnlichen Strukturregel.

Der Grund, weshalb sich die Vektoren  $\mathfrak{s}_1$  und  $\mathfrak{s}_2$  parallel bzw. antiparallel stellen, wie es die gewöhnliche Strukturregel fordert, ist also nicht etwa eine große Wechselwirkung zwischen  $\mathfrak{s}_1$  und  $\mathfrak{s}_2$ , sondern es ist der Umstand, daß auf beide Magnete durchaus die gleiche Kraft wirkt; denn die beiden Elektronen des im ersten Teil behandelten Modells führen ja im Laufe der Zeit genau die gleichen Bewegungen (in verschiedener Phase) aus.

Auch die Einteilung des ganzen Termsystems in die beiden Teilsysteme, die nicht kombinieren, ergibt sich jetzt ohne Schwierigkeit. Die Schrödingersche Eigenfunktion eines Zustandes des ganzen Atoms ist gleich dem Produkt der Eigenfunktionen des Modells vom Teil I und der des eben besprochenen „Singlett-Triplettmodells“. Da die Eigenfunktionen des *O*-Systems antisymmetrisch, die des *P*-Systems symmetrisch waren, werden die Eigenfunktionen des ganzen Atoms

symmetrisch für die Triplets des *P*-Systems und die Singletts des  
*O*-Systems,  
antisymmetrisch für die Singletts des *P*-Systems und die Triplets  
des *O*-Systems.

Dadurch ist die Einteilung in die nichtkombinierenden Termsysteme gegeben; wählt man insbesondere dasjenige Teilsystem aus, das keine äquivalenten Bahnen enthält, so werden die Paraterme Singletts, die Orthoterme Triplets. Diese Einteilung in nichtkombinierende Teilsysteme bleibt (vgl. l. c.) auch dann noch bestehen, wenn die Voraussetzung der oben angedeuteten Rechnungen nicht mehr erfüllt ist, d. h. wenn z. B. der *O*—*P*-Abstand nicht mehr groß gegenüber den Werten  $H_1$  und  $H_2$  ist. In diesem Falle hört aber die einfache Einteilung des Spektrums in Singletts und Triplets auf.

Dieses Verhalten hat eine große Ähnlichkeit mit dem Verhalten eines Atoms ohne Resonanz und mit einer Wechselwirkung von der Größenordnung des Singlett-Triplettabstandes zwischen den Elektronenmagneten und es ist durchaus verständlich, daß die meisten charakteristischen Struktureigenschaften auf dieses letztere Modell zurückgeführt werden konnten.

Umgekehrt gibt auch das hier diskutierte Zweielektronenmodell alle feineren Züge in der Struktur z. B. der Erdalkalispektren wieder. Für

die Triplets wird das bekannte „Kosinusgesetz“ immer dann gelten, wenn die magnetische Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen größer ist als die Wirkung der beiden Elektronenmagnete aufeinander. In einem äußeren Magnetfeld werden die Triplets sich verhalten wie in den sonst zur Ableitung der Zeemaneffekte diskutierten Modellen.

§ 2. Man kann sich die Frage stellen, weshalb gerade He und  $\text{Li}^+$  aus der Reihe der Erdalkalien insofern herausfallen, als für sie die Feinstruktur nicht dem gewöhnlichen Tripletschema entspricht. Der Grund dafür muß in der relativ großen Wechselwirkung der Elektronenmagnete aufeinander zu suchen sein<sup>1)</sup>. Um die Feinstruktur von He und  $\text{Li}^+$  näher zu untersuchen, schreiben wir denjenigen Teil der Hamiltonschen Funktion des ganzen Modells, der der Wirkung der Magnete entspricht, in derselben Näherung, wie es beim Wasserstoff üblich ist, an ( $r_1, v_1$  bzw.  $r_2, v_2$  seien Radius und Geschwindigkeit der Elektronen):

$$\Delta H = \left. \begin{aligned} & \frac{e^2 Z}{m c^2} \frac{[r_1 v_1]}{r_1^3} \hat{s}_1 - \frac{e^2}{m c^2} \frac{[r_1 - r_2, v_1 - v_2]}{r_{12}^3} \hat{s}_1 \\ & + \frac{e^2 Z}{m c^2} \frac{[r_2 v_2]}{r_2^3} \hat{s}_2 - \frac{e^2}{m c^2} \frac{[r_2 - r_1, v_2 - v_1]}{r_{12}^3} \hat{s}_2 \\ & - \frac{e^2 Z}{2 m c^2} \frac{[r_1 v_1]}{r_1^3} \hat{s}_1 + \frac{e^2}{2 m c^2} \frac{[r_1 - r_2, v_1]}{r_{12}^3} \hat{s}_1 \\ & - \frac{e^2 Z}{2 m c^2} \frac{[r_2 v_2]}{r_2^3} \hat{s}_2 + \frac{e^2}{2 m c^2} \frac{[r_2 - r_1, v_2]}{r_{12}^3} \hat{s}_2 \\ & + \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{-3(\hat{s}_1, r_2 - r_1)(\hat{s}_2, r_2 - r_1) + (\hat{s}_1 \hat{s}_2) r_{12}^2}{r_{12}^5} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die erste und zweite Zeile entspricht der magnetischen Wechselwirkung in demjenigen Bezugssystem, in dem das betreffende Elektron ruht. Zeile 3 und 4 gibt die nach Thomas<sup>2)</sup> von der Lorentztransformation herrührenden Glieder [die hier direkt verwendet werden können, da uns nur der zeitliche Mittelwert von (24) interessiert]. Zeile 5 gibt die Wechselwirkung zwischen beiden Magneten an. Es muß jetzt der Mittelwert von (24) über die ungestörte Bewegung gebildet werden.

$$\Delta \bar{H} = \int \dots \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{2} [\varphi_1(v) \varphi_2(w) - \varphi_1(w) \varphi_2(v)]^2 \Delta H.$$

Dieser Mittelwert zerfällt wieder in zwei und zwei Glieder vom Typus (9a) und (9b). Die letzteren zwei Glieder entsprechen der Resonanzwirkung und dürften nur einen Bruchteil der ersten Glieder ausmachen. Zur

<sup>1)</sup> Den Hinweis hierauf, sowie viele wertvolle Anregungen in gemeinsamen Diskussionen verdanke ich Herrn N. Bohr.

<sup>2)</sup> L. H. Thomas, Nature **117**, 514, 1926.



grobe Abschätzung begnügen wir uns mit der Berechnung der ersten Glieder, die der zweiten scheint auch rechnerisch recht kompliziert. Bei den ersten Gliedern ist zunächst der Mittelwert für das Elektron 1 in einer  $1S$ -Bahn vorzunehmen, für das andere in einer  $n, k$ -Bahn, dann sind die beiden Elektronen zu vertauschen und man muß zwischen beiden Werten das arithmetische Mittel nehmen. Es mag in dieser Näherung erlaubt sein, den kleineren Radius, z. B.  $r_1$  gegen  $r_2$  bzw. umgekehrt zu streichen. Mittelt man ferner in der fünften Zeile von (24) zunächst nach der klassischen Theorie über die „ $k$ -Präzession“ des äußeren Elektrons, so kann man 
$$\frac{-3(\hat{s}_1 r_1)(\hat{s}_2 r_1) + (\hat{s}_1 \hat{s}_2) r_1^2}{r_1^5}$$
 ersetzen durch

$$\frac{\frac{3}{2}(\hat{s}_1 \bar{f}_1)(\hat{s}_2 \bar{f}_1) - \frac{1}{2}(\hat{s}_1 \hat{s}_2)}{r_1^3}$$
 (bzw. mit  $f_2$ ), wo  $\bar{f}_1$  bzw.  $\bar{f}_2$  den Einheitsvektor in der Richtung  $f_1$  bzw.  $f_2$  bezeichnet. Wir nehmen an, daß die quantenmechanische Mittelung zum gleichen Resultat führt. Dann entsteht aus (24) wegen  $k_{1S} = 0$ :

$$\Delta H = \frac{e^2}{2m^2 c^2} \left( \frac{1}{r^3} \right)_{n,k} \left\{ (Z-3) \cdot f \frac{\hat{s}_1 + \hat{s}_2}{2} + 3 |\hat{s}_1| \cos(\hat{s}_1 f) \cdot |\hat{s}_2| \cos(\hat{s}_2 f) - (\hat{s}_1 \hat{s}_2) \right\}. \quad (25)$$

Das letzte Glied der Klammer gibt zur Feinstruktur innerhalb des Triplets keinen Beitrag, da es nur von der relativen Lage von  $\hat{s}_1$  und  $\hat{s}_2$  abhängt.

Um das zweite Glied der Klammer auszurechnen, bemerken wir, daß klassisch:

$$|\hat{s}_1| \cos(\hat{s}_1 f) = |\hat{s}_1| \cdot \{ \cos(f \hat{s}) \cos(\hat{s}_1 \hat{s}) - \sin(f \hat{s}) \sin(\hat{s}_1 \hat{s}) \cos \psi \}, \quad (26)$$

wo  $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$  und  $\psi$  der zu diesem  $\hat{s}$  kanonisch konjugierte Winkel<sup>1)</sup> ist. Analog

$$|\hat{s}_2| \cos(\hat{s}_2 f) = |\hat{s}_2| \{ \cos(f \hat{s}) \cos(\hat{s}_2 \hat{s}) + \sin(f \hat{s}) \sin(\hat{s}_2 \hat{s}) \cos \psi \}. \quad (27)$$

Also

$$\begin{aligned} |\hat{s}_1| \cos(\hat{s}_1 f) |\hat{s}_2| \cos(\hat{s}_2 f) &= |\hat{s}_1| |\hat{s}_2| \{ \cos^2(f \hat{s}) \cos(\hat{s}_1 \hat{s}) \cos(\hat{s}_2 \hat{s}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sin^2(f \hat{s}) \sin(\hat{s}_1 \hat{s}) \sin(\hat{s}_2 \hat{s}) \}. \end{aligned} \quad (28)$$

Diese Rechnung läßt sich auf Grund der Kronigschen<sup>2)</sup> Formeln in die Quantenmechanik übertragen.

Es ist zu diesem Zwecke am einfachsten, unter Beachtung der Normierung unsere Vektoren  $\hat{s}_1, \hat{s}_2$  mit Kronigs Vektoren  $K_1$  und  $K_0$ , unser  $\hat{s}$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 291, 1924.

<sup>2)</sup> R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925. Der Beweis dieser Formeln auf Grund der Quantenmechanik wurde gegeben von P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **111**, 281, 1926.

mit Kronigs  $L$ , unser  $\mathfrak{k}$  mit Kronigs  $J$  (1), unser  $j$  mit Kronigs  $R$  zu identifizieren. Dann gibt eine naheliegende Erweiterung der Kronigschen Tabelle 2 (l. c., S. 265) die gesuchten Mittelwerte. Das Resultat ist für  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ ,  $s = 1$ :

$$\overline{|\mathfrak{s}_1| \cos(\mathfrak{s}_1 \mathfrak{k}) |\mathfrak{s}_2| \cos(\mathfrak{s}_2 \mathfrak{k})} = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \left\{ \frac{[j(j+1) - k(k+1) - s(s+1)]^2}{16k(k+1)} - \frac{[-(k+\frac{1}{2})^2 + (j+s+\frac{1}{2})^2][(k+\frac{1}{2})^2 - (j-s+\frac{1}{2})^2]}{16k(k+1)} \right\}. \quad (29)$$

Daraus wieder für  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ ,  $s = 1$ :

$$\Delta H = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2m^2c^2} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{n,k} \left\{ \frac{Z-3}{4} [j(j+1) - k(k+1) - 2] + 3 \frac{[j(j+1) - k(k+1) - 2]^2 - [(j+\frac{3}{2})^2 - (k+\frac{1}{2})^2][(k+\frac{1}{2})^2 - (j-\frac{1}{2})^2]}{16k(k+1)} - \frac{1}{4} \right\}. \quad (30)$$

Da die Feinstruktur nur für den Term  $2p$  hinreichend bekannt ist, setzen wir ein  $k = 1$ ,  $j = 2, 1, 0$ , und erhalten

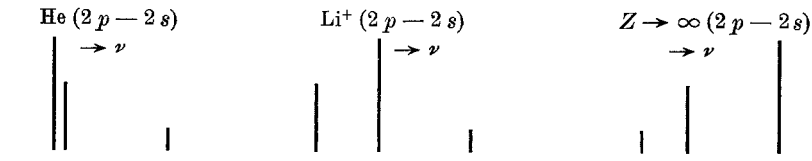
$$\Delta H_{2p} = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2m^2c^2} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{2p} \left\{ (Z-3) \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1\right) + \left(\frac{3}{8}, -\frac{3}{8}, \frac{3}{2}\right) - \frac{1}{4} \right\}. \quad (31)$$

Als Spezialfall ergibt sich für

$$Z = 2; \quad \Delta H_{2p} = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2m^2c^2} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{2p} \left(-\frac{3}{8}, -\frac{1}{8}, \frac{9}{4}\right),$$

$$Z = 3; \quad \Delta H_{2p} = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2m^2c^2} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}_{2p} \left(\frac{1}{8}, -\frac{5}{8}, \frac{5}{4}\right).$$

Aus (31) schließt man zunächst: Für große Werte von  $Z$  gilt das „Kosinusetz“, wie es erwartet werden muß. Für kleine Werte von  $Z$  jedoch überwiegen die anderen Glieder. Wenn wir auf die bekannten Intensitätsverhältnisse 5 : 3 : 1 beim  $2p$ -Triplett achten, erhalten wir die folgenden Aufspaltungsbilder, etwa für  $2p - 2s^1$ :



<sup>1)</sup> Auf die Möglichkeit, das Heliumdublett als verzerrtes Triplet zu deuten, hat schon T. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 732, 1925, hingewiesen. Vgl. insbesondere auch die Intensitätsmessungen von L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **26**, 57, 1924 und D. Burger, ebenda **38**, 437, 1926.

Wenn man zunächst von den absoluten Werten absieht, gibt die Figur links wohl die empirische Feinstruktur beim He vollständig wieder. Die beiden starken Linien links schmelzen bei der Messung zu einer zusammen und geben mit der Komponente rechts das Orthoheliumdublett mit der bekannten Intensitätsanomalie. Auch die zweite Figur steht mit der empirischen Feinstruktur der  $\text{Li}^+$ -Linie 5485 nach Schüler (l. c.) in befriedigender Übereinstimmung, wenn man zum Vergleich das allgemeine Verhalten des empirischen Aufspaltungsbildes heranzieht. Von Schüler werden jedoch noch eine Reihe weiterer Komponenten dieser Linie angegeben. Es mag dies damit in Verbindung gebracht werden, daß MacLennan und Ainslie<sup>1)</sup> auch bei der roten Lithiumlinie des Bogenspektrums eine kompliziertere Feinstruktur als bei gewöhnlichen Dublettlinien beobachtet haben. Ob diese besonderen Feinstrukturen, wie MacLennan annimmt, als Isotopeneffekte gedeutet werden können, scheint wohl zweifelhaft. Man wird eher, wie Schüler, an eine wirkliche Kernstruktur denken. In der Tat würde ein magnetisches Moment des Kernes von derselben Größenordnung, wie das Moment des Elektrons einen Effekt der entsprechenden Größenordnung ergeben. Jedenfalls aber wird man annehmen dürfen, daß das unserer Theorie zugrunde gelegte Modell keine solche besondere Feinstruktur zeigen würde.

Die Berechnung der absoluten Größe der oben angegebenen Feinstruktur hängt von der Bestimmung des Wertes  $\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p}}$  ab. Obwohl der  $2p$ -Term selbst wenig von dem entsprechenden Wasserstoffterm abweicht, kann sich diese Abweichung bei einem Mittelwert von  $1/r$  in der dritten Potenz schon sehr stark bemerkbar machen, denn für  $k = 0$  wird  $\frac{1}{r^3} = \infty$ . Der für wasserstoffähnliche Atome gültige Wert von  $\overline{\frac{1}{r^3}}$  ist also sicher eine sehr schlechte Annäherung. Andererseits ist eine genaue Berechnung von  $\overline{\frac{1}{r^3}}$  recht kompliziert. Zur vorläufigen Abschätzung setzen wir daher doch die dem wasserstoffähnlichen Atom entsprechenden Werte ein — wir erwarten dann, daß die so gewonnenen theoretischen Werte erheblich zu klein werden — und vergleichen den Abstand der äußersten Komponenten mit dem gemessenen Werte:

<sup>1)</sup> T. C. MacLennan und D. S. Ainslie, Proc. Roy. Soc. London **101**, 342, 1922.

Für wasserstoffähnliche Spektren ist

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p} = R h \cdot \alpha^2 \frac{Z^3}{24} \quad (\alpha = \text{Sommerfelds Feinstrukturkonstante}). \quad (32)$$

Der Abstand zwischen den äußersten Komponenten des Feinstrukturbildes wird also für

$$\text{He: } R h \cdot \alpha^2 \frac{(Z-1)^3}{24} \cdot \frac{21}{8} = 0,62 \text{ cm}^{-1}; \text{ beob. } 1,07 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{Li}^+: R h \cdot \alpha^2 \frac{(Z-1)^3}{24} \cdot \frac{15}{8} = 3,65 \text{ cm}^{-1}; \text{ beob. } 4,4 \text{ cm}^{-1}.$$

Ein Teil der Diskrepanz mag auch auf die Vernachlässigung des Resonanzgliedes bei der Mittelung von (24) zurückzuführen sein.

Durch die hier durchgeführten Rechnungen sollte gezeigt werden, daß die Quantenmechanik auch für Atome mit zwei Elektronen eine qualitative Beschreibung des Spektrums bis in die feineren Einzelheiten ermöglicht, und daß sie das Verhalten der Terme als Funktion der Quantenzahlen näherungsweise zu bestimmen gestattet. Diese Betrachtungen bedürfen nach zwei Richtungen hin noch sehr dringend einer Ergänzung. Für die Auswahl des einen Termsystems, das keine Zustände mit äquivalenten Bahnen der Elektronen enthält, fehlt bis jetzt eine klare Begründung. Man kann hoffen, daß man beim Versuch zur Beseitigung dieses Mangels auf tieferliegende Zusammenhänge stoßen wird. Die andere Lücke der hier durchgeführten Überlegungen besteht in dem Mangel an Genauigkeit. Man wird verlangen müssen, daß die theoretischen Termwerte so genau berechnet werden, daß die Übereinstimmung dieser Termwerte mit den experimentellen bis in die letzten Dezimalen geprüft werden kann. Die Methoden der quantenmechanischen Störungstheorie müssen also nach und nach verfeinert werden, bis man zu Verfahren kommt, die, wie die Verfahren der Astronomie, ohne allzu große Rechenarbeit eine wirklich quantitative Bestimmung der gesuchten Konstanten ermöglichen.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, Juli 1926.