

Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeemaneffekte.

Von **W. Heisenberg** und **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 16. März 1926.)

Von Uhlenbeck und Goudsmit ist zur Erklärung der anomalen Zeemaneffekte die Comptonsche Hypothese des rotierenden Elektrons herangezogen worden. Die vorliegende Arbeit untersucht das quantenmechanische Verhalten des durch diese Hypothese charakterisierten Atommodells. Das Ergebnis ist, daß die Zeemaneffekte und die Feinstrukturen der Dublettspektren durch die genannte Hypothese vollständig erklärt werden können.

Eine Untersuchung des magnetischen Verhaltens von Atomsystemen lehrt, daß auch nach den Gesetzen der Quantenmechanik Atomsysteme, die aus Punktladungen aufgebaut sind, stets normalen Zeemaneffekt zeigen müssen.

Zur Erklärung der anomalen Zeemaneffekte haben Uhlenbeck und Goudsmit die Hypothese herangezogen¹⁾, daß jedes einzelne Elektron Träger eines magnetischen Moments m und eines entsprechenden mechanischen Drehimpulses \mathfrak{s} sein solle. Dabei sollen m und \mathfrak{s} durch die Beziehung

$$m = \frac{e}{m c} \mathfrak{s} \quad (1)$$

verknüpft sein. Der Quotient von magnetischem und mechanischem Moment soll sich also von dem für Atomsysteme mit Punktladungen gültigen Werte $\frac{e}{2 m c}$ um den Faktor 2 unterscheiden. Auf die Frage, welche Argumente sich vom Standpunkt der Elektrodynamik aus für und wider diese Hypothese anführen lassen, soll hier nicht eingegangen werden. Vielmehr soll im folgenden das quantenmechanische Verhalten des Uhlenbeck-Goudsmitischen Modells untersucht und das Ergebnis mit der Erfahrung verglichen werden. Bekanntlich führte die Anwendung der früher üblichen Quantenregeln auf dieses Modell zu Widersprüchen mit der Erfahrung.

¹⁾ Die Hypothese des rotierenden Elektrons stammt schon von A. Compton, Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1921. Die Anwendung dieser Hypothese auf das uns hier interessierende Problem der Zeemaneffekte wurde jedoch erst von E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, Heft 47, 1925, angegeben.

§ 1. Die Hamiltonsche Funktion des Modells. Wir nehmen im folgenden an, daß ein Elektron von der Ladung $-e$, dem magnetischen Moment m und dem Drehimpuls \mathfrak{s} ¹⁾ ($m = \frac{e}{mc} \mathfrak{s}$) um einen Z -fach positiv geladenen schweren Kern kreist; der Drehimpuls dieser Bewegung heiße \mathfrak{f} . Von außen möge ein magnetisches Feld \mathfrak{H} die Bewegung des Elektrons stören. Magnetisch verhält sich dieses Modell offenbar genau wie das von Pauli und Land vorgeschlagene, das bei der formalen Ordnung der komplizierten Spektren so große Dienste geleistet hat. Die beim Zusammenwirken mehrerer Valenzelektronen auftretenden Feinstrukturen und Zeemaneffekte lassen sich in den meisten Fllen auf die Feinstruktur und die Zeemaneffekte des oben beschriebenen einfachen Modells zurückführen.

Die Bewegung des Elektrons wird, wenn man vom Einfluß der Relativität, der Wirkung des äußeren Feldes und der Wirkung von m absieht, durch die Pauli-Diracsche²⁾ Theorie des Wasserstoffatoms gegeben.

Die hinzukommende Störungsenergie zerfällt in drei Teile,

$$H = H_1 + H_2 + H_3:$$

1. Der vom äußeren Feld \mathfrak{H} herrührende Teil ist nach bekannten Regeln gegeben durch

$$H_1 = \mathfrak{H} \cdot \left(\frac{e}{2mc} \mathfrak{f} \right) + \mathfrak{H} \cdot \left(\frac{e}{mc} \mathfrak{s} \right) = \frac{e}{2mc} \mathfrak{H} (\mathfrak{f} + 2\mathfrak{s}). \quad (2)$$

2. Betrachtet man den Schwerpunkt des Elektrons als ruhend, den Kern als um das Elektron kreisend, so erzeugt der Kern am Orte des Elektrons das Magnetfeld

$$\mathfrak{H}_i = \frac{eZ}{c} \frac{[\mathbf{r} \mathbf{v}]}{r^3} = \frac{eZ}{mc} \frac{\mathfrak{f}}{r^3}.$$

Diesem Feld entspricht eine Larmorpräzession des Impulses \mathfrak{s} vom Betrag $\frac{e}{mc} \mathfrak{H}_i$. Nach Thomas³⁾ haben wir jedoch zu beachten, daß dies

¹⁾ Nach der Compton-Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese ist für das einzelne Elektron ein ganz bestimmter \mathfrak{s} -Impuls, nämlich quantenmechanisch $\mathfrak{s}^2 = \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 s(s+1)$; $s = \frac{1}{2}$ einzusetzen. Wir lassen hier aber \mathfrak{s} zunächst unbestimmt, um auch die durch Kopplung mehrerer Elektronenmagnete entstehenden Multipletts (Triplets, Quartetts usw.) mitbehandeln zu können.

²⁾ W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **36**, 336, 1926; P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **110**, März 1926.

³⁾ L. H. Thomas, Nature **117**, 514, 1926.

die Larmorpräzession ist nur in dem eben betrachteten System, in dem der Schwerpunkt des Elektrons ruht. Um die Präzession zu bekommen in dem System, in dem der Kern oder besser der Schwerpunkt des ganzen Atoms ruht, muß noch eine Lorentztransformation ausgeführt werden. Für die Larmorpräzession in diesem letzteren, uns eigentlich interessierenden System ergibt sich so nach Thomas der Wert $\frac{e^2 Z}{2 m^2 c^2} \frac{\bar{1}}{r^3} \text{f}$. Diesem Wert entspricht in der Hamiltonschen Funktion offenbar ein Glied

$$H_2 = \frac{e^2 Z}{2 m^2 c^2} \frac{\bar{1}}{r^3} \text{f} \bar{s}. \quad (3)$$

3. Die relativistische Massenveränderlichkeit gibt nach Sommerfelds Theorie zu einer Zusatzenergie vom Betrag

$$H_3 = -\frac{1}{2 m c^2} \left[W_0^2 + 2 e^2 Z W_0 \frac{\bar{1}}{r} + e^4 Z^2 \frac{\bar{1}}{r^2} \right] \quad (4)$$

Anlaß. Die Striche über den von r abhängigen Gliedern bedeuten Mittelung über die ungestörte Bewegung. Wir werden im folgenden annehmen, daß die Störungsfunktion H in der Quantenmechanik dieselbe Form hat wie in der klassischen Mechanik und Elektrodynamik. Als Begründung für diese Annahme läßt sich anführen, daß alle in H vorkommenden Größen vertauschbar sind und daß daher nach dem Korrespondenzprinzip kaum Formen für H in Betracht kommen dürften, die wesentlich von der hier abgeleiteten abweichen. Eine zwangläufige Begründung der hier angegebenen Störungsfunktionen läßt sich nicht geben, solange eine konsequent durchgeführte quantentheoretische Elektrodynamik fehlt.

§ 2. Gedankengang der Störungsrechnung. Bei der nun folgenden quantenmechanischen Rechnung dürfen wir annehmen, daß im ungestörten System die Absolutbeträge von f und \bar{s} gequantelt, d. h. Diagonalmatrizen sind. Diese Annahme könnte für

$$\text{f} \left[\text{f}^2 = \left(\frac{h}{2\pi} \right) k(k+1) \right]$$

als unberechtigt angesehen werden, da im ungestörten System die bekannte Entartung von k besteht. Da aber in der Störungsenergie H selbst nur f , nicht aber die zu f konjugierte Perihellänge auftritt, so wird bei Mitberücksichtigung von H doch die vorausgenommene Quantelung von $|\text{f}|$ eintreten; dies bedeutet physikalisch, daß nach dem hier zu untersuchenden Modell der Zeemaneffekt des Wasserstoffs dem der Alkaliatome vollkommen analog ist; bei den Alkaliatomen ist $|\text{f}|$ schon durch

die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen festgelegt. Eine analoge Betrachtung läßt sich für die Komponente M_z des Gesamtimpulses \mathfrak{M} des Atoms in der Feldrichtung anstellen. Das Ausgangssystem ist zwar hinsichtlich $M_z = \frac{\hbar}{2\pi} m$ entartet; da aber in der Störungsenergie H nur m , nicht aber die zu m konjugierte Winkelvariable auftritt, so wird durch H die Quantelung von M_z doch eintreten. Wir werden also unsere Rechnungen vereinfachen können durch die Annahme, daß im Ausgangssystem $|\mathfrak{k}|, |\mathfrak{s}|, M_z$ nicht entartet und daher als Diagonalmatrizen quantenmäßig festgelegt seien.

Dann ist das Ausgangssystem nur noch hinsichtlich einer Koordinate entartet (vgl. die vollkommen analoge Behandlung des Modells nach der klassischen Mechanik¹⁾). Wir können diese Koordinate charakterisieren durch die Komponente $s_z = \frac{\hbar}{2\pi} m_s$ des Eigenimpulses \mathfrak{s} des Elektrons und die konjugierte Winkelvariable. Wir können sie aber auch charakterisieren durch den Gesamtimpuls \mathfrak{M} und die zu ihm kanonisch konjugierte Variable.

Das Störungsverfahren der Quantenmechanik für entartete Systeme läßt sich folgendermaßen skizzieren²⁾:

Gegeben sei irgend eine Lösung p^0, q^0 des ungestörten Problems, ferner die Störungsfunktion in Abhängigkeit von den Koordinaten des ungestörten Problems. Wäre das Ausgangssystem nicht entartet, so würde die der Störung entsprechende Zusatzenergie W durch den Zeitmittelwert H der Störungsfunktion über die ungestörte Bewegung gegeben sein. Dieser Mittelwert H ist dann von selbst Diagonalmatrix. Ist jedoch das Ausgangssystem entartet, d. h. fallen etwa die Energiewerte der Zustände $n + 1 \dots n + r$ zusammen, so enthält der Mittelwert H der Störungsenergie noch Glieder, die Übergängen zwischen den Zuständen $n + 1 \dots n + r$ entsprechen, d. h. H ist keine Diagonalmatrix.

In diesem Falle soll mit den p^0, q^0 eine kanonische Transformation

$$\left. \begin{aligned} p' &= S^{-1} p^0 S, \\ q' &= S^{-1} q^0 S \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

vorgenommen werden, derart, daß

$$W = S^{-1} H S \quad (6)$$

¹⁾ Z. B. bei W. Pauli, ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923; **20**, 371, 1924.

²⁾ M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926. Siehe bes. Kap. 3, § 2.

eine Diagonalmatrix wird. Die Transformationsmatrix S enthält dabei, wie H , nur Glieder, die Übergängen zwischen Zuständen der Reihe $\tilde{n} + 1, \tilde{n} + 2 \dots \tilde{n} + r$ entsprechen, und Diagonalglieder. Die Transformationsfunktion S kann aufgefunden werden, indem man die r Gleichungen mit r Unbekannten

$$W S_k - \sum_l H_{kl} S_l = 0 \quad (k, l = n + 1 \dots n + r) \quad (7)$$

zu lösen sucht. Diese Lösungen existieren für r verschiedene Werte von W , die „Eigenwerte“ des Problems, zugleich die Zusatzenergien des gestörten Systems. Bedeute * Übergang zur konjugiert-komplexen Größe, \sim Vertauschung der Indizes, so gilt für irgend zwei Eigenwerte W_n, W_m :

$$\left. \begin{aligned} W_n S_{kn} - \sum_l H_{kl} S_{ln} &= 0, \\ W_m S_{km}^* - \sum_l H_{kl}^* S_{lm}^* &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

also

$$(W_n - W_m) \sum_{k=n+1}^{n+r} S_{kn} S_{km}^* = 0.$$

Normiert man noch durch

$$\sum_{k=n+1}^{n+r} S_{kn} S_{kn}^* = 1, \quad (9)$$

so gilt $S \cdot \tilde{S}^* = 1$, und S ist die gesuchte Transformationsmatrix. Durch Einsetzen in (5) erhält man in dieser Näherung die Koordinaten des gestörten Systems.

§ 3. Durchführung der Rechnung. Die Anwendung dieses Verfahrens auf das hier zu behandelnde Problem führt auf folgende allgemeine Rechnung:

1. Der Teil H_3 der Störungsenergie kann, da er die entarteten Koordinaten nicht enthält, zunächst weggelassen und nachträglich als additive Konstante hinzugefügt werden.

2. Für die Impulse \mathfrak{f} und \mathfrak{s} gelten nach den allgemeinen Regeln der Quantenmechanik (l. c.) die Relationen¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{f}^2 &= \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 k(k+1), & \mathfrak{s}^2 &= \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 s(s+1), \\ k_x k_y - k_y k_x &= -\varepsilon k_z^1 \left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i}\right), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

oder einfacher $[\mathfrak{f} \mathfrak{f}] = -\varepsilon \mathfrak{f}; \quad [\mathfrak{s} \mathfrak{s}] = -\varepsilon \mathfrak{s}$

¹⁾ Da in der oben zitierten Arbeit die Drehimpulse mit dem entgegengesetzten Vorzeichen definiert waren, galt dort

$$M_x M_y - M_y M_x = \varepsilon M_z.$$

(die eckigen Klammern bedeuten das vektorielle Produkt). Jede Komponente von \mathfrak{f} ist mit jeder Komponente von \mathfrak{s} vertauschbar.

Setzt man

$$k_z = m_k \frac{h}{2\pi}, \quad s_z = m_s \frac{h}{2\pi},$$

so wird

$$\left. \begin{aligned} (k_x + i k_y) (k, m_k - 1; k, m_k) &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{k(k+1) - m_k(m_k - 1)}, \\ (k_x - i k_y) (k, m_k; k, m_k - 1) &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{k(k+1) - m_k(m_k - 1)}, \\ (s_x + i s_y) (s, m_s - 1; s, m_s) &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s - 1)}, \\ (s_x - i s_y) (s, m_s; s, m_s - 1) &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s - 1)}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Führt man jetzt statt m_k die Variable m durch die Gleichung $m = m_k + m_s$ ein, so ist zu m_s jetzt kanonisch konjugiert die Differenz der bisher zu m_k und m_s kanonisch konjugierten „Knotenlängen“ (vgl. die oben zitierte Rechnung nach der klassischen Mechanik). Also gilt

$$H_1 + H_2 = \frac{e}{2mc} \mathfrak{S} (\mathfrak{f} + 2\mathfrak{s}) + \frac{e^2 Z}{2m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \cdot \mathfrak{f} \mathfrak{s}. \quad (12)$$

Mit den Abkürzungen

$$\frac{e}{2mc} |\mathfrak{S}| \frac{h}{2\pi} = \mu$$

und

$$\frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 = \lambda$$

folgt:

$$\begin{aligned} H_1 + H_2 &= \mu (k_z + 2s_z) + \lambda (k_z s_z + \frac{1}{2} (k_x + i k_y) (s_x - i s_y) \\ &\quad + \frac{1}{2} (k_x - i k_y) (s_x + i s_y)) \end{aligned}$$

und

$$\left. \begin{aligned} (H_1 + H_2) (m_s, m_s) &= \mu (m + m_s) + \lambda m_s (m - m_s), \\ (H_1 + H_2) (m_s, m_s - 1) \\ &= \frac{1}{2} \lambda \sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s - 1)][k(k+1) - (m - m_s)(m - m_s + 1)]}, \\ (H_1 + H_2) (m_s - 1, m_s) \\ &= \frac{1}{2} \lambda \sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s - 1)][k(k+1) - (m - m_s)(m - m_s + 1)]}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Die Indizes m, k, s sind als konstant auf der linken Seite dieser Gleichungen weggelassen worden.

ist m_s nur des Wertes $+\frac{1}{2}$, für $m = k - \frac{1}{2}$ ist m_s nur des Wertes $-\frac{1}{2}$ fähig. An Stelle von (16) tritt also im allgemeinen die Gleichung:

$$\begin{vmatrix} W - \mu(m - \frac{1}{2}) + \lambda(m + \frac{1}{2})\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\lambda\sqrt{k(k+1) - (m + \frac{1}{2})(m - \frac{1}{2})} \\ -\frac{1}{2}\lambda\sqrt{k(k+1) - (m + \frac{1}{2})(m - \frac{1}{2})} & W - \mu(m + \frac{1}{2}) - \lambda\frac{1}{2}(m - \frac{1}{2}) \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

oder

$$W^2 - \left(2\mu m - \frac{\lambda}{2}\right)W + \mu^2(m^2 - \frac{1}{4}) - \mu\lambda \cdot m - \frac{\lambda^2}{4}k(k+1) = 0. \quad (19)$$

$$W = \mu m - \frac{\lambda}{4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\mu^2 + 2\mu\lambda \cdot m + \lambda^2(k + \frac{1}{2})^2}. \quad (20)$$

Für $m = k + \frac{1}{2}$ dagegen ergibt sich $m_s = \frac{1}{2}$ und

$$W = \mu(m + \frac{1}{2}) + \frac{\lambda}{2}(m - \frac{1}{2}), \quad (21)$$

für $m = -k - \frac{1}{2}$ folgt $m_s = -\frac{1}{2}$ und

$$W = \mu(m - \frac{1}{2}) - \frac{\lambda}{2}(m + \frac{1}{2}). \quad (22)$$

Führt man noch die Abkürzung

$$v = \frac{\lambda}{\mu}(k + \frac{1}{2})$$

ein, so wird

$$W = \mu \left(m - \frac{v}{k + \frac{1}{2}} \pm \sqrt{1 + 2\frac{m}{k + \frac{1}{2}}v + v^2} \right)$$

bzw.

$$\left. \begin{aligned} W_{m=k+\frac{1}{2}} &= \mu \left[m \left(1 + \frac{v}{2k+1} \right) - \frac{v}{k+\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \right] \\ &= \mu \left[k+1 + v \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{k+\frac{1}{2}} \right) \right], \\ W_{m=-k-\frac{1}{2}} &= \mu \left[m \left(1 - \frac{v}{2k+\frac{1}{2}} \right) - \frac{v}{k+\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \right] \\ &= \mu \left[-k-1 + v \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{k+\frac{1}{2}} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Die Gleichungen (23) stimmen mit den aus der Voigtschen Kopp- lungstheorie¹⁾ bekannten Dublettformeln überein.

5. Wir gehen zur Berechnung der Intensitäten über. Zur Be- stimmung der Transformationsfunktion S lösen wir die Gleichung:

$$\left. \begin{aligned} WS_{-\frac{1}{2}} - (H_1 + H_2) \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) S_{-\frac{1}{2}} \\ - (H_1 + H_2) \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) S_{+\frac{1}{2}} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

1) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 8, 257, 1922.

Es ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} S_{+\frac{1}{2}} &= C \cdot \left(W - \mu \left(m - \frac{1}{2} \right) + \frac{\lambda}{2} \left(m + \frac{1}{2} \right) \right), \\ S_{-\frac{1}{2}} &= C \cdot \frac{\lambda}{2} \sqrt{k(k+1) - \left(m^2 - \frac{1}{4} \right)}, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

wo C eine zunächst willkürliche Konstante darstellt. Unterscheidet man wieder die beiden Werte von W :

$${}^{\text{„}}W_{+\frac{1}{2}}{}^{\text{“}} \quad \text{und} \quad {}^{\text{„}}W_{-\frac{1}{2}}{}^{\text{“}},$$

so folgt:

$$\left. \begin{aligned} S_{+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} &= C_{+\frac{1}{2}} \cdot \left(W_{+\frac{1}{2}} - \mu \left(m - \frac{1}{2} \right) + \frac{\lambda}{2} \left(m + \frac{1}{2} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} C_{+\frac{1}{2}} \left(\mu + \lambda m + \sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu m + \lambda^2 \left(k + \frac{1}{2} \right)^2} \right), \\ S_{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} &= C_{+\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{2} \sqrt{k(k+1) - \left(m^2 - \frac{1}{4} \right)}, \\ S_{+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= \frac{1}{2} C_{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\mu + \lambda m - \sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu m + \lambda^2 \left(k + \frac{1}{2} \right)^2} \right), \\ S_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= C_{-\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{2} \sqrt{k(k+1) - \left(m^2 - \frac{1}{4} \right)}. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Aus der Normierungsbedingung (9) folgt schließlich:

$$\left. \begin{aligned} |C_{+\frac{1}{2}}| &= \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}(\mu + \lambda m + \sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu m + \lambda^2 \left(k + \frac{1}{2} \right)^2}) \cdot \sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu m + \lambda^2 \left(k + \frac{1}{2} \right)^2}}}, \\ |C_{-\frac{1}{2}}| &= \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}(-\mu - \lambda m + \sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu m + \lambda^2 \left(k + \frac{1}{2} \right)^2}) \cdot \sqrt{\mu^2 + 2\lambda\mu m + \lambda^2 \left(k + \frac{1}{2} \right)^2}}}. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Für den Spezialfall $m = \pm \left(k + \frac{1}{2} \right)$ ergibt sich naturgemäß [vgl. (21) und (22)], weil hier keine Entartung vorliegt:

$$\left. \begin{aligned} S_{+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} &= 1, \quad S_{+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = 0, \\ S_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= 1, \quad S_{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Die eigentliche Berechnung der Intensitäten geschieht jetzt durch Einsetzen von (26), (27), (28) in die Transformation (5). Für p^0, q^0 sind die Lösungen des ungestörten Systems einzufügen. Wir haben dabei zu beachten, daß die Koordinaten q^0 des Elektrons Diagonalmatrizen bezüglich m_s sind.

Ferner genügt es, die Übergänge $k \rightarrow k - 1$ zu betrachten, da die Übergänge $k \rightarrow k + 1$ nichts Neues geben.

Aus der Arbeit von Born, Heisenberg und Jordan [l. c. Kap. 4, Gl. (33)] entnehmen wir:

$$\left. \begin{aligned} q_z^0(k, m, m_s; k-1, m, m_s) &= A(k) \sqrt{k^2 - (m - m_s)^2}, \\ (q_x^0 + i q_y^0)(k, m-1, m_s; k-1, m, m_s) &= A(k) \sqrt{(k-m+m_s)(k-m+m_s+1)}, \\ (q_x^0 - i q_y^0)(k, m, m_s; k-1, m-1, m_s) &= A(k) \sqrt{(k+m-m_s)(k+m-m_s-1)}. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

$A(k)$ bedeutet eine nur von k abhängige Größe.

Durch Einsetzen von (26) bis (29) in (5) erhält man durch elementares Ausrechnen die gesuchten Intensitäten. Die allgemeinen Formeln sind aber ziemlich kompliziert. Wir geben im folgenden das Resultat für den Spezialfall des D -Linientypus an, betrachten also Übergänge $k = 1 \rightarrow k = 0$. Es ergibt sich aus (5):

$$\left. \begin{aligned} |q'_z|^2(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) &= \frac{1}{2} |A^2(1)| \left(1 + \frac{\mu + \frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2 + \lambda\mu + \frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\ |q'_z|^2(1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) &= \frac{1}{2} |A^2(1)| \left(1 - \frac{\mu + \frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2 + \lambda\mu + \frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\ |q'_z|^2(1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) &= \frac{1}{2} |A^2(1)| \left(1 + \frac{-\mu + \frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2 - \lambda\mu + \frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\ |q'_z|^2(1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) &= \frac{1}{2} |A^2(1)| \left(1 - \frac{-\mu + \frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2 - \lambda\mu + \frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\ |q'_x + i q'_y|^2(1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) &= |A^2(1)| \left(1 + \frac{\mu - \frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2 - \lambda\mu + \frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\ |q'_x + i q'_y|^2(1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) &= |A^2(1)| \left(1 - \frac{\mu - \frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2 - \lambda\mu + \frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\ |q'_x + i q'_y|^2(1, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) &= |A^2(1)| \cdot 2, \\ |q'_x - i q'_y|^2(1, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) &= |A^2(1)| \cdot 2, \\ |q'_x - i q'_y|^2(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) &= |A^2(1)| \cdot \left(1 - \frac{\mu + \frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2 + \lambda\mu + \frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\ |q'_x - i q'_y|^2(1, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) &= |A^2(1)| \cdot \left(1 + \frac{\mu + \frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2 + \lambda\mu + \frac{9}{4}\lambda^2}}\right). \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Auch diese Intensitätsformeln stimmen überein mit den aus der Voigtschen Theorie hergeleiteten (vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 266).

§ 4. Spezielle Behandlung der Grenzfälle $\lambda \ll \mu$ und $\mu \ll \lambda$. Um den Vergleich der empirischen Ergebnisse mit der Theorie zu erleichtern, wird es zweckmäßig sein, die Resultate der Theorie für die Grenzfälle $\lambda \ll \mu$, $\lambda \gg \mu$ besonders herzuleiten. Der Grenzfall $\lambda \ll \mu$ ist ohne weiteres aus den Rechnungen des vorigen Abschnitts zu erhalten. In erster Näherung (bis auf Größen der Ordnung λ^2) z. B. zerfällt die Determinante (16) in das Produkt der Diagonalglieder, und es wird

$$W = (H_1 + H_2)(m_s, m_s).$$

Zur Berechnung des Grenzfalles $\mu \ll \lambda$ aber sind neue Überlegungen notwendig. Wir setzen zunächst $\mu = 0$; dann wird $H_1 = 0$, und es bleibt von H_2 ein Glied proportional $\mathfrak{f}\mathfrak{s}$. Nun wird es zweckmäßig sein, den Gesamtimpuls \mathfrak{M} des Atoms

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{f} + \mathfrak{s}$$

einzuführen. Dann gilt wegen der Vertauschbarkeit von \mathfrak{f} und \mathfrak{s}

$$\mathfrak{M}^2 = \mathfrak{f}^2 + \mathfrak{s}^2 + 2\mathfrak{f}\mathfrak{s}. \tag{31}$$

Da andererseits

$$\mathfrak{M}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 j(j+1),$$

so wird

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \mathfrak{f}\mathfrak{s} &= \frac{1}{2}(j(j+1) - k(k+1) - s(s+1)) \\ \text{und} \quad H_2 &= \frac{1}{2}\lambda(j(j+1) - k(k+1) - s(s+1)). \end{aligned} \right\} \tag{32}$$

H ist als Funktion von j Diagonalmatrix.

Für kleine Werte von μ können wir jetzt das durch (32) charakterisierte System als das „ungestörte“ betrachten. Im ungestörten System führt also jetzt das Atom eine Präzession um die Achse des Gesamtimpulses aus. Die Energiewerte des gestörten Systems sind gegeben durch die zeitlichen Mittelwerte von H_1 über die ungestörte Bewegung. Denkt man sich \mathfrak{f} und \mathfrak{s} zerlegt in je eine Komponente parallel und eine senkrecht zu \mathfrak{M} , so wird die letztere eben wegen jener Präzession bei der Mittelung wegfallen und nur die erstere einen Beitrag zu H_1 liefern.

Wir können diese der klassischen Mechanik entlehnte Betrachtungsweise in die Quantenmechanik übernehmen, da alle in Betracht kommenden Größen vertauschbar sind.

Es wird die in Richtung von \mathfrak{M} genommene

$$(\text{Komponente von } \mathfrak{f}) = \frac{(\mathfrak{M} \cdot \mathfrak{f})}{\mathfrak{M}^2} \cdot \mathfrak{M}$$

und die

$$(\text{Komponente von } \mathfrak{s}) = \frac{(\mathfrak{M} \mathfrak{s})}{\mathfrak{M}^2} \cdot \mathfrak{M},$$

also

$$\left. \begin{aligned} \overline{H_1} &= \frac{e}{2mc} \mathfrak{S} \cdot \mathfrak{M} \left(\frac{(\mathfrak{M} \mathfrak{f})}{\mathfrak{M}^2} + 2 \frac{(\mathfrak{M} \mathfrak{s})}{\mathfrak{M}^2} \right) \\ &= \frac{e}{2mc} \mathfrak{S} \cdot \mathfrak{M} \left(1 + \frac{(\mathfrak{M} \mathfrak{s})}{\mathfrak{M}^2} \right) \\ &= \mu \cdot m \left(1 + \frac{j(j+1) - k(k+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right), \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

schließlich allgemein für $\mu \ll \lambda$:

$$\left. \begin{aligned} \overline{H_1 + H_2} &= \mu \cdot m \left(1 + \frac{j(j+1) - k(k+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \lambda (j(j+1) - k(k+1) - s(s+1)). \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Gleichung (34) stimmt überein mit den Landéschen Formeln (g - und γ -Werte, „Intervallproportionen“).

§ 5. Berechnung der Feinstruktur ohne Feld. Die bisherigen Rechnungen haben allgemein den Beweis erbracht, daß die Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese die Zeemaneffekte sowie die Intervallproportionen in Übereinstimmung mit der Erfahrung wiedergibt.

Zur Entscheidung der Frage, ob die zugrunde gelegte Hypothese auch die absoluten Werte der Intervalle richtig wiedergibt, müssen noch die Werte von λ und H_3 ausgerechnet werden.

Es handelt sich also um die Berechnung der Mittelwerte

$$\frac{\bar{1}}{r}, \quad \frac{\bar{1}}{r^2}, \quad \frac{\bar{1}}{r^3}.$$

Wir werden dieser Rechnung das zweidimensionale Wasserstoffatom¹⁾ zugrunde legen; es gilt dann für die Energie des ungestörten Atoms:

$$\left. \begin{aligned} H_0 &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) - \frac{e^2 Z}{r} \\ p_x x - x p_x &= \frac{\hbar}{2\pi i}; \quad p_y y - y p_y = \frac{\hbar}{2\pi i}; \\ x y - y x &= 0; \quad p_x p_y - p_y p_x = 0. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

¹⁾ Die exakten Berechnungen der Mittelwerte für den dreidimensionalen Fall sind von W. Pauli ausgeführt worden und geben dasselbe Resultat wie die obigen Rechnungen.

Führt man Polarkoordinaten ein nach den Formeln:

$$\left. \begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2; & p_r &= m \dot{r}; & \varphi &= \arctg \frac{y}{x}; \\ p_\varphi &= m(x \dot{y} - y \dot{x}) & &= m r^2 \dot{\varphi}, \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

so gilt

$$\left. \begin{aligned} H_0 &= \frac{1}{2m} \left[p_r^2 + \frac{1}{r^2} \left(p_\varphi^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \right) \right] - \frac{e^2 Z}{r}; \\ p_r r - r p_r &= \frac{h}{2\pi i}; & p_\varphi \varphi - \varphi p_\varphi &= \frac{h}{2\pi i}; \\ r \varphi - \varphi r &= 0; & p_r p_\varphi - p_\varphi p_r &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (36 a)$$

Nach der mehrfach zitierten Arbeit Quantenmechanik II [S. 600, Gleichung (17)] ist p_φ gequantelt

$$p_\varphi = m_0 \frac{h}{2\pi},$$

wobei wir, um mit Paulis Ergebnissen (l. c.) in Einklang zu kommen, m_0 als halbzahlig voraussetzen; und zwar wird $m_0 - \frac{1}{2}$ mit dem oben eingeführten k identisch. Die Hamiltonsche Funktion hat nämlich beim dreidimensionalen Problem nach Pauli die Form

$$H_0 = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} k^2 \right) - \frac{e^2 Z}{r}. \quad (37)$$

Will man (36 a) und (37) zur Übereinstimmung bringen, so folgt:

$$k^2 = \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 k(k+1) = p_\varphi^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 = \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \left(m_0^2 - \frac{1}{4} \right).$$

Der Mittelwert $\overline{\frac{1}{r}}$ ergibt sich nun zunächst aus der Gleichung [Quantenmechanik II, S. 577, Gleichung (17)]:

$$-\frac{\overline{Z e^2}}{r} = \overline{E_{\text{pot}}} = -2 \overline{E_{\text{kin}}} = 2 W_0. \quad (38)$$

Hierin ist

$$W_0 = H_0 = -\frac{R h Z^2}{n^2},$$

wo n eine ganze Zahl bedeutet. Ferner schließt man nach Pauli aus den Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d}{dt} p_r = -\frac{\partial H_0}{\partial r} = -\frac{1}{m r^3} \left[p_\varphi^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \right] + \frac{e^2 Z}{r^2}; \quad (39)$$

also durch zeitliche Mittelung:

$$\overline{\frac{e^2 Z}{r^2}} = \overline{\frac{1}{m r^3}} \cdot \left[p_\varphi^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \right]. \quad (40)$$

Schließlich gilt nach (36)

und

$$\left. \begin{aligned} m r^2 \dot{\varphi} &= p_{\varphi} \\ \frac{\overline{p}_{\varphi}}{m r^2} &= \overline{\dot{\varphi}} \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Denkt man sich nun die zur Hauptquantenzahl n bzw. zu der ihr entsprechenden Wirkungsvariablen $J = n h$ konjugierte Winkelvariable¹⁾ eingeführt, so wird, analog der klassischen Theorie, gelten

$$\overline{\dot{\varphi}} = 2 \pi \dot{w} = -2 \pi \frac{\partial H_0}{\partial J} = + \frac{4 \pi R Z^2}{n^3}. \quad (42)$$

Aus den Gleichungen (38), (40), (41) und (42) ergibt sich schließlich, unter Benutzung der Beziehung $p_{\varphi} = \frac{h}{2 \pi} (k + \frac{1}{2})$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\overline{1}}{r} &= \frac{1}{e^2} \cdot \frac{2 R h Z}{n^2}; \\ \frac{\overline{1}}{r^2} &= \frac{m}{p_{\varphi}} \cdot \overline{\dot{\varphi}} = \frac{m}{\frac{h}{2 \pi} (k + \frac{1}{2})} \cdot \frac{4 \pi R Z^2}{n^3} = \frac{8 \pi^2 m R Z^2}{h (k + \frac{1}{2}) n^3}; \\ \frac{\overline{1}}{r^3} &= \frac{\overline{1}}{r^2} \cdot \frac{e^2 Z m}{p_{\varphi}^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{h}{2 \pi} \right)^2} = \frac{m^2 e^2 R Z^3 \cdot 32 \pi^4}{k (k + \frac{1}{2}) (k + 1) n^3 h^3}. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes wird also nach (2) bis (4), (34) und (43) die gesamte Störungsenergie gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} H_2 + H_3 &= \frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{m^2 c^2} \cdot \frac{4 \pi^2 m^2 e^2 R Z^3 (j(j+1) - k(k+1) - s(s+1))}{h k (k + \frac{1}{2}) (k + 1) n^3} \\ &\quad - \frac{1}{2 m c^2} \left(- \frac{3 R^2 h^2 Z^4}{n^4} + \frac{8 \pi^2 m e^4 R Z^4}{h (k + \frac{1}{2}) n^3} \right) \\ &= \frac{2 R^2 h^2 Z^4}{n^3 m c^2} \left(\frac{j(j+1) - k(k+1) - s(s+1)}{2 k (k + \frac{1}{2}) (k + 1)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{k + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4 n} \right). \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Für Dublettatome ($s = \frac{1}{2}$), d. h. für die Spektren des Wasserstoffs, der Alkalien und für die Röntgenspektren, ist eine genaue empirische Prüfung dieser Formel möglich: Erfahrungsgemäß fallen hier (bei Ver-

¹⁾ Die Berechtigung zur Einführung solcher Variablen ist durch die Arbeit von Born und Wiener (ZS. f. Phys. 36, 174, 1926) und die oben angeführte Arbeit von Dirac erwiesen.

nachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen aufeinander) zwei Energieniveaus von verschiedenem k , aber gleichem j zusammen. Der Abstand zweier Niveaus von gleichem k und verschiedenem j wird durch die Sommerfeldsche Feinstrukturformel gegeben.

In Gleichung (44) sind die Werte $s = \frac{1}{2}$, $j = k \pm \frac{1}{2}$ einzusetzen; es ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} &\text{für } k = j - \frac{1}{2}: \\ &H_2 + H_3 = \frac{2 R^2 h^2 Z^4}{n^3 m c^2} \left(\frac{1}{2j(j + \frac{1}{2})} - \frac{1}{j} + \frac{3}{4n} \right) \\ &= \frac{2 R^2 h^2 Z^4}{n^3 m c^2} \left(-\frac{1}{j + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4n} \right); \\ &\text{für } k = j + \frac{1}{2}: \\ &H_2 + H_3 = \frac{2 R^2 h^2 Z^4}{n^3 m c^2} \left(-\frac{1}{2(j + \frac{1}{2})(j + 1)} - \frac{1}{j + 1} + \frac{3}{4n} \right) \\ &= \frac{2 R^2 h^2 Z^4}{n^3 m c^2} \left(-\frac{1}{j + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4n} \right). \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Also allgemein für $s = \frac{1}{2}$:

$$H_2 + H_3 = \frac{2 R^2 h^2 Z^4}{n^3 m c^2} \left(-\frac{1}{j + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4n} \right). \quad (46)$$

Die Formel (46) gibt die Erfahrungstatsachen vollständig wieder. Insbesondere folgt aus dem Nichtauftreten von k in Gleichung (46), daß die „Abschirmungsdubletts“ durch die Uhlenbeck-Goudsmitsche Theorie erklärt werden. Ferner stimmen die Aufspaltungen der magnetischen Dubletts mit den aus der Sommerfeldschen Feinstrukturformel gewonnenen überein.

Obwohl die Frage, wie weit die Grundannahmen (2) bis (4) der hier dargestellten Theorie frei von Willkür sind, noch nicht entschieden werden kann, so wird man die Ergebnisse unserer Rechnungen doch als wichtige Stütze für die Compton-Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese einerseits, für die Quantenmechanik andererseits ansehen können.