

Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik.

Von **E. Wigner** und **E. E. Witmer** * in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1928.)

Die Struktur der Molekelspektren wird mit Hilfe der gruppentheoretischen Methode behandelt. Im ersten Teile (§ 1 bis 9) werden — nach Aufstellung der ersten Näherung für die Eigenfunktionen — die Auswahl- und Intensitätsregeln und die Aufbauregel einer Rotationsbande behandelt. Im zweiten Teile (§ 10 bis 15) wird die Aufbauregel der Elektronenterme des Moleküls gegeben, indem es durch Zusammenführen von zwei Atomen entstanden gedacht wird. Es werden so diejenigen Elektronenterme des Moleküls gleichzeitig ins Auge gefaßt, die dieselbe Bandenkonvergenzstelle haben.

§ 1. Wir wollen im folgenden die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren, wie sie sich aus der Quantenmechanik ergibt, mit Hilfe einer Methode darstellen, die schon früher zur Analyse der Atomspektren verwendet worden ist**. Diese scheint uns erstens eine einheitliche Behandlung der hier auftauchenden Fragen zu gestatten und ergibt zwangsläufig alle Regelmäßigkeiten, Auswahlverbote oder nicht ganz normale Typen von Spektren.

Von bisherigen Untersuchungen über die qualitative Struktur*** dieser Spektren sind in erster Reihe die grundlegenden Untersuchungen von **F. Hund****** zu nennen, der auf halb quantenmechanischem, halb korrespondenzmäßigem Wege diese Frage zu lösen versucht hat. Besonders wichtig erscheint uns seine Idee von der adiabatischen Zusammenführung der Atome zu einem Molekül, auf die sich unser Vektorzusammensetzungsmodell gründet. Durch die Franck-Condonschen Ideen über die Be-

* Fellow of the National Research Council (U. S. A.) and the International Education Board.

** E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 492, 883, 1927; **43**, 624, 1927, im folgenden als *F* zitiert; J. v. Neumann und E. Wigner, ebenda **47**, 203, 1928; **49**, 73, 1928; **51**, 844, 1928, als I, II, III zitiert. — Es wird hier keine Vollständigkeit angestrebt. Der Zweck ist vielmehr, nach dem Aufschreiben der ersten Näherung für die Eigenfunktionen — woraus eigentlich alles herzuleiten ist — nur einige uns besonders wichtig erscheinende Regelmäßigkeiten anzuführen.

*** Die Arbeiten von L. Mensing, ZS. f. Phys. **36**, 814, 1926; E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926; **81**, 218, 1926; H. Rademacher und F. Reiche, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926; **41**, 453, 1927; R. de L. Kronig und I. I. Rabi, Phys. Rev. **29**, 262, 1927, beschäftigen sich in erster Reihe mit den Termen eines mehr oder weniger idealisierten Modells.

**** F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927; **43**, 788, 1927.

deutung der Bandenkonvergenzstelle* erhält der Prozeß der Zusammenführung der Atome bzw. Trennung der Molekel in Atome einen unmittelbaren physikalischen Sinn. Weiter möchten wir die Arbeit von R. de L. Kronig** erwähnen, die einige unklare Punkte in der Hundschenschen Theorie aufgeklärt hat. Von W. Heisenberg*** stammt die Erklärung der ausfallenden Linien und des Intensitätswechsels in Banden mit zwei gleichen Atomen. Eine Begründung erfuhren die stillschweigenden Voraussetzungen dieser Arbeiten durch M. Born und J. R. Oppenheimer****, die unmittelbar gezeigt haben, warum man die Kernbewegung in erster Näherung vernachlässigen darf; diese Arbeit gab den unmittelbaren Anlaß zu vorliegendem Aufsatz. Vor einigen Tagen schließlich erschien eine Ankündigung einer Arbeit von J. H. van Vleck und R. S. Mulliken† über die Größe der sogenannten σ -Typ Dubletts, so daß

* J. Franck, Trans. Faraday Society (1925); E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

** R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1927.

*** W. Heisenberg, ebenda **41**, 239, 1927.

**** M. Born und J. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

† J. H. van Vleck und R. S. Mulliken, Bull. Amer. Phys. Soc. June 15, 1928, S. 13.

Wir haben diese Rechnung auch ausgeführt, indem wir zuerst die richtige nullte Näherung (7) für die Eigenfunktion in die Schrödingergleichung $H\psi = E\psi$ eingeführt haben und damit die erste Näherung $E = (\psi, H\psi)$ für den Eigenwert berechneten. Diese ergab

$$E_l = E_0 + [l(l+1) - \lambda^2] \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \int \frac{\varphi_{+, \lambda} \tilde{\varphi}_{+, \lambda}}{Z^2} dg,$$

(l Rotationsquantenzahl, M_1 und M_2 Massen der beiden Atome), wo E_0 nicht mehr von l abhängt und die Energie der Elektronenbewegung und Kernschwingung darstellt. Das reziproke Trägheitsmoment ist also

$$\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \int \frac{\varphi_{+, \lambda} \tilde{\varphi}_{+, \lambda}}{Z^2} dg.$$

Die σ -Typ-Aufspaltung tritt bei H -Termen in der zweiten Näherung auf. Die Aufspaltung für E_l beträgt

$$\sum_n \frac{16 |A_n|^2 l(l+1)}{E_l - E_{n,l}}, \quad (\alpha)$$

wo der Summationsbuchstabe n alle Σ -Terme durchläuft, $E_{n,l}$ die Energie des betreffenden Σ -Zustandes mit der Rotationsquantenzahl l ist. Die Elektroneneigenfunktion, die zum n -ten Σ -Term gehört, sei φ_n . Dann ist

$$A_n = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \sum_r \int \frac{1}{Z^2} \tilde{\varphi}_n \left(x_r \frac{\partial \varphi}{\partial z_r} - z_r \frac{\partial \varphi}{\partial x_r} \right) dg,$$

wo x_r, y_r, z_r die in § 4 eingeführten, die relative Lage des r -ten Elektrons kennzeichnenden Koordinaten sind, deren Gesamtheit mit Z zusammen g ergibt.

wir bezüglich dieser Frage auf diese Arbeit hinweisen zu dürfen glauben.

Wir möchten schließlich nicht unerwähnt lassen, wie wertvolle Dienste uns die Arbeiten von R. S. Mulliken* geleistet haben und Herrn Prof. F. W. Loomis für viele interessante Diskussionen und Bemerkungen auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

§ 2. Einteilung dieser Arbeit. Im ersten Teile (§ 3 bis 8) werden wir die verschiedenen Typen von Termen und die zwischen ihnen gültigen Auswahl- und Intensitätsregeln diskutieren. Im zweiten Teile (§ 10 bis 12) werden wir ein Aufbauprinzip abzuleiten versuchen.

Bei der Ableitung der verschiedenen Typen werden wir uns zuerst die Kerne auf einer Geraden festgehalten denken (§ 3 für ungleiche, § 4 für gleiche Kerne). Dann müssen wir aber zwei verschiedene Fälle unterscheiden, je nachdem b) die Rotationsenergie größer (§ 7) oder a) kleiner als die Energie der Multiplettaufspaltung ist (§ 8 und 9). Dies entspricht dem Falle b) bzw. a) von Hund und Mulliken. Moleküle aus leichten Elementen (H_2 , He_2 usw.) sind Beispiele für den ersten, Moleküle aus schweren Elementen (J_2 , Hg_2 usw.) sind Beispiele für den zweiten Fall. Glücklicherweise ist das Übergangsgebiet sehr klein, da die Rotationsaufspaltung mit der Ordnungszahl fällt, die Multiplett- und Multiplettabspaltung dagegen ansteigt. Ist die Rotationsaufspaltung groß, so berücksichtigen wir zuerst diese (§ 6) und führen danach die Elektronenmagnete, die die Multiplett- und Multiplettabspaltung bedingen, ein (§ 7). Ist dagegen letztere groß, so führen wir noch bei festgehaltenen Kernen die Elektronenmagnete ein und berücksichtigen erst dann die Rotation (§ 8).

Die Aufbauregel versuchen wir, wie gesagt, durch adiabatisches Zusammenführen der Kerne nach Hund zu gewinnen. Wir möchten aber bemerken, daß wir zu mit den seinigen nicht ganz übereinstimmenden Resultaten kommen. Bezüglich der Benennung der Terme weichen wir etwas von Mullikens Nomenklatur ab, da wir Namen wie azimutale Quantenzahl, S , P , D usw. Terme, auch bei Molekülen, nicht auf ganz andere Begriffe anwenden wollen, als man sie gewöhnlich bei Atomen

Die σ -Typ-Aufspaltung der \mathcal{L} -Terme kommt erst in der nächsten Näherung zum Vorschein, sie sollte also im Verhältnis zur Aufspaltung bei \mathcal{H} -Termen klein sein.

Was die Lage der beiden entstehenden Terme anbetrifft, wurde in Tabelle 1 angenommen, daß die Summe (α) negativ ist. Dies ist nur dann sicher, wenn unter dem betrachteten \mathcal{H} -Term kein Σ -Term — wenigstens desselben Multiplettsystems — mehr liegt.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 481, 1202, 1926; **29**, 391, 637, 1927; **30**, 138, 785, 1927.

anwendet. Im letzten Paragraphen geben wir eine vergleichende Tabelle der beiden Nomenklaturen*.

Im folgenden denken wir uns in der Schrödingergleichung die Schwerpunktskoordinaten schon absepariert; $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ bedeuten dann die kartesischen Koordinaten der Elektronen, wofür wir auch r_1, r_2, \dots, r_n schreiben, X, Y, Z bedeuten die Koordinaten des einen Kerns, die des anderen Kerns sind dann $-\frac{M_1}{M_2}X, -\frac{M_1}{M_2}Y, -\frac{M_1}{M_2}Z$, wenn M_1 und M_2 die Massen der beiden Kerne sind und wir den Schwerpunkt in den Ursprungspunkt unseres Koordinatensystems legen.

Das Vertauschen der beiden Kerne bei Molekülen mit gleichen Kernen bedeutet das Ersetzen von X, Y, Z durch $-X, -Y, -Z$.

§ 3. Betrachten wir ein Molekül mit zwei ungleichen Kernen. Wir sehen zunächst von der Rotation des ganzen Molekül ab und denken uns die Kerne auf der Z -Achse fixiert, also $X = Y = 0$ angenommen. Das Problem hat dann die Z -Achse als Symmetrieachse, jede durch Z gehende Ebene als Symmetrieebene. Wenn wir also auch von den Entartungen, die durch die Gleichheit der Elektronen bedingt sind, für den Augenblick absehen, ist die Symmetriegruppe eine zweidimensionale Drehspiegelungsgruppe. Sie hat (siehe F) zwei irreduzible Darstellungen vom Grade 1, bei beiden entspricht einer reinen Drehung einfach die Matrix (1), d. h. die Eigenfunktion ist achsensymmetrisch. Bei der einen entspricht auch einer Spiegelung diese Matrix, bei der anderen die Matrix (-1) . Alle anderen Darstellungen sind vom Grade 2. In ihnen entspricht einer Drehung um den Winkel γ die Matrix

$$\begin{pmatrix} e^{i\lambda\gamma} & 0 \\ 0 & e^{-i\lambda\gamma} \end{pmatrix} \quad (1)$$

einer Spiegelung in der YZ -Ebene die Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1a)$$

so daß jeder positiven ganzen Zahl λ eine Darstellung entspricht: λ ist der Drehimpuls der Elektronen um die Kernverbindungsline, soweit er von ihrer Schwerpunktsbewegung herrührt. Bei Termen, die zu einem der beiden ersten Darstellungen gehören, sagen wir, daß $\lambda = 0$ ist, und

* Wie uns Herr F. Hund freundlichst mitteilt, schlägt er in einer demnächst erscheinenden Arbeit fast genau dieselbe Bezeichnungsweise vor, die wir hier verwenden.

den zweiten der beiden Darstellungen unterscheiden wir noch durch einen Strich an der O' . Die verschiedenen Arten von Elektronentermen sind also benannt mit

$$\lambda = 0, 0', 1, 2, 3, 4, \dots \quad (2)$$

Zieht man noch die Gleichheit der Elektronen in Betracht, so hat jeder Term noch eine Darstellungseigenschaft der symmetrischen Gruppe gegenüber, diese Darstellung bezeichnen wir mit ε .

§ 4. Bei einem Molekül mit zwei gleichen Kernen kommt zur betrachteten Symmetriegruppe noch die Spiegelung in der XY -Ebene hinzu, die ganze Gruppe ist das direkte Produkt dieser Spiegelung mit der vorhin (§ 3) betrachteten Gruppe. Da in den beiden Darstellungen der einfachen Spiegelungsgruppe einer Spiegelung die Matrizen $(+1)$ und (-1) (beide Darstellungen sind vom Grade 1) entsprechen, entstehen aus jeder der vorhin beschriebenen Darstellungen zwei Darstellungen unserer vergrößerten Gruppe. Wir erhalten sie, wenn wir denjenigen Operationen, die keine Spiegelung in der XY -Ebene enthalten, dieselbe Matrix wie in § 3 zuordnen, denjenigen, die eine solche Spiegelung enthalten, entweder auch diese Matrix oder die mit -1 multiplizierte Matrix zuordnen. Im ersten Falle erhalten wir die Darstellungen, die wir mit

$$0_+, 0'_+, 1_+, 2_+, \dots \quad (2a)$$

bezeichnen*, die des zweiten Falles bezeichnen wir mit

$$0_-, 0'_-, 1_-, 2_-, \dots \quad (2a')$$

§ 5. Wenn λ nicht 0 (besser gesagt nicht 0 oder $0'$ bzw. 0_+ , $0'_+$, 0_- oder $0'_-$) ist**, können wir die beiden Eigenfunktionen, die zum selben Elektronenterm gehören, mit

$$\varphi_{+,\lambda}(Z, r_1, \dots, r_n) \quad \text{und} \quad \varphi_{-,\lambda}(Z, r_1, \dots, r_n) \quad (3)$$

bezeichnen. Ist λ aber 0 bzw. $0'$, so haben wir nur je eine Eigenfunktion

$$\varphi_0(Z, r_1, \dots, r_n) \quad \text{bzw.} \quad \varphi_{0'}(Z, r_1, \dots, r_n). \quad (3a)$$

Wir können in (3) und (3a) neue Koordinaten einführen, nämlich erstens die gegenseitige Konfiguration der Elektronen und Kerne, wofür wir den Buchstaben g setzen und zur Bestimmung der Lage dieser Konfiguration im Raume etwa den Winkel γ , den die r_1Z -Ebene mit der YZ -Ebene

* Diese entsprechen den „in den Kernen symmetrischen“ Eigenfunktionen von Hund, die 0_- , $0'_-$, 1_- usw. den „in den Kernen antisymmetrischen“.

** Wenn wir von λ sprechen, oder wenn wir λ als Index von Eigenfunktionen benutzen, verstehen wir unter λ immer das ganze Symbol von (2) bzw. (2a), (2a'). Wenn dagegen λ in einer Formel als Zahl vorkommt, bedeutet es nur den Zahlenwert von λ , den man also erhält, wenn man das Komma und die $+$ und $-$ wegläßt.

einschließt. Wenn wir also $\varphi_{\pm, \lambda}(Z, r_1, \dots, r_n) = \varphi_{\pm, \lambda}(\gamma, g)$ setzen und den Zustand um den Winkel γ' um die Z -Achse verdrehen*, erhalten wir

$$P_{\mathfrak{R}} \varphi_{\pm, \lambda}(\gamma + \gamma', g) = e^{\pm i\lambda\gamma'} \varphi_{\pm, \lambda}(\gamma + \gamma', g) = \varphi_{\pm}(\gamma, g). \quad (4)$$

Wenn wir $\gamma = 0$ und für γ' wieder γ setzen, ergibt dies

$$\varphi_{\pm, \lambda}(\gamma, g) = e^{\mp i\lambda\gamma} \varphi_{\pm, \lambda}(g). \quad (4a)$$

Die Eigenfunktion des in der YZ -Ebene gespiegelten Zustandes sei $\bar{\varphi}$, dann ist wegen (1 a)

$$\bar{\varphi}_{+, \lambda} = \varphi_{-, \lambda} \quad \text{und} \quad \bar{\varphi}_{-, \lambda} = \varphi_{+, \lambda} \quad (5)$$

wenn $\lambda > 0$. Sonst ist

$$\bar{\varphi}_0 = \varphi_0 \quad \text{und} \quad \bar{\varphi}_{0'} = -\varphi_{0'}. \quad (5a)$$

§ 6. Wir nehmen nun an, wir hätten den Fall b) vor uns, d. h. Rotationsenergie groß gegen Wechselwirkungsenergie der Elektronenmagnete. Dann müssen wir jetzt die Rotation des Moleküls berücksichtigen und die Kerne nicht mehr an der Z -Achse festhalten, sondern ihr Azimut α und Polabstand β in die Wellenfunktion einführen. Gleichzeitig erhöht sich die Symmetrie unseres Problems, indem wir nunmehr eine dreidimensionale Drehspiegelungsenergie haben. Diese Tatsache reicht hin (wie wir sehen werden), um die Abhängigkeit von α und β zu bestimmen. Wir haben nämlich, wenn \mathfrak{R} die Drehung mit den Eulerschen Winkeln α, β, γ ist**,

$$P_{\mathfrak{R}} \psi_v^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g) = \psi_v^{l\lambda}(0, 0, 0, g) = \sum_{\mu} D_{\mu v}^l(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \psi_{\mu}^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g). \quad (6)$$

woraus

$$\psi_{\mu}^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g) = \sum_{\nu} \tilde{D}_{\mu \nu}^l(\alpha, \beta, \gamma) \psi_{\nu}^{l\lambda}(0, 0, 0, g) \quad (6a)$$

folgt. Für $\alpha = \beta = 0$ wollen wir aber wegen (3) und (4a)

$$\psi_{\mu}^{l\lambda}(0, 0, \gamma, g) = e^{-i\lambda\gamma} \varphi_{+, \lambda}(g) + c e^{i\lambda\gamma} \varphi_{-, \lambda}(g)$$

mit vorläufig beliebigem c haben. Es folgt hieraus

$$\psi_{\mu}^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g) = \tilde{D}_{\mu, \lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_{+, \lambda}(g) + c \tilde{D}_{\mu, -\lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_{-, \lambda}(g) \quad (6b)$$

für die Eigenfunktion mit der magnetischen Quantenzahl μ , der azimutalen l (Rotationsquantenzahl) und dem Elektronendrehimpuls λ . Ist

* D. h. $P_{\mathfrak{R}} \varphi(Z, r_1, \dots, r_n)$ bilden, mit \mathfrak{R} = Drehung um die Z -Achse um den Winkel γ' (siehe I und II).

** Wir erinnern uns aus F , daß bei dreidimensionaler Symmetrie jeder Term eine azimutale Quantenzahl hat und führen hierfür den Buchstaben l ein. Dieser Term hat $2l + 1$ Eigenfunktionen, zu ihrer Unterscheidung führen wir ν ein: ν läuft von $-l$ bis $+l$.

$\lambda = 0$, so ist das zweite Glied auf der rechten Seite von (6 b) wegzulassen. α, β, γ, g stehen für $X, Y, Z, x_1 \dots z_n$: es sind α, β, γ die Eulerschen Winkel, durch die X, Y, Z, x_1, \dots, z_n so verdreht wird, daß $Y' = X' = x'_1 = 0$ wird, g ist die gegenseitige Konfiguration der Teilchen.

Zur Bestimmung der Konstante c müssen wir die Spiegelsymmetrie unseres Problems heranzuziehen. Unter der Spiegelung im Ursprungspunkt verstehen wir das Ersetzen von X, Y, Z, x_1, \dots, z_n durch $-X, -Y, -Z, -x_1, \dots, -z_n$. Wir können dies erreichen, wenn wir in (6 b) für $\varphi_{+, \lambda}$ und $\varphi_{-, \lambda}$ wegen (5) $\varphi_{-, \lambda}$ und $\varphi_{+, \lambda}$, für α, β, γ aber $\pi + \alpha, \pi - \beta, \pi - \gamma$ setzen. Führen wir dies in (6 b) aus, so erhalten wir*

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_u^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g) &= e^{-i\mu(\pi + \alpha)} d_{u, \lambda}^l(\pi - \beta) e^{-i\lambda(\pi - \gamma)} \varphi_{-, \lambda}(g) \\ &\quad + c e^{-i\mu(\pi + \alpha)} d_{u, -\lambda}^l(\pi - \beta) e^{i\lambda(\pi - \gamma)} \varphi_{+, \lambda}(g) \\ &= (-1)^{l+\lambda} [e^{-i\mu\alpha} d_{u, -\lambda}^l(\beta) e^{i\lambda\gamma} \varphi_{-, \lambda}(g) + c e^{-i\mu\alpha} d_{u, \lambda}^l(\beta) e^{-i\lambda\gamma} \varphi_{+, \lambda}(g)], \end{aligned}$$

das letztere wegen

$$d_{u, \lambda}^l(\pi - \beta) = (-1)^{l+\mu} d_{u, -\lambda}^l(\beta).$$

Da bei positiven Termen $\bar{\psi}_\mu^{l\lambda+} = \psi_\mu^{l\lambda+}$, bei negativen $\bar{\psi}_\mu^{l\lambda-} = -\psi_\mu^{l\lambda-}$ sein muß, sind die beiden richtigen Linearkombinationen von (6 a)** (abgesehen vom Normierungsfaktor)

$$\left. \begin{aligned} \psi_\mu^{l\lambda+} &= \tilde{D}_{u, \lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_{+, \lambda}(g) + (-1)^{l+\lambda} \tilde{D}_{u, -\lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_{-, \lambda}(g), \\ \psi_\mu^{l\lambda-} &= \tilde{D}_{u, \lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_{+, \lambda}(g) - (-1)^{l+\lambda} \tilde{D}_{u, -\lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_{-, \lambda}(g). \end{aligned} \right\} (7)$$

Wenn $\lambda = 0$ oder $0'$ ist, fällt das zweite Glied in der Klammer weg, und wir erhalten bei $\lambda = 0$ für gerade l nur positive, für ungerade l nur negative Terme, für $\lambda = 0'$ umgekehrt für gerade l negative, für ungerade l positive Terme.

Haben wir es mit einem Molekül aus zwei gleichen Atomen zu tun, so müssen wir noch bestimmen, ob die Eigenfunktionen (7) in bezug auf Vertauschung der Kerne symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Zu diesem Zwecke müssen wir X, Y, Z durch $-X, -Y, -Z$ ersetzen, was wir so tun können, daß wir zuerst φ in der Ebene senkrecht zur

* Hier bedeutet also das Überstreichen die Spiegelung im Ursprung. Dies ist eine etwas andere Transformation, als sie R. de L. Kronig (l. c.) benutzt hat. Sie hat den Vorteil, daß sie offenbar in die Symmetriegruppe des Moleküls gehört, während R. de L. Kronigs Transformation nur bei kleiner Rotation möglich ist (wir vermeiden auch seine Mittelung über α).

** Vgl. die Formel von R. de L. Kronig, l. c.

l bedeutet die Rotationsquantenzahl, positive Terme sind durch \times , negative durch $|$ angegeben*. In den Kernen symmetrische sind nicht weiter bezeichnet, in den Kernen antisymmetrische durch einen kleinen Strich unter dem \times oder $|$. Die Auswahlregeln, die auch bei Hinzunahme der magnetischen Momente der Elektronen streng gelten, sind: positive Terme kombinieren nur mit negativen, negative mit positiven. In den Kernen symmetrische bzw. antisymmetrische Terme kombinieren nur unter sich. Die Regel $\Delta l = \pm 1$ oder 0 gilt nur bei kleiner Multiplettaufspaltung, was wir allerdings im Falle b) voraussetzen können. Die Regel $\Delta \lambda = \pm 1, 0$ gilt nur, solange auch die Rotationsaufspaltung klein ist, praktisch ist sie gut erfüllt**. Der horizontale Maßstab ist in der Tabelle natürlich verzerrt und entspricht nicht dem energetischen, dieser ist vielmehr $l(l+1)$ und ist unten aufgetragen.

Wir schreiben noch die Bandentypen auf, wie sie sich aus dem Vorangehenden (7) ohne weiteres ergeben und auch aus der Tabelle (abgesehen vom Verbot $0 \leftrightarrow 0'$) abgelesen werden können.

Ungleiche Kerne.

$0 \leftrightarrow 0$	P und R	Zweig
$0 \leftrightarrow 0'$	Nichts	"
$0' \leftrightarrow 0'$	P und R	"
$0, 0' \leftrightarrow 1$	P, Q und R	"
$\lambda \leftrightarrow \lambda$	$P, P, Q, Q, R, R,$	"
$\lambda \leftrightarrow \lambda + 1$	$P, P, Q, Q, R, R,$	"

Gleiche Kerne.

$0_+ \leftrightarrow 0_+$	$0_- \leftrightarrow 0_-$	Nichts (Ausfall der reinen Rotations-schwingungsbanden)
$0'_+ \leftrightarrow 0'_+$	$0'_- \leftrightarrow 0'_-$	
$0_+ \leftrightarrow 0_-$	$0'_+ \leftrightarrow 0'_-$	P und R Zweig
$0_+ \leftrightarrow 0'_+$	$0_- \leftrightarrow 0'_-$	Nichts
$0_+ \leftrightarrow 0'_-$	$0_- \leftrightarrow 0'_+$	"
$0_+, 0'_+ \leftrightarrow 1_+$	$0_-, 0'_- \leftrightarrow 1_-$	P, Q, R Zweig
$0_-, 0'_- \leftrightarrow 1_+$	$0_-, 0'_- \leftrightarrow 1_-$	Nichts
$\lambda_+ \leftrightarrow \lambda_+$	$\lambda_- \leftrightarrow \lambda_-$	"
$\lambda_+ \leftrightarrow \lambda_-$	$\lambda_- \leftrightarrow \lambda_+$	$P, P, Q, Q, R, R,$ Zweig
$\lambda_+ \leftrightarrow (\lambda + 1)_-$	$\lambda_- \leftrightarrow (\lambda + 1)_+$	Nichts
$\lambda_+ \leftrightarrow (\lambda + 1)_+$	$\lambda_- \leftrightarrow (\lambda + 1)_-$	$P, P, Q, Q, R, R,$ "

* Unter positiven bzw. negativen Termen verstehen wir also — ebenso wie bei Atomen — solche, deren Eigenfunktionen sich bei der Spiegelung im Ursprungspunkt mit $+1$ bzw. -1 multiplizieren. Bei Atomen wird der Spiegelungscharakter (siehe II) durch die Summe der Azimutalquantenzahlen $l_1 + \dots + l_n$ der einzelnen Elektronen bestimmt. Ist diese gerade, so haben wir es mit einem positiven, ist sie ungerade, mit einem negativen Term zu tun.

** Die Auswahlregeln leitet man aus (7) leicht ab.

Es tritt also bei gleichen Kernen die zusätzliche Regel auf, daß λ_+ -Terme mit λ_+ -Termen mit $\Delta\lambda = \pm 1$ und λ_- -Terme mit λ_+ -Termen mit $\Delta\lambda = 0$ kombinieren. Der Wortlaut dieser Regel stimmt mit dem Wortlaut der Laporteschen Regel überein*, wenn wir l für λ sagen, so daß es naheliegend ist, alle Auswahlregeln, die hier auftreten und für die Molekelspektren charakteristisch sind, folgendermaßen zusammenfassen: λ ändert sich bei einem Übergang um ± 1 oder 0, bei gleichen Kernen ist bei $\Delta\lambda = \pm 1$ nur der Übergang von λ_+ zu $(\lambda \pm 1)_+$ oder λ_- zu $(\lambda \pm 1)_-$, bei $\Delta\lambda = 0$ von λ_+ zu λ_- möglich; $0 \leftrightarrow 0$ und $0' \leftrightarrow 0'$ gibt P - und R -Zweig, $0 \leftrightarrow 0'$ ist verboten, $0 \leftrightarrow 1$ oder $0' \leftrightarrow 1$ gibt einen P -, einen Q - und einen R -Zweig; $\lambda \leftrightarrow \lambda$ oder $\lambda \leftrightarrow \lambda + 1$ gibt zwei P -, zwei Q - und zwei R -Zweige.

Außer diesen gilt noch die Regel $\Delta l = \pm 1, 0$, solange die Multiplettaufspaltung klein ist (also praktisch immer), und die Regeln: \times kombiniert nur mit $|$ bzw. $|$ nur mit \times , vollkommen streng.

Wenn der Kern keinen Drehimpuls hat, so fallen im Molekül mit zwei gleichen Atomen entweder die Linien \times und $|$ oder die Linien \times und \perp gänzlich fort. Im ersten Falle haben die Kerne Fermische, im zweiten Falle Bose-Einsteinsche Statistik. Ist der Drehimpuls des Kerns $\frac{nh}{4\pi}$, so ist das Verhältnis der Intensität der Übergänge zwischen den in den Kernen symmetrischen Termen (zwischen \times und $|$) zu der Intensität der Übergänge zwischen den in den Kernen symmetrischen Termen (\times und \perp) gleich $\frac{n+2}{n}$ bzw. $\frac{n}{n+2}$, je nachdem die Kerne Bose-Einsteinsche oder Fermische Statistik haben**.

§ 7. Wir wollen noch die magnetischen Momente der Elektronen berücksichtigen. Die jetzt darzustellenden Verhältnisse des Falles b) sind bei allen Termen der leichten Elemente (etwa bis A) und bei allen Σ -Termen realisiert**. Wir können nach II sofort sagen, daß, wenn die Partio des Terms (3) bzw. (3a) aus z -Zweiern und $n - 2z = 2r$ Einsern besteht (n Anzahl der Elektronen im Molekül), dann aus einem Term mit $l \leq \frac{1}{2}n - z = r$ die Terme mit den $2l + 1$ inneren Quantenzahlen $j = r - l, r - l + 1, \dots, r + l$, aus einem Term mit

* Trotzdem hat dies nichts mit der eigentlichen Laporteschen Regel zu tun, da diese das Verbot von $\times \leftrightarrow \times$ und $| \leftrightarrow |$ bedeutet und bei ganz beliebiger Wechselwirkung streng, während diese Regel nur bei kleiner Rotationsaufspaltung gilt. Eine ähnliche Regel hat F. Hund l. c. angegeben.

** F. Hund, l. c.

$l \geq \frac{1}{2}n - z = r$ die $2r + 1$ -Terme mit den inneren Quantenzahlen $j = l - r, l - r + 1, \dots, l + r$ entstehen. Auch die Eigenfunktionen können wir nach (9) von III leicht hinschreiben, indem wir

$$\Psi_m^j(r_1, \dots, r_n; \tau_1, \dots, \tau_n) = \sum_{\varepsilon k} s_{mk}^j(r, l) {}^z C_{k\varepsilon; \tau_1, \dots, \tau_n} \psi_{m-k, \varepsilon}^l(r_1, \dots, r_n)$$

für (7) einsetzen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} & \Psi_m^{j\lambda\pm}(\alpha, \beta, \gamma, g; \tau_1, \dots, \tau_n) \\ &= \sum_{k, \varepsilon} s_{mk}^j(l, r) [\widetilde{D}_{k\lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \varphi_{+, \lambda}^{\varepsilon}(g) \pm (-1)^{l+\lambda} \widetilde{D}_{k, -\lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \varphi_{-, \lambda}^{\varepsilon}(g)] \\ & \quad C_{m-k, \varepsilon; \tau_1, \dots, \tau_n}^z \end{aligned} \quad (8)$$

Zur Unterscheidung der $\binom{n}{z} - \binom{n}{z-1}$ zur Partitio z gehörenden Eigenfunktionen φ haben wir den Index ε eingeführt*. Ist $\lambda = 0$, so fällt der zweite Summand in der eckigen Klammer weg.

Das Termschema wird hierdurch schon reichlich kompliziert, man muß sich z. B. bei einem Triplettssystem vorstellen, daß alle Terme der Fig 1 (abgesehen von denen mit $l = 0$) dreifach werden. Bezüglich der Intensitäten müssen wir uns vor Augen halten, daß wir es hier — ganz genau so, wie in III — mit einem spinfreien Term mit der Azimutalquantenzahl l und der Partitio z zu tun haben, alle in III abgeleiteten Regeln bleiben bestehen. Da wir indessen also z. B. bei einem Triplettssystem schon aus einer Linie sechs bzw. sieben Linien erhalten, die alle sehr nahe zueinander sind, wird die Multiplettfineinstruktur dieser Banden schwer analysierbar sein**. Theoretisch kann man sie leicht ableiten, wenn man sich nur das Gesagte vor Augen hält, daß wir nämlich einfache Multipletts aus jedem der in Fig. 1 angegebenen Terme erhalten. In dieser Weise ergeben sich auch die Intensitätsformeln.

Im Sinne von III ist nämlich die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aus einem oberen Zustand (mit bestimmtem m, j und l) in alle unteren Zustände mit vorgegebenem l' (sämtliche m' und j') gleich der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten, die man berechnet, wenn man die Elektronenmagnete nicht einführt und die von einem m und l ausgehenden Übergänge in ein l' , aber ebenfalls alle m' , betrachtet.

* Bezüglich der Bezeichnung vgl. III.

** Glücklicherweise sind immer nur die Linien mit $\Delta l = \Delta j$ intensiv, wie man sich mit Hilfe der Intensitätsregeln bei normalen Kopplungsverhältnissen (mit denen wir es hier eigentlich zu tun haben) (Summenregeln) leicht überlegt. Eine Auswahlregel, die die Linien $\Delta l \neq \Delta j$ verbieten würde, wie sie vielfach angenommen wurde, scheint jedoch nicht zu existieren (siehe das Folgende).

Um alle Intensitätsverhältnisse zu beherrschen, müssen wir also nur diejenigen von Übergängen mit verschiedenen l und μ in verschiedene l' und μ' berechnen. Dies leisten uns im wesentlichen die Hönl-Londonschen* Formeln, die man mit Hilfe von (7) und einiger weiterer Formeln** leicht ableitet.

Hiermit haben wir den Fall b) erledigt und gehen zu a) über.

§ 8. Ist die Multiplettaufspaltung groß der Rotationsaufspaltung gegenüber, so müssen wir zuerst die magnetischen Momente der Elektronen berücksichtigen und erst dann die Rotationsfreiheitsgrade der Kerne.

Wir gehen also von (5) bzw. (5a) aus und führen die Spinkoordinaten s_1, \dots, s_n ein. Aus einem Term mit der Partition z entstehen $n - 2z + 1 = 2r + 1$ neue antisymmetrische Terme*** mit den Drehimpulsen um die Kernverbindungsline $\iota = \pm(\lambda - r), \pm(\lambda - r + 1), \dots, \pm(\lambda + r)$. Den Spinimpuls um die Kernverbindungsline bezeichnen wir mit η , er kann also die Werte $-r, -r + 1, \dots, r$ annehmen, der gesamte Drehimpuls ist $\iota = \pm(\eta + \lambda)$. Wir haben für die Eigenfunktion****

$$\Phi_{\pm, \lambda, \eta}(\gamma, g, s_1, \dots, s_n) = \sum_{\epsilon} C_{\pm \eta, \epsilon; s_1, \dots, s_n}^z e^{\mp i \lambda \gamma} \varphi_{\pm, \lambda}^{\epsilon}(g). \quad (9)$$

Die Größe η durchläuft dabei alle Zahlen von $-r$ bis $+r$. Zu einem Elektronenterm gehören die in (9) mit \pm unterschiedenen beiden Eigenfunktionen, Eigenfunktionen mit verschiedenen η gehören zu verschiedenen Elektronentermen. Wenn wir jetzt wieder die Rotation des Moleküls berücksichtigen, müssen wir zwei neue Koordinaten α und β einführen, die Azimut und Polabstand der Kerne bestimmen. Die Symmetriegruppe des Eigenwertproblems erhöht sich indessen zu einer dreidimensionalen Drehspiegelungsgruppe, was wiederum genügen wird, um die Abhängigkeit von α und β zu bestimmen. Es gilt nämlich, wenn j die innere und m die magnetische Quantenzahl ist und \mathfrak{R} die Drehung mit den drei Eulerschen Winkeln α, β, γ :

$$\left. \begin{aligned} & \mathfrak{O}_{\mathfrak{R}} \Psi_r^{j \eta \lambda \pm}(\alpha, \beta, \gamma, g; s_1, \dots, s_n) \\ &= \sum_m D_{m r}^j(\alpha, \beta, \gamma) \Psi_m^{j \eta \lambda \pm}(\alpha, \beta, \gamma, g; s_1, \dots, s_n) \\ &= \sum_{t_1, \dots, t_n} a_{s_1, \dots, s_n; t_1, \dots, t_n}(\alpha, \beta, \gamma) \Psi_r^{j \eta \lambda \pm}(0, 0, 0; g; t_1, \dots, t_n), \end{aligned} \right\} (10)$$

* ZS. f. Phys. **33**, 803, 1925.

** Ebenda **45**, 601, 1927.

*** Die Bezeichnungen sind wie in II und III.

**** Siehe III.

woraus

$$\Psi_m^{j\eta\lambda\pm}(\alpha, \beta, \gamma, g; s_1, \dots, s_n) = \sum_{\nu, t_1, \dots, t_n} \tilde{D}_{m\nu}^j(\alpha, \beta, \gamma) \cdot a_{s_1, \dots, s_n; t_1, \dots, t_n}(\alpha, \beta, \gamma) \Psi_\nu^{j\eta\lambda\pm}(0, 0, 0, g; t_1, \dots, t_n) \quad (10a)$$

folgt. Setzen wir hierin $\alpha = \beta = 0$, so muß die Abhängigkeit von $\gamma, g, s_1, \dots, s_n$ durch (9) gegeben sein. Wir erhalten also *

$$\begin{aligned} & \Psi_m^{j\eta\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g; s_1, \dots, s_n) \\ &= \sum_{\varepsilon, t_1, \dots, t_n} \tilde{D}_{m, \lambda+\eta}^j(\alpha, \beta, \gamma) a_{s_1, \dots, s_n; t_1, \dots, t_n}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot C_{\eta, \varepsilon; t_1, \dots, t_n}^z \varphi_{+, \lambda}^\varepsilon(g) \\ &+ c \tilde{D}_{m, -\lambda-\eta}^j(\alpha, \beta, \gamma) a_{s_1, \dots, s_n; t_1, \dots, t_n}(\alpha, \beta, \gamma) C_{-\eta, \varepsilon; t_1, \dots, t_n}^z \varphi_{-, \lambda}^\varepsilon(g), \quad (10b) \end{aligned}$$

was mit Hilfe der Formel (5) von III

$$\begin{aligned} & \Psi_m^{j\eta\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g; s_1, \dots, s_n) \\ &= \sum_{\varepsilon\mu} \left\{ \tilde{D}_{m, \lambda+\eta}^j(\alpha, \beta, \gamma) D_{\mu, \eta}^{1/2 n-z}(\alpha, \beta, \gamma) C_{\mu, \varepsilon; s_1, \dots, s_n}^z \varphi_{+, \lambda}^\varepsilon(g) \right. \\ & \left. + c \tilde{D}_{m, -\lambda-\eta}^j(\alpha, \beta, \gamma) D_{\mu, -\eta}^{1/2 n-z}(\alpha, \beta, \gamma) C_{\mu, \varepsilon; s_1, \dots, s_n}^z \varphi_{-, \lambda}^\varepsilon(g) \right\} \quad (10c) \end{aligned}$$

ergibt. Hierin müssen wir noch c bestimmen, was ebenso wie in § 5 mit Hilfe der Spiegelungssymmetrie unseres Problems geschieht. Wenn wir nämlich in Ψ die Koordinaten X, Y, Z, x_1, \dots, z_n durch $-X, -Y, -Z, -x_1, \dots, -z_n$ ersetzen, müssen wir, je nachdem der Term positiv oder negativ ist, $+\Psi$ oder $-\Psi$ erhalten. Anstatt das Vorzeichen der Koordinaten zu ändern, können wir auch $\varphi_{+, \lambda}^\varepsilon$ und $\varphi_{-, \lambda}^\varepsilon$ durch $\varphi_{-, \lambda}^\varepsilon$ und $\varphi_{+, \lambda}^\varepsilon$, außerdem α, β, γ durch $\pi + \alpha, \pi - \beta, \pi - \gamma$ ersetzen. Wir erhalten (abgesehen vom Normierungsfaktor)**

$$\begin{aligned} & \Psi_m^{j\eta\lambda\pm}(\alpha, \beta, \gamma, g; s_1, \dots, s_n) \\ &= \sum_{\varepsilon\mu} \left\{ \tilde{D}_{m, \lambda+\eta}^j D_{\mu, \eta}^r C_{\mu, \varepsilon; s_1, \dots, s_n}^z \varphi_{+, \lambda}^\varepsilon(g) \right. \\ & \left. \pm (-1)^{j+r+\lambda} \tilde{D}_{m, -\lambda-\eta}^j D_{\mu, -\eta}^r C_{\mu, \varepsilon; s_1, \dots, s_n}^z \varphi_{-, \lambda}^\varepsilon(g) \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

Diese Formel gilt auch für $\nu = \eta + \lambda = 0$ oder $\eta = 0$. Für $\lambda = 0$ gilt sie hingegen nicht, was aber für uns nichts ausmacht, da wir es bei $\lambda = 0$ immer mit dem Falle b) zu tun haben.

§ 9. Bevor wir zur Aufbauregel übergehen, wollen wir die Auswahlregeln der Übergänge zwischen Termen vom Falle a) berechnen.

* $C_{\varepsilon, \eta}^z; t_1, \dots, t_n$ ist nur für $t_1 + \dots + t_n = \eta$ von 0 verschieden.

** $\frac{1}{2} n - z = r$.

Wir haben das Integral

$$\int \Psi_m^{j\eta\lambda} + \tilde{\Psi}_m^{j'\eta'\lambda'} - X^3 \quad (12)$$

auszuwerten, wenn wir mit X^3 das Moment

$$(X^3 = z_1 + \dots + z_n + Z \cdot \text{Kernladungszahl})$$

bezeichnen. Für X^3 können wir auch $\sum_v D_{0,v}^1(\alpha, \beta, \gamma) X_g^v$ setzen, wenn wir

unter X_g^v die Momente im Koordinatensystem verstehen, der auch zur Beschreibung von g dient. (Seine Z -Achse läuft durch den Kern, seine XZ -Ebene durch das erste Elektron, siehe § 5.) Setzen wir (11) in (12) ein, so lassen sich die auftretenden recht langen Ausdrücke auffallend leicht berechnen. Außer den bekannten Auswahlregeln ($\Delta j = \pm 1$ oder 0; $\Delta \lambda = \pm 1$ oder 0; usw.) erhalten wir noch die: $\Delta \eta = 0$, was dem Ausfallen sehr vieler Linien Rechnung trägt*.

Wir wollen noch die erhaltenen Resultate kurz zusammenfassen.

1. Ungleiche Kerne. Im Falle b), also bei leichten Elementen und allen Σ -Termen, wird ein Feinstrukturterm bestimmt durch den Elektronendrehimpuls λ , der die Werte 0, 0', 1, 2, 3, ... durch die Azimutalquantenzahl l , die nur ganzzahlige Werte 0, 1, 2, ... annehmen, durch den positiven bzw. negativen Charakter und durch die innere Quantenzahl j , die alle Werte $|l - r|, |l - r| + 1, \dots, l + r$ annehmen kann. Mit $2r + 1$ ist die Multiplizität des Terms** bezeichnet, so daß j bei Molekülen mit ungerader Elektronenzahl halbzahlig ist, bei gerader Elektronenzahl ganzzahlig ist. Die Auswahlregeln sind bei der Tabelle 1 für λ, l und Spiegelungscharakter beschrieben, für j gilt $\Delta j = \pm 1, 0$, wie immer. Auch die Intensitäten sind, wie im Falle normaler Serienspektren, die sie auch in Hinsicht der Multiplettstruktur sind.

Im Falle a), also bei Π -, Δ - usw. Termen schwerer Elemente, wird ein Term durch den Elektronendrehimpuls λ , der alle ganzzahligen Werte (bei Π -Termen 1, Δ -Termen 2 usw.) annehmen kann, durch das η , das von $-r$ bis $+r$ läuft, durch die innere (Rotations-) Quantenzahl j , die die Werte $|\lambda + \eta|, |\lambda + \eta| + 1, |\lambda + \eta| + 2, \dots$ annehmen kann, und durch den positiven bzw. negativen Charakter des Terms bestimmt. Die Auswahlregeln sind $\Delta \lambda = \pm 1, 0$, positive Terme kombinieren nur mit negativen und umgekehrt, $\Delta \eta = 0$ und $\Delta j = \pm 1$ oder 0.

Bei den Kombinationen vom Falle a) zum Falle b) ($\Sigma - \Pi$ -Übergänge bei höheren Elementen) gelten nur die Regeln $\Delta j = \pm 1, 0$;

* Diese Regel ist schon bekannt (siehe Zitate in § 1).

** Also im Singulettssystem $r = 0$, im Dublettssystem $r = 1/2$ usw.

$\Delta\lambda = \pm 1, 0$, und daß positive Terme nur mit negativen und umgekehrt kombinieren. In den Diagrammen findet man gewöhnlich noch einige Linien punktiert angegeben, diese sind jedoch keine verbotenen Übergänge, auch wenn man die Rotations- und Multipllettenergie als klein annimmt, sondern nur solche, deren Intensitäten sich bei der Berechnung als verhältnismäßig klein herausstellen.

2. Moleküle mit gleichen Atomen. Für Moleküle mit zwei gleichen Atomen gelten zunächst alle Regeln, die soeben angegeben worden sind, natürlich ebenfalls. Es kommen nur einige weitere Auswahlverbote hinzu, die darauf beruhen, daß Terme, die in den Kernen symmetrisch sind, nicht mit Termen, die in den Kernen antisymmetrisch sind, kombinieren. Hierdurch werden nicht etwa Intensitätsregeln verletzt, da diese nur das Intensitätsverhältnis solcher Linien bestimmen, die entweder alle ausfallen, oder alle vorkommen.

Wir müssen also nur noch bestimmen, welche Terme von den vorhin beschriebenen symmetrisch und welche antisymmetrisch in den Kernen sind.

Im Falle b) ist dies einfach dadurch geschehen, daß wir bemerken, daß das Hinzufügen der magnetischen Momente der Elektronen an der Symmetrie bzw. Antisymmetrie des Terms in bezug auf die Kerne nichts ändert. Im Triplettssystem entstehen z. B. aus einem \times -Term mit $l > 0$ drei Terme mit $j = l - 1, l, l + 1$, aber alle sind ebenfalls \times -Terme. Etwas genauer müssen wir uns den Fall a) überlegen. Die Frage ist hier, ob $\Psi_m^{j\eta\lambda\pm}$ eine symmetrische oder antisymmetrische Funktion der Kerne ist, d. h. ob sie das Vorzeichen bei dem Ersetzen von X, Y, Z durch $-X, -Y, -Z$ beibehält oder verändert. Wie spiegeln zunächst wieder die Elektronen in der Symmetrieebene der Kerne, was einen Faktor $+l$ oder $-l$ gibt, je nachdem λ aus (2 a) (λ_+) oder (2 a') (λ_-) stammt. Dann ersetzen wir γ durch $\pi + \gamma$, was den Faktor $(-1)^\lambda$ ergibt. Jetzt haben wir x_1, \dots, z_n durch $-x_1, \dots, -z_n$ ersetzt, während XYZ unverändert geblieben. Wir ersetzen noch alle Koordinaten durch ihre negativen Werte, d. h. spiegeln das System im Ursprungspunkt, was den Faktor ± 1 ergibt.

In den Fig. 2 und 3 sind wiederum einige Diagramme für den Fall b) bzw. a) gegeben.

§ 10. Das Aufbauprinzip. Wenn man die Elektronen unter dem Einfluß von zwei sehr weit voneinander festgehaltenen Kernen betrachtet, so ist es leicht, die Eigenfunktionen und Eigenwerte dieser Zustände anzugeben. Die Eigenfunktionen sind einfach Produkte der Eigen-

funktionen von zwei Atomzuständen, der zugehörige Eigenwert ist die Summe der betreffenden Eigenwerte der Atome. Man wird also* die Eigenfunktionen und Eigenwerte in dem Falle, daß die Kerne nicht mehr sehr weit von einander sind, so zu berechnen versuchen, daß man die weit getrennten Kerne einander nähert. Wenn sie schließlich in einem Punkte zusammengetroffen sind, kennt man die Eigenwerte wieder (aus spektroskopischen Daten), da wir es dann mit einem Atom zu tun haben.

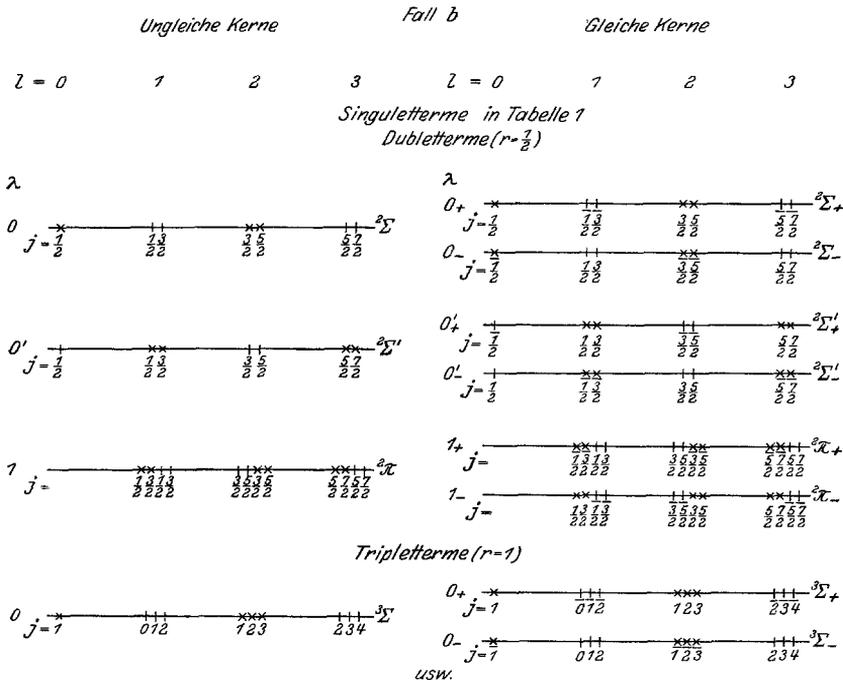


Fig. 2.

Der Vorschlag, die Elektronenterme der Moleküle auf diese Weise abzuschätzen, stammt von F. Hund*. W. Heitler und F. London** machen dagegen geltend, daß nicht alle auf diese Weise berechneten Energiewerte stationären Zuständen des Moleküls entsprechen werden, viele vielmehr im kontinuierlichen Spektrum liegen werden.

* F. Hund, l. c.

** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927. Auch aus den Überlegungen von M. Born und J. R. Oppenheimer (l. c.) scheint dies hervorzugehen. Vgl. auch F. Hund, l. c. S. 761.

Diesem Umstand wollen wir Rechnung tragen, indem wir folgendermaßen verfahren. Wir denken uns zunächst die weit getrennten Atome einander genähert und berechnen, was für Elektronenterme des Moleküls aus zwei bestimmten Atomtermen entstehen. Diese Terme nennen wir

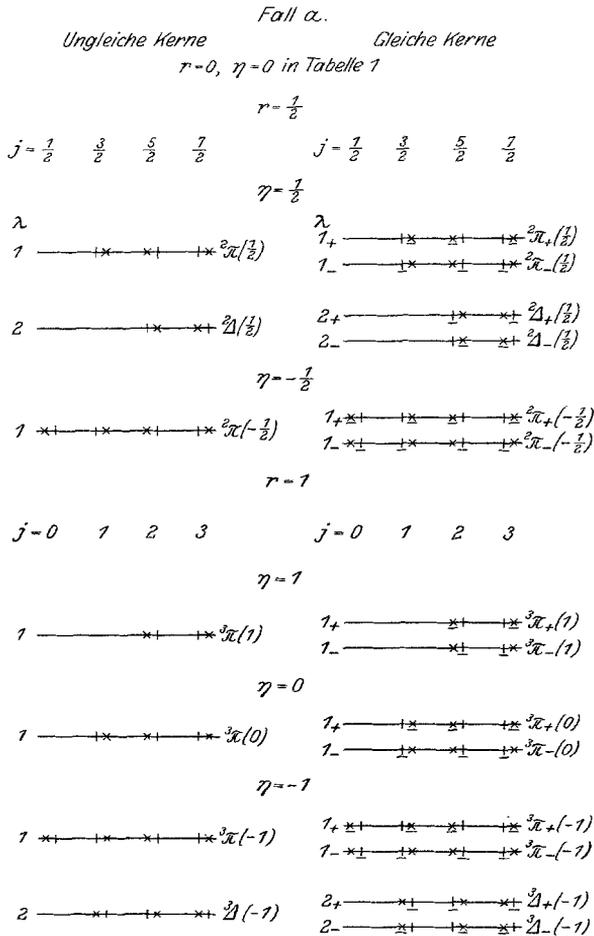


Fig. 3.

die „gruppentheoretisch möglichen Terme“, da man bei ihrer Bestimmung nur von gruppentheoretischen Überlegungen ausgeht und auf energetische Fragen keinerlei Rücksicht nimmt. Zweifellos scheint, daß alle Terme, deren Energie bei großen Schwingungsquantenzahlen zu dem betreffenden Energiewerte der getrennten Atome konvergiert, auf diese Weise erfaßt

werden, wir werden sogar im allgemeinen viel mehr gruppentheoretisch mögliche Terme haben, als wirkliche existieren.

Nur zur weiteren Abschätzung der Molekelterme werden wir die Terme des Atoms, das durch Vereinigen der beiden Kerne entsteht, benutzen. Dabei muß man bei der Zuordnung streng auf die Aufrechterhaltung sämtlicher Symmetrieeigenschaften achten*. Solche „gruppentheoretisch möglichen Terme“, denen auf diese Weise kein tiefliegender Atomterm des Atoms mit vereinigten Kernen zugeordnet werden kann, muß auch selber hoch — wahrscheinlich im kontinuierlichen Spektrum — liegen. Er existiert vom spektroskopischen Standpunkte aus nicht. Die Bestimmung derjenigen möglichen Terme, die zu diskreten stationären Zuständen des Moleküls führen, ist eine recht schwierige Aufgabe, die man wahrscheinlich nur — wie bei Atomen — an Hand von erfahrungsmäßig bewährten Modellen lösen können wird.

Für ungleiche Atome in *S*-Zuständen hat F. London** die „gruppentheoretisch möglichen Terme“ bereits bestimmt. Er geht von Gleichung (14) für die Eigenfunktionen aus, die eine Darstellung der symmetrischen Gruppe von $m + m' = n$ Elementen vermitteln. Er reduziert diese Darstellung aus und bestimmt die irreduziblen Bestandteile nach einer sehr schönen Methode, womit seine Aufgabe gelöst ist. Da die Ausdehnung seiner Resultate auf *P*-, *D*- usw. Terme keinerlei Schwierigkeiten bietet, hat er die möglichen Terme bei ungleichen Atomen eigentlich bestimmt.

Etwas anders steht es bei gleichen Atomen, namentlich in dem — praktisch sehr wichtigen — Falle, wenn sie im selben Zustand sind. Hier müßte man eine wesentlich kompliziertere gruppentheoretische Aufgabe lösen***, die wir, obgleich sie durchaus lösbar ist, umgehen wollten. Deshalb haben wir eine von der seinigen wesentlich abweichende Darstellung gegeben, die auch im Falle von ungleichen Atomen etwas ein-

* Bei F. Hund ist dies nicht der Fall. Wir glauben, daß zum Teil dies die schlechte Übereinstimmung seiner Resultate mit der Erfahrung verursacht.

** ZS. f. Phys. 50, 24, 1928. Bei der Abfassung dieser Note kannten wir bereits seine Ergebnisse und möchten ihm hierfür auch an dieser Stelle bestens danken. Vgl. auch W. Heitler, ZS. f. Phys. 47, 835, 1928.

*** Das Bestimmen der irreduziblen Darstellungen derjenigen Gruppe, die folgende Permutationen von $2m$ Elementen enthält: 1. Diejenigen, die die ersten n Elemente unter sich und die letzten n Elemente unter sich permutieren. 2. Diejenigen, die die ersten n Elemente an die letzten n Stellen, die letzten n Elemente an die ersten n Stellen bringt. Dann müßte man wieder bestimmen, welche irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe in einer ins Auge gefaßten Darstellung der ganzen Permutationsgruppe enthalten sind.

facher zu den mit den seinigen äquivalenten Resultaten führt, während sie bei gleichen Atomen eine vollständige Bestimmung aller Symmetrieeigenschaften gestattet.

Auch die zweite Frage bezüglich der wirklichen Existenz der „möglichen“ Terme wird von London untersucht. Er stellt gewisse Formeln auf, die indessen notwendigerweise gewisse Integrale enthalten, über die wir nichts wissen. Unsere Methode hat den Vorteil, daß sie mit viel einfacheren Hilfsmitteln als die strengeren Rechnungen von London auskommt.

§ 11. Bestimmung der gruppentheoretisch möglichen Terme. Um die λ und Partitio (z) des ganzen Moleküls zu bestimmen, gehen wir zuerst von unendlich weit getrennten Atomen aus, in denen die Spin der Elektronen schon berücksichtigt sind. Durch Zusammenführen erhalten wir die vorkommenden $\iota = \lambda + \eta$ und, sofern es notwendig ist, den Spiegelungscharakter (§ 11). Wenn wir andererseits die Atome, ohne die Spin einzuführen, zusammenbringen, erhalten wir ohne Weiteres die Zahlenwerte der vorkommenden λ . Wenn auch die Partitiones dieser Terme bekannt wären, könnten wir aus den λ und z die ι berechnen (§ 7). Umgekehrt können wir, da wir die ι schon (aus der ersten Überlegung) kennen werden, aus ihnen die Partitiones z berechnen (§ 12).

A. Betrachten wir zwei unendlich weit getrennte verschiedene Atome

Der eine Kern liege im Punkte $0, 0, Z$, der andere in $0, 0, Z'$, wobei $Z' = -\frac{M_2}{M_1}Z$ ist. Die beiden Atome sind, jedes für sich, in stationären Zuständen, das erste hat m Elektronen, die innere Quantenzahl j und die Eigenfunktionen

$$\psi_{\mu}(x_1, y_1, z_1, \dots, x_m, y_m, z_m; s_1, \dots, s_m) \quad (13)$$

(μ von $-j$ bis j),

das zweite m' Elektronen, die inneren Quantenzahlen j' und die Eigenfunktionen

$$\psi'_{\mu'}(x_{m+1}, y_{m+1}, z_{m+1}, \dots, x_{m+m'}, y_{m+m'}, z_{m+m'}; s_{m+1}, \dots, s_{m+m'}) \quad (13a)$$

(μ' von $-j'$ bis j').

Die Hyperfunktionen ψ_{μ} und $\psi'_{\mu'}$ sind antisymmetrisch. Die Eigenfunktionen des ganzen Zustandes sind die Hyperfunktionen

$$\begin{aligned} & \Psi_{\mu\mu'\alpha_1, \dots, \alpha_m}(r_1, \dots, r_{m+m'}, s_1, \dots, s_{m+m'}) \\ & = \psi_{\mu}(r_{\alpha_1} - Z, \dots, r_{\alpha_m} - Z; s_{\alpha_1}, \dots, s_{\alpha_m}) \\ & \cdot \psi'_{\mu'}(r_{\alpha_{m+1}} - Z', \dots, r_{\alpha_{m+m'}} - Z'; s_{\alpha_{m+1}}, \dots, s_{\alpha_{m+m'}}), \end{aligned} \quad (14a)$$

worin \mathbf{Z} und \mathbf{Z}' als Vektoren mit den Komponenten $0, 0, \mathbf{Z}$ bzw. $0, 0, \mathbf{Z}$ aufzufassen sind. In (14a) haben wir $(2j+1)(2j'+1) \binom{m+m'}{m}$ linear unabhängige Eigenfunktionen, da es wegen der Antisymmetrie der ψ_μ und $\psi_{\mu'}$ weder auf die Reihenfolge der $\alpha_1, \dots, \alpha_m$ noch der $\alpha_{m+1}, \dots, \alpha_{m+m'}$ in der Permutation $\alpha_1, \dots, \alpha_m, \alpha_{m+1}, \dots, \alpha_{m+m'}$ ankommt. Bei einem bestimmten μ und μ' haben wir noch $\binom{m+m'}{m}$ Eigenfunktionen, von denen man aber nur eine antisymmetrische Linearkombination bilden kann*, nämlich

$$\begin{aligned} \Psi_{\mu\mu'} &= \sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon_{\mathfrak{R}} \psi_\mu(r_{\alpha_1} - \mathbf{Z}, \dots, r_{\alpha_m} - \mathbf{Z}; s_{\alpha_1}, \dots, s_{\alpha_m}) \\ &\cdot \psi_{\mu'}(r_{\alpha_{m+1}} - \mathbf{Z}', \dots, r_{\alpha_{m+m'}} - \mathbf{Z}', s_{\alpha_{m+1}}, \dots, s_{\alpha_{m+m'}}), \end{aligned} \quad (15a)$$

worin \mathfrak{R} die Permutation $\alpha_1, \dots, \alpha_m, \alpha_{m+1}, \dots, \alpha_{m+m'}$ der Zahlen $1, 2, \dots, m, m+1, \dots, m+m'$ und $\varepsilon_{\mathfrak{R}} = 1$ oder -1 , je nachdem diese gerade oder ungerade ist.

Aus (15a) ersehen wir, daß wir zu jedem Paare μ, μ' eine Eigenfunktion erhalten, die sich bei der Drehung um die Z -Achse mit dem Winkel γ mit $e^{i(\mu+\mu')\gamma}$ multipliziert, den Drehimpuls $\mu + \mu'$ in dieser Richtung hat.

B. Bei zwei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen haben wir außer (14a) noch die Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} \Psi'_{\mu\mu'} &= \psi'_{\mu\alpha_1, \dots, \alpha_m}(r_1, \dots, r_{2m}; s_1, \dots, s_{2m}) \\ &= \psi'_\mu(r_{\alpha_1} - \mathbf{Z}, \dots, r_{\alpha_m} - \mathbf{Z}; s_{\alpha_1}, \dots, s_{\alpha_m}) \\ &\cdot \psi_{\mu'}(r_{\alpha_{m+1}} - \mathbf{Z}', \dots, r_{\alpha_{2m}} - \mathbf{Z}'; s_{\alpha_{m+1}}, \dots, s_{\alpha_{2m}}), \end{aligned} \quad (14b)$$

es ist diesmal $\mathbf{Z}' = -\mathbf{Z}$ und $m = m'$. Wir haben zu jedem Paare μ, μ' zwei antisymmetrische Hyperfunktionen, nämlich außer (15a) noch

$$\begin{aligned} \Psi'_{\mu\mu'} &= \sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon_{\mathfrak{R}} \psi'_\mu(r_{\alpha_1} - \mathbf{Z}, \dots, r_{\alpha_m} - \mathbf{Z}; s_{\alpha_1}, \dots, s_{\alpha_m}) \\ &\cdot \psi_{\mu'}(r_{\alpha_{m+1}} + \mathbf{Z}, \dots, r_{\alpha_{2m}} + \mathbf{Z}; s_{\alpha_{m+1}}, \dots, s_{\alpha_{2m}}). \end{aligned} \quad (15b)$$

* Man kann ja auch in dem Falle, daß alle $(m+m')!$ voneinander linear unabhängig sind, nur eine bilden.

Wir wollen ihren Spiegelungscharakter bei der Spiegelung im Ursprungspunkt bestimmen*. Je nachdem der erste bzw. der zweite betrachtete Term des Atoms positiv oder negativ war, sei w_1 bzw. w_2 gleich $+1$ oder -1 . Wenn man in (15 a) $-r_i$ für r_i einsetzt, erhält man

$$\begin{aligned}
 & \Psi_{\mu\mu'}(-r_1, \dots, -r_m, -r_{m+1}, \dots, -r_{2m}; s_1, \dots, s_{2m}) \\
 = & \sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon_{\mathfrak{R}} \psi_{\mu}(-r_{\alpha_1} - Z, \dots; s_{\alpha_1}, \dots) \psi'_{\mu'}(-r_{\alpha_{m+1}} + Z, \dots; s_{\alpha_{m+1}}, \dots) \\
 = & \sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon_{\mathfrak{R}} w_1 w_2 \psi_{\mu}(r_{\alpha_1} + Z, \dots; s_{\alpha_1}, \dots) \psi'_{\mu'}(r_{\alpha_{m+1}} - Z, \dots; s_{\alpha_{m+1}}, \dots) \\
 = & w_1 w_2 \Psi'_{\mu'\mu}(r_{\alpha_{m+1}}, \dots, r_{\alpha_{2m}}, r_{\alpha_1}, \dots, r_{\alpha_m}; \\
 & \qquad \qquad \qquad s_{\alpha_{m+1}}, \dots, s_{\alpha_{2m}}, s_{\alpha_1}, \dots, s_{\alpha_m}) \\
 = & (-1)^m w_1 w_2 \Psi'_{\mu'\mu}(r_{\alpha_1}, \dots, r_{\alpha_m}, r_{\alpha_{m+1}}, \dots, r_{\alpha_{2m}}; s_{\alpha_1}, \dots, s_{\alpha_{2m}}), \quad (16)
 \end{aligned}$$

das letzte wegen der Antisymmetrie von $\Psi'_{\mu'\mu}$. Es ist also

$$\Psi_{\mu\mu'} + (-1)^m w_1 w_2 \Psi'_{\mu'\mu} \quad (16a)$$

eine positive und

$$\Psi_{\mu\mu'} - (-1)^m w_1 w_2 \Psi'_{\mu'\mu} \quad (16b)$$

eine negative Eigenfunktion ist. Bei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen erhalten wir also zu jedem Paare μ, μ' eine „positive“ und eine „negative“ Eigenfunktion mit dem Drehimpuls $\mu + \mu'$.

C. Sind schließlich die Atome in gleichen Zuständen, so ist $\Psi'_{\mu\mu'} = \Psi_{\mu\mu'}$, und wir erhalten, wenn $\mu \neq \mu'$ ist, zu jedem Paare μ, μ' , diesmal ohne Rücksicht auf die Reihenfolge, eine „positive“ und eine „negative“ Eigenfunktion. Wenn $\mu = \mu'$ ist, so verschwindet entweder (16 a) oder (16 b) identisch, und wir erhalten eine positive oder eine negative Eigenfunktion, je nachdem ($w_1 = w_2$) die Anzahl der Elektronen in einem Atom m gerade oder ungerade ist.

Nach dieser Vorbereitung können wir zu unserem eigentlichen Problem zurückkehren.

§ 12. Wir haben zwei Atome mit m bzw. m' Elektronen, ihre azimutalen Quantenzahlen sind l und l' , die Spiegelungscharaktere w und w' und die Partitiones ε und ε' . Wir setzen r und r' für $\frac{1}{2}m - \varepsilon$ bzw. $\frac{1}{2}m' - \varepsilon'$ (die r bedeuten dann so etwas wie Rumpfpuls). Unsere Aufgabe besteht nun darin, daß wir die Terme des Moleküls bei festgehaltenen Kernen (Elektronenterme) kennenlernen wollen, die aus diesen Atomen durch adiabatisches Zusammenführen der Kerne entstehen, d. h. ihre Darstellungs-

* Nur dieser ist eindeutig, wenn man die Spin eingeführt hat (vgl. I und II).

Hiermit haben wir im Falle von ungleichen Atomen das Aufbau-
prinzip: aus zwei Atomtermen mit l, w, r und l', w', r' (es sei $l \geq l'$)
entstehen die λ

$$\left. \begin{array}{cccc} l + l', & l + l' - 1, & \dots & 1, 0 & 0' \\ & l + l' - 1, & \dots & 1, 0 & 0' \\ & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & l, & l - 1, & \dots & 1, 0 \text{ oder* } 0' \\ & & & l - 1, & \dots & 1, \\ & & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & & & & l - l', \dots & 1. \end{array} \right\} \quad (20)$$

Jedes hier aufgeschriebene λ gibt je einen Term mit allen in (19) ge-
gebenen R_1, R_2, \dots

B. Im Falle von zwei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen
haben wir außer den Eigenfunktionen

$$\Psi_{\nu\nu'\zeta\xi\alpha_1, \dots, \alpha_m} = \psi_{\nu\xi}(r_{\alpha_1} - Z, \dots) \psi_{\nu'\xi'}(r_{\alpha_{m+1}} + Z, \dots) \quad (17 a)$$

noch die

$$\Psi'_{\nu\nu'\zeta\xi\alpha_1, \dots, \alpha_m} = \psi'_{\nu'\xi'}(r_{\alpha_1} - Z, \dots) \psi_{\nu\xi}(r_{\alpha_{m+1}} + Z, \dots), \quad (17 b)$$

und wir erhalten sowohl aus (17 a) zu jedem Paare ν, ν' , wie aus (17 b)
zu jedem Paare ν', ν die folgenden R für das Molekül

$$R_1 = r + r', \quad R_2 = r + r' - 1, \dots \text{ bis } R = |r - r'|. \quad (19)$$

Das Molekül hat also alle in (20) aufgeschriebenen λ_+ und ebendiese λ_-
mit allen in (19) gegebenen R .

C. Gleiche Atome in gleichen Zuständen. Die Eigenfunktionen sind

$$\Psi_{\nu\nu'\zeta\xi\alpha_1, \dots, \alpha_m} = \psi_{\nu\xi}(r_{\alpha_1} - Z, \dots) \psi_{\nu'\xi'}(r_{\alpha_{m+1}} + Z, \dots). \quad (17 c)$$

Zuerst können wir genau wie im Falle A verfahren und erhalten die
 λ -Werte

$$\left. \begin{array}{cccc} l + l', & l + l' - 1, & \dots & 1, 0, & 0' \\ & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & l, & & 1, 0 \text{ oder* } 0' \\ & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & & |l - l'|, & \dots & 1, \end{array} \right\} \quad (20)$$

jedes mit allen R -Werten

$$r + r', \quad r + r' - 1, \dots, |r - r'| + 1, |r - r'|. \quad (19)$$

Ist $\nu \neq \nu'$, so haben wir für jedes Paar ν, ν' ohne Rücksicht auf die
Reihenfolge einen $(\nu + \nu')_+$ - und einen $(\nu + \nu')_-$ -Term mit allen R von (19).

* Je nachdem $(-1)^{l+l'} w w'$ gleich $+1$ oder -1 ist.

Ist aber $\nu = \nu'$, so haben wir nur einen Term und müssen seinen Spiegelungscharakter bestimmen.

Diese hängt nicht von ν ab, so daß wir $\nu = 0$ setzen können. Dann ist auch $\lambda = 0$, wir haben die $2r + 1$ -Werte R von (19), jedes einmal ($r = r'$)

$$2r, 2r - 1, \dots, 0. \tag{19'}$$

Um die Spiegelungscharaktere dieser $2r + 1$ Eigenfunktionen zu bestimmen, erinnern wir uns, daß wir in § 11, C die Spiegelungscharaktere der aus ihnen entstandenen Hyperfunktionen schon bestimmt haben. Wir können die dortigen Ergebnisse für $j = j' = r$ anwenden und erhalten folgende Tabelle:

ν	Spiegelungscharaktere der Terme.			
$2r$	$(-1)^m$			
$2r - 1$	$(-1)^m$	$-(-1)^m$		
$2r - 2$	$(-1)^m$	$-(-1)^m$	$(-1)^m$	
.				
0	$(-1)^m$	$-(-1)^m$	$(-1)^m$ 1
$R =$	$2r$	$2r - 1$	$2r - 2$ 0

Das Paar $\mu = \mu' = r$ ergibt nämlich einen Term mit dem Charakter $(-1)^m$, das Paar $\mu, \mu' = r, r - 1$ zwei Terme, einen mit positivem, einen mit negativem Charakter: das Paar $\mu, \mu' = r, r - 2$ ebenfalls, das Paar $\mu = \mu' = r - 1$ einen Term mit dem Charakter $(-1)^m$ usw. Die Terme, die in einer vertikalen Kolonne stehen, müssen wir zu je einem $\lambda = 0$ -Term zusammenfassen. Die erste Kolonne gibt einen Term mit $R = 2r$, die zweite einen mit $R = 2r - 1$ usw.

Gegenüber der Spiegelung im Ursprung sind die Eigenfunktionen positiv oder negativ, je nachdem R gerade oder ungerade ist.

Die Terme mit $\nu = \nu'$ von (19') sind also λ_+ - bzw. λ_- -Terme, je nachdem $R + \lambda = R + 2\nu$ gerade oder ungerade ist.

Bei gleichen Atomen in gleichen Zuständen lautet also die Aufbauregel, wenn die Azimutalquantenzahl der Atome l , ihr Multiplettsystem r ist: Man hat je ein λ von (20')

$$\left. \begin{array}{cccc} 2l, & 2l - 1, & \dots & 1, 0, 0' \\ & 2l - 1, & \dots & 1, 0, 0' \\ & \dots & \dots & \dots \\ & & l, l - 1, & 1, 0, \\ & & l - 1, & 1, \\ & & \dots & \dots \\ & & & 1, \end{array} \right\} \tag{20'}$$

charaktere w und w' . Bei ungleichen Atomen erhalten wir die λ von (20) für das Molekül, jedes mit jedem R -Wert, d. h. Multiplettsystem von (19). Bei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen haben wir doppelt soviel Terme, alle λ von (20) kommen sowohl als λ_+ wie auch als λ_- vor. Sind die Atome in gleichen Zuständen, so haben wir zu jeder Kombination eines λ aus (20') mit einem R aus (19') nur einen Term; welche λ_+ - und welche λ_- -Terme sind, ist aus (20'a) zu entnehmen. Dies sind die gruppentheoretisch möglichen Terme.

Wir müssen noch angeben, was für Molekülterme einem bestimmten Atomterm, der zu dem Atom mit den vereinigten Kernen gehört, zugeordnet werden müssen*. Ein Atomterm mit der Azimutalquantenzahl l gibt je einen Term mit $\lambda = l, l-1, \dots, 1, 0$. Und zwar ist der letzte Term ein 0-Term, wenn l gerade und der Atomterm positiv, oder wenn l ungerade und der Atomterm negativ ist, sonst haben wir einen 0'-Term. Erfolgt die Trennung in zwei gleiche Kerne, so haben wir $0_+, 1_-, 2_+, \dots$ usw. Terme, wenn der Atomterm positiv, dagegen $0_-, 1_+, 2_-, \dots$ Terme, wenn der Atomterm negativ war. Hiernach läßt sich nunmehr die im § 10 beschriebene Zuordnung der Terme der getrennten Atome zu den Termen des Moleküls und das Aufsuchen der Atomterme des Atoms mit vereinigten Kernen, die für den betreffenden Molekülterm in Frage kommen, eindeutig ausführen.

§ 15. Als Beispiel wollen wir das Spektrum von H_2 behandeln**. Als Zustände mit weit getrennten H-Atomen seien folgende betrachtet:

Atomzustände	Ionisierungsfrequenz	Gruppentheoretisch mögliche Terme
$1s^2S^+ - 1s^2S^+$	109 700 . cm ⁻¹	$^1\Sigma_+$ (1) $^3\Sigma_-$ (2)
$1s^2S^+ - 2s^2S^+$		$^1\Sigma_+$ (3) $^3\Sigma_-$ (4)
$1s^2S^+ - 2p^2P^-$	27 400	$^1\Sigma_-$ (5) $^3\Sigma_+$ (6)
		$^1\Sigma_+$ (7) $^3\Sigma_-$ (8)
		$^1\Sigma_-$ (9) $^3\Sigma_+$ (10)
		$^1\Pi_+$ (11) $^3\Pi_+$ (12)
		$^1\Pi_-$ (13) $^3\Pi_-$ (14)

Von den He-Termen müssen wir für (1) und (2) diejenigen in Betracht ziehen, deren Ionisierungsfrequenz kleiner ist als 109 700, für

* F. Hund, ZS. f. Phys. (im Erscheinen).

** Literatur siehe bei R. T. Birge, Proc. Nat. Acad. 14, 12, 1928. Die Deutung von T. Hori, ZS. f. Phys. 44, 834, 1927, stimmt im wesentlichen mit der unseren überein, nur Annahme einer Aufspaltung für den oberen Zustand der Lymanbanden (5) scheint uns nicht zuzutreffen.

die übrigen diejenigen, deren Ionisierungsfrequenz kleiner oder ungefähr 27 400 ist. Diese sind in folgender Tabelle aufgetragen:

He ₂ -Atomzustand	Ionisierungsfrequenz	Molekülterme
(1 s) ² 1S ⁺	198 400 . cm ⁻¹	1Σ ₊ (1)
(1 s) (2 s) 1S ⁺	32 000	1Σ ₊ (3)
(1 s) (2 s) 3S ⁺	38 500	3Σ ₊ (6)
(1 s) (2 p) 1P ⁻	27 200	1Σ ₋ (5) 1Π ₊ (11)
(1 s) (2 p) 3P ⁻	29 200	3Σ ₋ (2) 3Π ₊ (12)

Zunächst soll also, in Übereinstimmung mit der Heitler und Londonschen Theorie, nur der eine der beiden Molekülterme, die bei hohen Schwingungsquantenzahlen unangeregte Atome geben, zum diskreten Spektrum gehören (1), der zweite (2) dagegen nicht. Von den Zuständen, die bei hohen Schwingungsquantenzahlen ein unangeregtes Atom und ein angeregtes Atom mit der Gesamtquantenzahl 2 geben, sollen zwei, (5) und (11), mit dem Grundzustand kombinieren dürfen, alle anderen Kombinationen sind durch Auswahlverbote ausgeschlossen.

Die ersteren scheinen die Lyman-, die letzteren die Wernerbanden zu sein. Nach dieser Auffassung sind also die Lymanbanden $1\Sigma_- \leftrightarrow 1\Sigma_+$ Übergänge, und die Wernerbanden $1\Pi_+ \leftrightarrow 1\Sigma_+$ Übergänge.

Es liegt nicht in dem Rahmen dieser Arbeit, auf weitere Spektren näher einzugehen, wir wollten nur zeigen, wie man die hier erhaltenen Resultate zur Analyse verwenden kann. Wir möchten nur noch bemerken, daß wir diese Methode mit gutem Erfolg auf die Spektren von He₂ und Na₂ angewendet haben, während das Spektrum von O₂ — namentlich die A'-Teilbande der atmosphärischen Banden — Schwierigkeiten zu bereiten scheint.

§ 16. Vergleich der Mullikenschen Bezeichnungsweise mit der unseren.

Mulliken	Hier	Mulliken	Hier
j_k	l	σ	ϵ
j	j	S	Σ
σ_k	h	P	Π
σ_s	η	D	Δ

Anmerkung bei der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen Arbeit* behandelt R. de L. Kronig die Molekülspektren

* ZS. f. Phys. 50, 347, 1928.

noch einmal und kommt zu Resultaten, die mit unseren § 1 bis 6 äquivalent sind.

In einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit leitet F. Hund ein Aufbauprinzip ab. Seine Resultate stehen in keinem Widerspruch mit den unseren, es ist im Gegenteil zu hoffen, daß sich die beiden Methoden bei der Abschätzung von Molekeltermen ergänzen werden.

Bei Hund bewegen sich die Elektronen im ungestörten Falle nur unter der Wirkung der festgehaltenen Kerne, die Wechselwirkung der Elektronen ist entkoppelt.

Hierdurch hat F. Hund den Vorteil, daß er sich von der Kenntnis der Atomterme weitgehend unabhängig machen kann. Die von uns verwendete Methode hat dagegen den Vorteil, daß dem Auseinanderziehen der Kerne ein Vorgang entspricht, dessen Verlauf an der Bandenkonvergenz direkt abgelesen werden kann, so daß die Zuordnung der Molekülterme zu Termen der getrennten Atome durch die Spektren selbst eindeutig gegeben ist. Der Entkopplung der Wechselwirkung der Elektronen entspricht kein ähnlicher Prozeß und die Zuordnung der Terme zu den „ungestörten Termen“ kann daher vielfach willkürlich geschehen.

Göttingen, Juli 1928.
