

Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen.

Von E. Wigner in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1927.)

Es wird versucht, aus der Form der Schrödingerschen Differentialgleichung einige strukturelle Eigenschaften der Spektren abzuleiten. Es wird die Aufspaltung im elektrischen und magnetischen Feld, das Aufbauprinzip der Serienspektren und einiges Verwandte behandelt. Es ergibt sich — soweit das rotierende Elektron nicht in Betracht zu ziehen ist — Übereinstimmung mit der Erfahrung.

1. Die einfache Gestalt der Schrödingerschen Differentialgleichung gestattet die Anwendung einiger Methoden der Gruppen, genauer gesagt, der Darstellungstheorie. Diese Methoden haben den Vorteil, daß man mit ihrer Hilfe beinahe ganz ohne Rechnung Resultate erhalten kann, die nicht nur für das Einkörperproblem (Wasserstoffatom), sondern auch für beliebig komplizierte Systeme exakt gültig sind. Der Nachteil der Methode ist, daß sie keine Näherungsformeln abzuleiten gestattet. Es ist auf diese Weise möglich, einen großen Teil unserer qualitativen spektroskopischen Erfahrung zu erklären. Die Methode ist dabei so allgemein, daß sie vielfach gar nicht an die spezielle Gestalt der Differentialgleichung gebunden ist. So z. B. kann die Frage nach der Anzahl der Aufspaltungskomponenten im Magnetfeld behandelt werden, ohne daß man mehr voraussetzen müßte, als daß die Terme Eigenwerte einer linearen homogenen Differentialgleichung sind, in die physikalisch gleichwertige Dinge (z. B. Richtungen im Raume, solange keine äußeren Felder da sind) in gleicher Weise eingehen. Die relativen Intensitäten der Komponenten können noch bei schwachen Feldern berechnet werden, ohne daß man eine Annahme über die Differentialgleichung mit Feld machen müßte.

Viele hier abgeleitete Beziehungen sind schon bekannt. Andererseits kenne ich außer der Londonschen Ableitung¹⁾ des Kuhn-Reiche-Thomasschen Summensatzes keine streng gültige Beziehung, die hier nicht vorkäme, es sei denn, daß sie sich auf das Wasserstoffatom bezieht.

Um das Resultat vorwegzunehmen, sei schon hier gesagt, daß in allen Fällen Übereinstimmung mit den spektroskopischen Erfahrungen besteht [wie sie zuletzt von F. Hund²⁾ so schön zusammengefaßt worden

¹⁾ ZS. f. Phys. **39**, 322, 1926.

²⁾ F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin 1927. Dortselbst auch weitere Literatur.

sind], soweit hierbei das „rotierende Elektron“ keine Rolle spielt. Wenn man also aus dem Hundschen Buche alle Kapitel über das rotierende Elektron streichen könnte, so würde das übrighbleibende Material sich unseren Ergebnissen fügen.

In der vorliegenden Arbeit ist das rotierende Elektron zumeist nicht mit berücksichtigt und die Resultate sind dementsprechend vielfach nur für Singulettssysteme gültig.

Es wird allerdings bei vielen Ableitungen gar nicht angenommen, daß die Differentialgleichung nur die Lagenkoordinaten der Elektronen enthält; sie könnte noch beliebig viele, sich auf die Rotation der Elektronen beziehende Koordinaten enthalten. Da bei Nichtsingulettssystemen auch in diesen Fällen keine Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt werden konnte, so würde ich glauben, daß man ohne einen neuen Gedanken, lediglich durch Einführung neuer Koordinaten zur Beschreibung der Elektronenmagnete, nicht auskommen kann.

Im folgenden allgemeinen Teil werden die mathematischen Hilfsmittel bereitgestellt, die dann im speziellen Teile verwertet werden.

Allgemeiner Teil.

2. Im folgenden ist die Determinante aller Matrizen ungleich Null, alle Integrationen, wo nichts anderes angegeben ist, sind über den gesamten Bereich der Variablen zu erstrecken, $\delta_{jk} = 0, 1$, je nachdem $j \neq k$ oder $j = k$.

Ist $\psi(x_1, x_2, \dots x_n)$ eine Funktion, R eine lineare Substitution in n Variablen

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= \alpha_{11} x_1 + \alpha_{12} x_2 + \dots \alpha_{1n} x_n, \\ x'_2 &= \alpha_{21} x_1 + \alpha_{22} x_2 + \dots \alpha_{2n} x_n, \\ &\dots \dots \dots \\ x'_n &= \alpha_{n1} x_1 + \alpha_{n2} x_2 + \dots \alpha_{nn} x_n, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

so verstehe ich unter der Funktion $\psi(R(x_1, x_2 \dots x_n))$ die Funktion, für die identisch in den $x_1, x_2 \dots x_n$ gilt

$$\psi(R(x_1, x_2 \dots x_n)) \equiv \psi(x'_1, x'_2 \dots x'_n), \quad (2)$$

wobei für $x'_1, x'_2 \dots x'_n$ die Werte aus (1) eingesetzt gedacht werden müssen. Wir werden für $\psi(R(x_1, x_2 \dots x_n))$ auch kurz $\psi(R)$ schreiben. Da E immer die Einheitssubstitution ist ($\alpha_{ik} = \delta_{ik}$), ist $\psi(E) = \psi$.

Es sei nun eine lineare homogene Differentialgleichung, ein Eigenwertproblem gegeben: $H(\psi, \epsilon) = 0$. Hat die Differentialgleichung, bzw.

Führen wir in diese Gleichung durch die Substitution R_j neue Variable ein, so erhalten wir

$$\psi_\lambda(R_i R_j) = \sum_{z=1}^l a_{\lambda z}^{R_i} \psi_z(R_j) = \sum_{z=1}^l \sum_{\mu=1}^l a_{\lambda z}^{R_i} a_{z\mu}^{R_j} \psi_\mu(E).$$

Andererseits ist

$$\psi_\lambda(R_i R_j) = \sum_{\mu=1}^l a_{\lambda\mu}^{R_i R_j} \psi_\mu(E).$$

Wegen der linearen Unabhängigkeit der ψ_μ folgt hieraus

$$a_{\lambda\mu}^{R_i R_j} = \sum_{z=1}^l a_{\lambda z}^{R_i} a_{z\mu}^{R_j}. \quad (4)$$

Mit anderen Worten: die Matrizen (a_{ik}^E) , $(a_{ik}^{R_2})$, $(a_{ik}^{R_3}) \dots$ usw. bilden eine zur Substitutionsgruppe E , R_2 , $R_3 \dots$ der Differentialgleichung isomorphe Substitutionsgruppe, oder wie man das in der Gruppentheorie sagt, sie bilden eine Darstellung dieser Gruppe ¹⁾.

Diese Darstellung nennen wir dann zur Kürze die Darstellung des betreffenden Terms ε .

Durch eine andere Wahl der linear unabhängigen $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_l$, wenn wir z. B.

$$\begin{aligned} \psi'_1 &= \alpha_{11} \psi_1 + \alpha_{12} \psi_2 + \dots \alpha_{1l} \psi_l \\ &\vdots \\ \psi'_l &= \alpha_{l1} \psi_1 + \alpha_{l2} \psi_2 + \dots \alpha_{ll} \psi_l \end{aligned}$$

gewählt hätten, erfährt die Darstellung nur eine „Ähnlichkeitstransformation“, indem aus den Matrizen (a_{ik}^E) , $(a_{ik}^{R_2})$, $(a_{ik}^{R_3})$ usw. die Matrizen $(\alpha_{ik}) (a_{ik}^E) (\alpha_{ik})^{-1}$, $(\alpha_{ik}) (a_{ik}^{R_2}) (\alpha_{ik})^{-1}$, $(\alpha_{ik}) (a_{ik}^{R_3}) (\alpha_{ik})^{-1}$ usw. entstehen. Solche Darstellungen, die sich nur durch eine Ähnlichkeitstransformation unterscheiden, wollen wir als nicht verschieden voneinander ansehen. In diesem Sinne hat also jeder Term eine Darstellung.

Umgekehrt entspricht natürlich einer Ähnlichkeitstransformation der Darstellung lediglich eine andere Wahl der linear unabhängigen $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_l$.

¹⁾ Siehe z. B. A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. Berlin, 1923. Eine sehr schöne und leicht verständliche Darstellung findet man bei J. Schur, Neue Begründung der Theorie der Gruppencharaktere. Berl. Ber. 1905, S. 406 in den ersten 6 bis 8 Seiten. Die hier gebrauchten Sätze sind entweder hier abgeleitet oder wenigstens [(6), I, II und Punkt 11], ausführlich besprochen.

4. Nehmen wir insbesondere die $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_l$ orthogonal normiert, bzw. im komplexen Falle hermetisiert an, so daß $\int \psi_i \widetilde{\psi_j} = \delta_{ij}$, so folgt

$$\int \psi_\kappa(R_i) \overline{\psi_\lambda(R_i)} = \sum_{\mu \nu} \int a_{\kappa\mu}^{R_i} \psi_\mu(E) \widetilde{a_{\lambda\nu}^{R_i} \psi_\nu(E)} = \sum_{\mu \nu} a_{\kappa\mu}^{R_i} \widetilde{a_{\lambda\nu}^{R_i}} \delta_{\mu\nu}$$

Führen wir nun auf der linken Seite die Transformation R_i^{-1} der Integrationsvariablen aus, so können wir dafür einfach $\int \psi_\kappa(E) \overline{\psi_\lambda(E)} = \delta_{\kappa\lambda}$ schreiben, und wir sehen unmittelbar, daß

$$\sum_{\mu} a_{\kappa\mu}^{R_i} \widetilde{a_{\lambda\mu}^{R_i}} = \delta_{\kappa\lambda}, \quad (5)$$

d. h. die Darstellung hat eine orthogonale, bzw. hermitesche Form. Es folgt hieraus bekanntlich, da $(a_{jk}^{R_i})^{-1} = (a_{kj}^{R_i})^{-1}$ ist, daß

$$\widetilde{a_{jk}^{R_i}} = a_{kj}^{R_i}. \quad (5a)$$

Eine Umkehrung dieses Satzes — die für „irreduzible“ Darstellungen gilt — wird uns später begegnen.

5. Irreduzibel nennt man eine Darstellung, wenn es nicht möglich ist, die Matrix (t_{ik}) der Ähnlichkeitstransformation so zu wählen, daß alle Matrizen $(t_{ik}) (a_{ik}^E) (t_{ik})^{-1}$, $(t_{ik}) (a_{ik}^{R_2}) (t_{ik})^{-1}$, $(t_{ik}) (a_{ik}^{R_3}) (t_{ik})^{-1}$ usw. die Gestalt haben

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \\ 0 & \dots & 0 & \\ \vdots & \vdots & & \\ 0 & \dots & 0 & \end{pmatrix}$$

wobei die leer gelassenen quadratförmigen Stellen bei allen $(t_{ik}) (a_{ik}^R) (t_{ik})^{-1}$ beliebig besetzt sein können, während die ausgeschriebenen Nullen bei allen dieselben Stellen einnehmen. Es würden etwa bei allen in den ersten l' -Zeilen nur die ersten l' -Spalten besetzt sein, in den letzten $l - l'$ -Zeilen nur die letzten $l - l'$ -Spalten. In den ersten l' -Zeilen stehen in den letzten $l - l'$ -Spalten, in den letzten $l - l'$ -Zeilen in den ersten l' -Spalten lauter Nullen. Ist eine solche Bestimmung des (t_{ik}) nicht möglich, ist also die Darstellung des Terms eine irreduzible, so sagen wir, die Entartung (d. h. das Zugehören mehrerer Eigenfunktionen zu einem Eigenwert) ist normal. Sonst sprechen wir von einer zufälligen Entartung.

In dem Falle der zufälligen Entartung, wo also die Darstellung des Terms keine irreduzible ist, können wir diese durch eine zweckmäßig gewählte Ähnlichkeitstransformation $(t_{ik}) \dots (t_{ik})^{-1}$ „ausreduzieren“, d. h. alle Matrizen $(a_{ik}^E), (a_{ik}^{R_2}), (a_{ik}^{R_3}) \dots$ in die Form bringen:

$$\left(\begin{array}{cccccccc} & 0 \dots 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ & J_1 & & & & & & \\ & & 0 \dots 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 \dots 0 & & & & 0 & \dots & \dots & 0 \\ & & J_2 & & & & & \\ 0 \dots 0 & & & & 0 & \dots & \dots & 0 \\ & & & 0 \dots 0 & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ 0 \dots 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \end{array} \right) \quad (6)$$

wo an den quadratförmigen Stellen $J_1, J_2, \dots, J_s$ Matrizen irreduzibler Darstellungen, sonst lauter Nullen stehen. Führen wir nun mit Hilfe der t_{ik} neue Eigenfunktionen ein

$$\psi'_i = \sum_k t_{ik} \psi_k,$$

so zerfallen diese Eigenfunktionen in s -Gruppen. Die $\psi'_i(R)$ für $R = E, R_2, R_3 \dots$ usw. der einen Gruppe lassen sich durch lineare Kombination der ψ' dieser selben Gruppe allein ausdrücken. Dies geht aus der Gestalt (6) der Darstellung hervor, die für die ψ' gilt. Daß der Eigenwert der einen dieser Gruppen mit dem Eigenwert der anderen Gruppen übereinstimmt, ist quasi zufällig, woher auch das Wort zufällige Entartung genommen wurde. Im entgegengesetzten Falle der normalen Entartung sind — bei beliebiger Wahl des ψ — alle linear unabhängigen Eigenfunktionen, die zu diesem Eigenwert gehören, unter den $\psi(E), \psi(R_2), \psi(R_3) \dots$ usw. enthalten. Im Falle der zufälligen Entartung können wir auch sagen, daß die s -Terme normaler Entartung (mit den Darstellungseigenschaften $J_1, J_2, \dots, J_s$) zusammenfallen. Wir werden einen solchen Eigenwert s -fach zählen, indem wir jeder der s -Gruppen von ψ' einen Eigenwert zuordnen. In diesem Sinne ist also die Darstellung eines jeden Terms eine irreduzible. Wir wollen an dieser Nomenklatur festhalten.

6. Für die Matricelemente einer irreduziblen Darstellung gelten zwei wichtige Sätze. Sind (a_{ik}) und (b_{ik}) zwei nicht ähnliche irreduzible Darstellungen derselben Gruppe, so gilt ¹⁾

$$\sum_R a_{k\lambda}^R b_{\lambda l}^{R^{-1}} = 0 \quad (\text{II})$$

und

$$\sum_R a_{k\lambda}^R a_{\lambda l}^{R^{-1}} = \delta_{kl} \delta_{\lambda\lambda} c, \quad (\text{I})$$

wobei die Summation über alle Elemente der Gruppe zu erstrecken ist und c eine Zahl ist, deren Größe nur von den Eigenschaften der Gruppe und der Darstellung abhängt, von k, l, λ dagegen unabhängig ist.

Kombinieren wir diese Gleichung mit (5a), indem wir annehmen daß die Form der Darstellung eine hermitesche ist, so erhalten wir

$$\sum_R a_{k\lambda}^R \widetilde{b_{il}^R} = 0 \quad (\text{II a})$$

und

$$\sum_R a_{k\lambda}^R a_{il}^R = \delta_{kl} \delta_{\lambda\lambda} c. \quad (\text{I a})$$

Für kontinuierliche Gruppen (Drehgruppe usw.) sind an Stelle der Summen Integrale zu setzen ²⁾.

$$\int_R a_{k\lambda}^R \widetilde{b_{il}^R} = 0, \quad (\text{II b})$$

$$\int_R a_{k\lambda}^R a_{il}^R = \delta_{kl} \delta_{\lambda\lambda} c. \quad (\text{I b})$$

Jede Gruppe, also auch die Substitutionsgruppe unserer Differentialgleichung, besitzt offenbar eine Darstellung — die „identische Darstellung“ — bei der jedem R die Matrix (1) zugeordnet ist. Funktionen, die diese Darstellungseigenschaft haben, für die also gilt

$$f(R) = f(E)$$

nennen wir in Anlehnung an Dirac ³⁾ symmetrische Funktionen.

Haben wir nun zwei Eigenwerte mit den Darstellungseigenschaften (a_{ik}^R) bzw. (b_{ik}^R) (die voneinander verschieden sind), und den Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \dots$ bzw. $\psi'_1, \psi'_2, \dots$, die wir unter sich orthogonal-hermitisch annehmen wollen und ist die Funktion f symmetrisch, so gilt

$$\int \psi_k \widetilde{\psi_l} f = A_{kl} = 0. \quad (7)$$

¹⁾ J. Schur, Berl. Ber. 1905, S. 411.

²⁾ Vgl. J. Schur, Neue Anwendungen der Integralrechnung auf Probleme der Invariantentheorie. Berl. Ber. S. 199, 1924.

³⁾ Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

Es ist nämlich

$$A_{kl} = \int \psi_k(E) \overline{\psi'_l(E)} f(E) = \int \psi_k(R) \overline{\psi'_l(R)} f(R),$$

wie bei (5) ausgeführt ist. Wir haben nun

$$\begin{aligned} A_{kl} &= \int \psi_k(R) \overline{\psi'_l(R)} f(R) \\ &= \sum_{\kappa\lambda} a_{\kappa\kappa}^R \widetilde{b}_{l\lambda}^R \int \psi_\kappa(E) \overline{\psi'_\lambda(E)} f(E) = \sum_{\kappa\lambda} a_{\kappa\kappa}^R \widetilde{b}_{l\lambda}^R A_{\kappa\lambda}. \end{aligned}$$

Summieren wir diese Gleichung über alle R der Substitutionsgruppe der Differentialgleichung, so erhalten wir wegen (IIa) $A_{kl} = 0$.

7. Wir haben im Punkt 4 folgendes gesehen: Nehmen wir die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, die zu einem Eigenwert gehören, orthogonal-hermitisch an, so ist die zugehörige Form der Darstellung des Eigenwertes ebenfalls orthogonal-hermitisch. Es gilt nun für irreduzible Darstellungen auch die Umkehrung: Ist die Form der Darstellung eine hermitesche, was durch eine Ähnlichkeitstransformation immer zu erreichen ist, ist also

$$\sum_{\mu} a_{\kappa\mu}^R \widetilde{a}_{l\mu}^R = \delta_{\kappa\lambda} \quad (R = E, R_2, R_3 \dots) \quad (5)$$

oder, was damit gleichbedeutend ist,

$$a_{\kappa\lambda}^R = \overline{a_{l\kappa}^{R^{-1}}} \quad (R = E, R_2, R_3 \dots), \quad (5a)$$

so sind die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ auch orthogonal-hermitisch. Es ist sogar allgemeiner (f wieder eine symmetrische Funktion)

$$\int \psi_k(E) \overline{\psi'_l(E)} f(E) = \delta_{kl} C.$$

Setzen wir nämlich

$$\int \psi_k(E) \overline{\psi'_l(E)} f(E) = \int \psi_k(R) \overline{\psi'_l(R)} f(R)$$

und

$$\int \psi_k(R) \overline{\psi'_l(R)} f(R) = \sum_{\kappa\lambda} a_{\kappa\kappa}^R \widetilde{a}_{l\lambda}^R \int \psi_\kappa(E) \overline{\psi'_\lambda(E)} f(E),$$

dies ergibt über R summiert wegen (Ia)

$$\int \psi_k(E) \overline{\psi'_l(E)} f(E) = \delta_{kl} C, \quad (7a)$$

wo C eine von k, l unabhängige, von der Funktion f dagegen abhängige Konstante ist.

Man verifiziert auch leicht folgende Verallgemeinerung: Gehören zu zwei Termen derselben Darstellungseigenschaft die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ bzw. $\psi'_1, \psi'_2, \dots$, wobei diese so gewählt sind, daß auch die Form der Darstellung dieselbe ist, so gilt ebenso wie vorher

$$\int \psi_k \widetilde{\psi'_l} f = C \delta_{kl}. \quad (7b)$$

8. Wir haben nun alles in der Hand, um die Störungstheorie von Schrödinger¹⁾ zu behandeln. Aus seinen Formeln in § 2 und den Formeln (7), (7 a), (7 b) geht ohne weiteres hervor, daß eine normale Entartung, solange die Störung eine symmetrische Funktion ist, also die Substitutionsgruppe der Differentialgleichung sich nicht ändert — niemals aufgehoben wird und der Term seine Darstellung beibehält. Halten wir bei zufälligen Entartungen an der Nomenklatur des Punktes 5 fest, so ändert sich hieran auch in diesem Falle nichts: Es rücken höchstens die zufällig zusammengefallenen Terme etwas auseinander, oder es rücken einige bisher getrennte zusammen, um sich eventuell bei einer weiteren Störung wieder zu trennen.

Dieses Bild ändert sich ganz, wenn die Störung nicht „symmetrisch“ ist, die neue Differentialgleichung also nicht mehr die Substitutionsgruppe der alten hat. Hier interessiert uns namentlich der Fall, daß die Substitutionsgruppe der gestörten Differentialgleichung eine Untergruppe der ungestörten ist. Dies ist z. B. der Fall, wenn man eine elektrische oder magnetische Kraft auf das System einwirken läßt.

Die Behandlung dieses Falles ist auch sehr einfach. Die Substitutionsgruppe der alten Differentialgleichung bezeichne ich mit $\mathfrak{K}$, die der neuen mit $\mathfrak{K}'$, die Darstellung des betrachteten Terms (a_{ik}^R) sei eine irreduzible Darstellung von $\mathfrak{K}$. Sie ist selbstverständlich auch eine Darstellung ihrer Untergruppe $\mathfrak{K}'$, aber als solche wahrscheinlich nicht irreduzibel. Wir können sie aber mit Hilfe einer Ähnlichkeitstransformation $(t_{ik}) (a_{ik}^R) (t_{ik})^{-1}$ ausreduzieren. Sind $E, R_2', R_3', \dots$ die Elemente von $\mathfrak{K}'$ (sie sind unter den $E, R_2, R_3, \dots$ enthalten), so haben die $(t_{ik}) (a_{ik}^{R'}) (t_{ik})^{-1}$ die Form (Punkt 5)

$$\begin{pmatrix} & 0 \dots \dots \dots 0 \\ & J'_1 & & & & & & & & \\ & & 0 \dots \dots \dots 0 \\ 0 \dots 0 & & & 0 \dots \dots \dots 0 \\ & & J'_2 & & & & & & \\ & & & 0 \dots \dots \dots 0 \\ & & 0 \dots 0 & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 \dots 0 \dots \dots 0 & & & & & & \end{pmatrix} \quad (8)$$

¹⁾ Ann. d. Phys. **80**, 437, 440—457, 1926.

für alle Elemente R' der Gruppe $\mathfrak{H}'$, wo $J'_1, J'_2, \dots J'_s$ irreduzible Darstellungen von $\mathfrak{H}'$ sind. Bei den anderen Elementen von $\mathfrak{H}$ werden natürlich andere Formen auftreten und insbesondere nicht überall, wo hier, lauter Nullen stehen.

Wir werden dieser Form der Matrix entsprechend auch neue Eigenfunktionen einführen ($\psi'_i = \sum_k t_{ik} \psi_k$), für die die Darstellung die Form (8) hat. Wenn wir dann der ursprünglichen Differentialgleichung auch nur die Gruppe $\mathfrak{H}$ als Substitutionsgruppe zuschreiben, ist der betrachtete Term s -fach „zufällig“ entartet und enthält eigentlich einen Term der Darstellungseigenschaft J'_1 , einen weiteren der Darstellungseigenschaft J'_2 usw. bis J'_s . Verändern wir etwas die Differentialgleichung, wobei nun die jetzt betrachtete Substitutionsgruppe nicht mehr verändert wird, so wird die zufällige Entartung im allgemeinen aufgehoben, und es entstehen die s -Terme mit den Darstellungseigenschaften $J'_1, J'_2, \dots J'_s$ aus den betrachteten.

Um die Aufspaltung eines Terms mit der Darstellung (a_{ik}^R) bei einer Störung, die die Substitutionsgruppe $\mathfrak{H}$ der Differentialgleichung ändert, zu erhalten, muß man also (a_{ik}^R) als Darstellung der neuen Substitutionsgruppe $\mathfrak{H}'$ ausreduzieren. Hat sie dann die Gestalt (8), so spaltet der ursprüngliche Term in s Terme mit den Darstellungseigenschaften $J'_1, J'_2, \dots J'_s$ auf.

Natürlich hätten wir all dies auch durch direkte Rechnung mit Hilfe der Formeln von Schrödinger erhalten können.

9. Im Punkte 5 haben wir jedem Term eine irreduzible Darstellung der Gruppe $\mathfrak{H}$ zugeordnet. Es erhebt sich die Frage, ob auch umgekehrt alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\mathfrak{H}$ gebraucht werden.

Es sei $H[\psi(x_1, x_2, \dots x_n), \varepsilon]$ eine Differentialgleichung und $(a_{\lambda\lambda}^R)$ eine Darstellung ihrer Substitutionsgruppe. Existieren nun beliebige Funktionen $f_1(x_1, x_2, \dots x_n), f_2(x_1, x_2, \dots x_n), \dots f_l(x_1, x_2, \dots x_n)$, die diese Darstellungseigenschaft haben, daß also

$$f_z(R) = \sum_{\lambda} a_{\lambda\lambda}^R f_{\lambda}(E),$$

so gibt es (im allgemeinen unendlich viele) Eigenwerte mit der Darstellung $(a_{\lambda\lambda}^R)$. (Im entgegengesetzten Falle gibt es natürlich keinen, da ja sonst schon seine Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \dots \psi_l$ die für $f_1, f_2, \dots f_l$ verlangte Eigenschaft hätten, diese also nicht unerfüllbar wäre.)

Um dies einzusehen, muß man nur eine der Funktionen f_{λ} nach dem vollständigen System von Eigenfunktionen der Differentialgleichung $H[\psi(x_1, x_2, \dots x_n), \varepsilon]$ entwickeln. Die Entwicklungskoeffizienten nach

Eigenfunktionen, deren Darstellung von (a_{zi}^R) verschieden ist, verschwinden hierbei wegen (7). Hieraus folgt unser Satz.

Die Voraussetzungen dieses Satzes sind — wie wir sehen werden — im Falle von wenigstens vier Teilchen für alle irreduziblen Darstellungen der in Betracht kommenden Substitutionsgruppen erfüllt.

10. Die Substitutionsgruppen, die für uns in Betracht kommen, sind im wesentlichen Verknüpfungen von symmetrischen Gruppen, zwei- oder dreidimensionalen Dreh- oder Drehspiegelungsgruppen, eventuell noch mit einer Spiegelung. Die Darstellungen dieser Gruppen einzeln sind bekannt¹⁾, wir brauchen nur einen Satz für die Verknüpfung.

Unter der Dimension einer Darstellung versteht man die Anzahl Zeilen oder Spalten in ihren Matrizen, diese ist also gleich der Anzahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen, die zu diesem Term gehören.

Habe ich eine Gruppe $\mathfrak{U}$ vom Grade a mit den Elementen $E, A_2, A_3, \dots A_a$ und eine andere $\mathfrak{B}$ vom Grade b mit den Elementen $E, B_2, B_3, \dots B_b$ so, daß sie außer E kein gemeinsames Element haben, so sei das direkte Produkt $\mathfrak{C} = \mathfrak{U} \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{U}$ der Gruppen $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{B}$ vom Grade ab und enthalte die Elemente $E, A_2, A_3, \dots A_a, B_2, B_2 A_2, B_2 A_3, \dots B_2 A_a, \dots B_b, B_b A_2, B_b A_3, \dots B_b A_a$. Alle A sind mit allen B vertauschbar, $A_n B_m = B_m A_n$. Es ist klar, daß $\mathfrak{C}$ die Gruppeneigenschaften besitzt.

Sind nun die α irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\mathfrak{U}$ die Matrizen

$$({}^1 a_{ik}^{A_n}), ({}^2 a_{ik}^{A_n}), \dots ({}^\alpha a_{ik}^{A_n})$$

mit den Dimensionen $u_1, u_2, \dots u_\alpha$; die β irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\mathfrak{B}$ die Matrizen

$$({}^1 b_{ik}^{B_m}), ({}^2 b_{ik}^{B_m}), \dots ({}^\beta b_{ik}^{B_m})$$

mit den Dimensionen $v_1, v_2, \dots v_\beta$, so hat die Gruppe $\mathfrak{C}$ genau $\alpha\beta$ irreduzible Darstellungen, und zwar sind diese

$$\begin{aligned} &({}^1, {}^1 c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}), ({}^1, {}^2 c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}), \dots ({}^1, {}^\beta c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}) \\ &({}^2, {}^1 c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}), ({}^2, {}^2 c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}), \dots ({}^2, {}^\beta c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}) \\ &\vdots \\ &({}^\alpha, {}^1 c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}), ({}^\alpha, {}^2 c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}), \dots ({}^\alpha, {}^\beta c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m}) \end{aligned} \quad (9)$$

dabei ist

$${}^v, {}^\mu c_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m} = {}^v a_{i_1, k_1}^{A_n} \cdot {}^\mu b_{i_2, k_2}^{B_m} \quad (9a)$$

¹⁾ Vgl. A. Speiser, Theorie der Gruppen usw. Für die symmetrische Gruppe insbesondere J. Schur, Berl. Ber. 1908, S. 664. Für die Drehgruppen: J. Schur, Neue Anwendungen der Integralrechnung auf Probleme der Invariantentheorie I., II. und III. Berl. Ber. 1924, S. 189, 297 und 346. H. Weyl, Zur Theorie der Darstellung der einfachen kontinuierlichen Gruppen. Berl. Ber. 1924, S. 338. Für den Hinweis auf diese Arbeiten bin ich wiederum Herrn J. v. Neumann zu Danke verpflichtet.

mit den Dimensionen $u_1 v_1, u_1 v_2, \dots u_1 v_\beta, u_2 v_1, u_2 v_2, \dots u_2 v_\beta, \dots u_\alpha v_1, u_\alpha v_2, \dots u_\alpha v_\beta$. i_1 und i_2 beziehen sich auf die Zeilen, k_1 und k_2 beziehen sich auf die Spalten.

Man beweist zunächst leicht, daß diese wirklich Darstellungen von $\mathfrak{C}$ sind, dann mit Hilfe der Gleichung (I) von J. Schur¹⁾, daß alle Funktionen der y

$$\sum_{B_m = E}^{B_b} \sum_{A_n = E}^{A_a} v, u_{i_1, i_2; k_1, k_2}^{A_n B_m} y_{n, m}$$

linear unabhängig sind, woraus die Irreduzibilität folgt. Die Anzahl der Klassen konjugierter Elemente von $\mathfrak{A}$ ist α , von $\mathfrak{B}$ ist β ²⁾. Die von $\mathfrak{C}$ bestimmt sich zu $\alpha\beta$. Dies muß auch die Anzahl der irreduziblen Darstellungen sein, folglich existieren außer diesen keine weiteren.

Wir werden im folgenden die Terme nach ihren Darstellungen unterscheiden und bezeichnen. Unser (trivialer) Satz sagt also folgendes aus: besteht die Substitutionsgruppe einer Differentialgleichung aus dem direkten Produkt mehrerer Substitutionsgruppen (die eine Gruppe sei z. B. die Vertauschung der Elektronen untereinander, die andere etwa die der Wasserstoffkerne), läßt also die Differentialgleichung zwei vertauschbare Substitutionsgruppen zu, so definiert jedes Paar von irreduziblen Darstellungen der beiden Gruppen eine irreduzible Darstellung der ganzen Gruppe. Diese Darstellung, sowie die Terme mit diesen Darstellungen, benennt man dann zweckmäßig so, daß man die Zeichen beider Darstellungen nebeneinander fügt.

Aus den Formeln (9), (9a) liest man nun auch leicht ab — da alle $({}^v a_{ik}^E)$ sowie $({}^u b_{ik}^E)$ Einheitsmatrizen sind —, daß die ψ sich bei einer Substitution der einen Untergruppe so transformieren, wie wenn diese Untergruppe allein da wäre.

Spezieller Teil.

11. Wir werden jetzt die Substitutionsgruppe unseres Eigenwertproblems aufsuchen.

Es gehören folgende Substitutionen in diese Gruppe:

I. Auf alle Fälle das Vertauschen aller Koordinaten aller Elektronen.

II. Ebenfalls auf alle Fälle das Vertauschen anderer gleichwertiger Teilchen.

¹⁾ l. c.

²⁾ Ebenda, Satz XIII.

Diese beiden Gruppen sind Permutationsgruppen oder, wie man sie auch nennt, symmetrische Gruppen. Ihre irreduziblen Darstellungen sind bekannt¹⁾.

IIIa¹⁾. Im feldlosen Falle ist der Raum isotrop. Ich kann also das ganze System von einem anderen, zum ursprünglichen beliebig verdrehten, Koordinatensystem betrachten und kann dieses Koordinatensystem auch noch spiegeln. Diese Gruppe ist also die dreidimensionale Drehspiegelungsgruppe, ihre Substitutionen stehen in (A) . Ihre irreduziblen Darstellungen sind ebenfalls bekannt; es existieren zwei Darstellungen von der Dimension $2l + 1$ (wo l eine nicht negative ganze Zahl ist), die in den Matrizen, die reinen Drehungen zugeordnet sind, übereinstimmen. Der reinen Spiegelung durch den Ursprungspunkt entspricht bei der einen Darstellung eine Diagonalmatrix mit lauter Gliedern -1^l , wir nennen diese die „normale“ Darstellung, bei der zweiten eine Diagonalmatrix mit lauter Gliedern -1^{l+1} , wir nennen diese die „gespiegelte“ Darstellung²⁾.

IIIb. Im Falle des elektrischen Feldes wird die Isotropie des Raumes aufgehoben. Das Koordinatensystem kann bloß um die Achse des elektrischen Feldes gedreht werden und außerdem in einer zum Felde parallelen Ebene gespiegelt. Es bleibt uns also nur eine zweidimensionale Drehspiegelungsgruppe. Sie hat zwei Darstellungen der Dimension 1, unendlich viele der Dimension 2. Der reinen Verdrehung um einen Winkel α entsprechen dabei die Matrizen

$$(1)^3), (1)^4), \begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} e^{3i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-3i\alpha} \end{pmatrix} \dots$$

der Spiegelung in der Ebene durch die Feldachse

$$(1)^3), (-1)^4), \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \dots$$

IIIc. Im Falle des magnetischen Feldes kann man das Koordinatensystem um die Feldachse drehen und in der Ebene senkrecht zu dieser spiegeln. Dies ist ein direktes Produkt einer zweidimensionalen Drehgruppe mit einer Spiegelung.

In den irreduziblen Darstellungen der zweidimensionalen Drehgruppe entsprechen einer Verdrehung um den Winkel α die Matrizen

$$(1), (e^{i\alpha}), (e^{-i\alpha}), (e^{2i\alpha}), (e^{-2i\alpha}) \dots$$

¹⁾ Vgl. J. Schur, l. c. H. Weyl, l. c.

²⁾ Diese Unterscheidung wird sich als zweckmäßig erweisen.

³⁾ Diese Darstellung werden wir normal nennen.

⁴⁾ Diese Darstellung werden wir gespiegelt nennen.

In den beiden Darstellungen der Spiegelung entsprechen einer solchen die Matrizen

$$(1), (-1).$$

In den Darstellungen der Gruppe IIIc entsprechen also (Punkt 10) einer Drehung um den Winkel α

$$(1), (1), (e^{i\alpha}), (e^{i\alpha}), (e^{-i\alpha}), (e^{-i\alpha}), (e^{2i\alpha}), (e^{2i\alpha}), (e^{-2i\alpha}) \dots,$$

der Spiegelung in der zur Achse des Feldes senkrechten Ebene die Matrizen

$$(1), (-1), (1), (-1), (1), (-1), (1), (-1), (1) \dots$$

Der Fall, daß beide Felder vorhanden sind, wird sich als nicht mehr wesentlich erweisen.

Da nun die Gruppen I und II sowohl untereinander, wie mit jeder der Gruppen IIIa, IIIb, IIIc vertauschbar sind, können wir die Substitutionsgruppe der Differentialgleichung erhalten, indem wir das direkte Produkt der Gruppen I und II mit derjenigen Gruppe III bilden, die in Frage kommt.

12. Zunächst betrachten wir den Fall gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder, um die Wirkung der Gruppen III ganz auszuschließen.

Wäre nur die Gruppe I vorhanden, so würde im Falle von n Elektronen jeder Aufteilung der Zahl n in ganzzahlige Summanden (wobei jeder Summand größer oder gleich dem vorangehenden sein muß) eine Darstellung entsprechen. Sind außerdem n_1 Teilchen der Sorte (1) (etwa Protonen), n_2 Teilchen der Sorte (2) usw. da, so muß man im Sinne des Punktes 10 jede Aufteilung der Zahl n mit jeder Aufteilung der Zahl n_1 und jeder Aufteilung der Zahl n_2 usw. kombinieren, um alle irreduziblen Darstellungen zu erhalten. Wegen 9. werden unendlich viele Eigenwerte jeder Darstellungseigenschaft existieren. Daß keine Interkombinationen zwischen Termen mit verschiedenen Darstellungen vorkommen, ist einfach eine Folge von (7).

Es werden aber nicht alle Eigenwerte in der Natur als Terme realisiert sein. Vielmehr ist z. B. bei Elektronen am einfachsten zu fordern, daß bei adiabatischem Verschwindenlassen der Wechselwirkung zwischen den Elektronen nur solche Zustände entstehen sollen, die höchstens zwei Elektronen auf einer Bahn enthalten. Dies sind diejenigen Termsysteme, bei denen die Zahl n in lauter 1 und 2 zerlegt wird ¹⁾.

¹⁾ W. Heisenberg (ZS. f. Phys. 41, 239, 1927) leitet diese Termsysteme ab, indem er davon ausgeht, daß die Wirkung der Elektronenrotation durch neue

Wir entnehmen nun mit Heisenberg¹⁾ der Erfahrung, daß ein Term bei einem Atom zu einer Multiplizität gehört, die um 1 größer ist als die Anzahl der 1 in der Zerlegung von n in Summanden.

Bei H	$1 = 1$	Dublett
" He	$2 = 2$	Singulett
" "	$2 = 1 + 1$	Triplett
" Li	$3 = 1 + 2$	Dublett
" "	$3 = 1 + 1 + 1$	Quartett
" Be	$4 = 2 + 2$	Singulett
" "	$4 = 1 + 1 + 2$	Triplett
" "	$4 = 1 + 1 + 1 + 1$	Quintett
	usw.	

Wie die Auswahl der in der Natur vorkommenden Termsysteme bei Protonen usw. ist, kann vorläufig nur durch Vergleich mit der Erfahrung entschieden werden, wie insbesondere in der Diskussion dieses Themas bei F. Hund²⁾ auseinandergesetzt ist³⁾.

13. Wir gehen nun zu dem Falle über, wo auf unser System keine Kraft wirkt. Dann sind die Darstellungen des III a mit den Darstellungen I und II zu kombinieren.

Wir müssen nun die Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe etwas genauer betrachten. Dazu führen wir die Parameterdarstellung von Euler ein. Die Verdrehung, die den Bogen — in den

Eigenfunktionen, und zwar entsprechend den zwei Einstellungsmöglichkeiten des Elektrons, zwei Eigenfunktionen beschrieben wird. Dann sucht er diejenigen Termsysteme aus, die durch zwei Funktionen antisymmetrisiert werden können. Diese Vorschrift führt genau zu den im Text angegebenen Termsystemen. Ich kann davon absehen näheres hierüber mitzuteilen, da Herr F. Hund unabhängig von mir nach einer etwas anderen Methode zu demselben Ergebnis gekommen ist und seine Resultate bald in dieser Zeitschrift erscheinen.

¹⁾ l. c.

²⁾ ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

³⁾ Ich möchte an dieser Stelle noch eine Bemerkung zur Frage der Bose-Einsteinschen Statistik machen, soweit sie die Gasentartung betrifft. Ob in einem Gase die Bose-Einsteinsche oder die Fermi-Diracsche Theorie zu Recht besteht, hängt lediglich davon ab (W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927; siehe auch R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 432, 1926), ob bei der Vertauschung zweier Atome bzw. Moleküle die Eigenfunktion ungeändert bleibt oder ihr Vorzeichen umkehrt. Dies läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit für Moleküle, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, angeben. Wie immer nämlich das allgemeine Gesetz sein mag, das den Vorzeichenwechsel bei dem Austausch von Elektronen und etwa von Stickstoffkernen regelt, wenn man zwei N_2 miteinander vertauscht, kann sich am Ende das Vorzeichen nicht geändert haben, weil ja jede Operation zweimal ausgeführt worden ist. In solchen Fällen wenigstens besteht also die Einsteinsche Theorie der Gasentartung höchstwahrscheinlich zu Recht. Natürlich gilt dies nicht für Elektronen.

Bogen — — — überführt, kennzeichnen wir mit den drei Eulerschen Winkeln α , β , γ . Sie ist aus einer Drehung um die Z -Achse mit dem Winkel γ , um die X -Achse mit β und aus noch einer Drehung um die Z -Achse mit dem Winkel α zusammengesetzt. Das Matrizenelement, das in der $2l+1$ -dimensionalen Darstellung in der j -ten Zeile und der k -ten Spalte steht, bezeichnen wir mit D_{jk}^l (j und k laufen von $-l$ bis $+l$). Wir betrachten diejenige Form der Darstellung, die als Darstellung der zweidimensionalen Drehgruppe um die Z -Achse ausreduziert und außerdem hermitisch ist. D_{jk}^l hat die Form

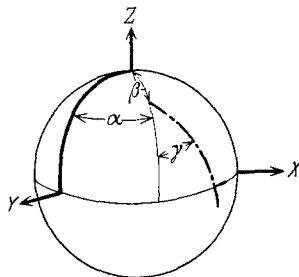


Fig. 1.

$$D_{jk}^l(\alpha, \beta, \gamma) = e^{ij\alpha} d_{jk}^l(\beta) e^{ik\gamma}, \quad (10)$$

$d_{jk}^l(\beta)$ ist reell, und es gilt

$$\begin{aligned} d_{jk}^l(\beta) &= (-1)^{j+k} d_{jk}^l(-\beta) = (-1)^{j+k} d_{kj}^l(\beta) \\ &= d_{kj}^l(-\beta) = (-1)^{j+k} d_{-j, -k}^l(\beta). \end{aligned} \quad (11)$$

Für später merken wir uns die Rekursionsformeln an:

$$\begin{aligned} D_{jk}^{l+1} \frac{\sqrt{(l+1)^2 - j^2} \sqrt{(l+1)^2 - k^2}}{(2l+1)(l+1)} - \\ - D_{jk}^l \cos \beta + D_{jk}^{l-1} \frac{\sqrt{l^2 - j^2} \sqrt{l^2 - k^2}}{(2l+1)l} = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} D_{j-1, k}^{l+1} \frac{\sqrt{l-j+1} \sqrt{l-j+2} \sqrt{(l+1)^2 - k^2}}{(2l+1)(l+1)} - \\ - D_{jk}^l \sin \beta e^{-i\alpha} - D_{j-1, k}^{l-1} \frac{\sqrt{l+j} \sqrt{l+j-1} \sqrt{l^2 - k^2}}{(2l+1)l} = 0, \end{aligned} \quad (12a)$$

$$\begin{aligned} D_{j+1, k}^{l+1} \frac{\sqrt{l+j+1} \sqrt{l+j+2} \sqrt{(l+1)^2 - k^2}}{(2l+1)(l+1)} + \\ + D_{jk}^l \sin \beta e^{i\alpha} - D_{j+1, k}^{l-1} \frac{\sqrt{l-j-1} \sqrt{l-j} \sqrt{l^2 - k^2}}{(2l+1)l} = 0. \end{aligned} \quad (12b)$$

Durch (11) gehen aus ihnen weitere hervor.

Es seien noch die ersten zwei Darstellungen für reine Drehung explizite hergeschrieven. Die „normalen“ und „gespiegelten“ Darstellungen der Drehspiegelungsgruppe ergeben sich daraus gemäß Punkt 11.

$$(1), \quad \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} \frac{1 + \cos \beta}{2} e^{-i\gamma}, & e^{-i\alpha} \frac{\sin \beta}{\sqrt{2}}, & e^{-i\alpha} \frac{1 - \cos \beta}{2} e^{i\gamma}, \\ -\frac{\sin \beta}{\sqrt{2}} e^{-i\gamma}, & \cos \beta, & \frac{\sin \beta}{\sqrt{2}} e^{i\gamma}, \\ e^{i\alpha} \frac{1 - \cos \beta}{2} e^{-i\gamma}, & -e^{i\alpha} \frac{\sin \beta}{\sqrt{2}}, & e^{i\alpha} \frac{1 + \cos \beta}{2} e^{i\gamma}. \end{pmatrix}$$

14. Ich will nun $2l + 1$ Funktionen finden:

$$f_{-l}(x_1, y_1, z_1 \dots x_n, y_n, z_n), \quad f_{-l+1}(x_1, y_1, z_1 \dots x_n, y_n, z_n) \dots, \\ f_l(x_1, y_1, z_1 \dots x_n, y_n, z_n),$$

die sich bei der Substitution (A) nach Maßgabe der $2l + 1$ -dimensionalen irreduziblen Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe transformieren, für die also gilt

$$f_z(x'_1, y'_1, z'_1 \dots x'_n, y'_n, z'_n) = \sum_{\lambda} D_{z\lambda}^l f_{\lambda}(x_1, y_1, z_1 \dots x_n, y_n, z_n), \quad (13)$$

worin für $x'_1, y'_1, z'_1 \dots x'_n, y'_n, z'_n$ die Werte aus (A) zu entnehmen sind.

Ich betrachte die Funktionen an der Oberfläche $x_1 = y_1 = x_2 = 0$. An dieser Oberfläche sind die Funktionen durch die gegenseitige Konfiguration der Teilchen bestimmt, während die Lage der ganzen Konfiguration im Raume vorgeschrieben ist, ich nenne sie die Lage B . Für die Koordinaten, die die gegenseitige Konfiguration beschreiben, schreibe ich g . Die Werte der Funktionen f_{-l} bis f_l an dieser Oberfläche bezeichne ich mit $\chi_{-l}(g)$, $\chi_{-l+1}(g)$, $\chi_{-l+2}(g) \dots \chi_l(g)$. Die Funktion $f_z(x_1, y_2, z_1 \dots x_n, y_n, z_n)$ ist dann wegen (13)

$$f_z(x_1, y_1, z_1 \dots x_n, y_n, z_n) = \sum_{\lambda} D_{z\lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \chi_{\lambda}(g), \quad (13a)$$

wo α das Azimut des ersten Elektrons, β sein Polabstand und γ der Winkel zwischen den Ebenen Zr_1 und $r_1 r_2$ ist¹⁾. Umgekehrt bestimme ich die $\chi_{\lambda}(g)$ ganz beliebig, so haben die in (13a) definierten Funktionen f_z die verlangte Transformationseigenschaft (13).

Sollen die f_z die normale Darstellungseigenschaft der Drehspiegelungsgruppe haben, so muß

$$f_z(-x_1, -y_1, -z_1 \dots -x_n, -y_n, -z_n) = (-1)^l f_z(x_1, y_1, z_1 \dots x_n, y_n, z_n) \quad (14)$$

sein, soll die Darstellungseigenschaft die gespiegelte sein, so ist

$$f_z(-x_1, -y_1, -z_1 \dots -x_n, -y_n, -z_n) = -(-1)^l f_z(x_1, y_1, z_1 \dots x_n, y_n, z_n). \quad (14a)$$

¹⁾ Es geht hieraus hervor, daß die $D(\alpha, \beta, \gamma)$ ein vollständiges Funktionensystem bilden müssen.

Ist die Anzahl der Teilchen, die in die Differentialgleichung eingehen, mindestens gleich 3 (die gesamte Anzahl der Teilchen also mindestens gleich 4, da ein Teilchen wegen des Schwerpunktsatzes absepariert werden muß: z. B. gehen in die Gleichung des H-Atoms nur drei Koordinaten einem Teilchen entsprechend ein. Vgl. z. B. E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926), so kann man beides erreichen, indem man etwa die χ in der Lage B nur dort willkürlich definiert, wo $x_3 > 0$ und die Werte für $x_3 < 0$ durch die Gleichung (14) bzw. (14a) bestimmt. Im Falle von nur drei Teilchen (z. B. He) ist dies jedoch nicht möglich; dort kommen nur die normalen Darstellungen in Betracht.

Will man Funktionen bilden¹⁾, die sich bei der Vertauschung von Elektronen so benehmen, wie eine bestimmte in 11. I beschriebene Darstellung dies verlangt, so hat man lediglich die χ nur dort willkürlich zu definieren, wo $r_1 < r_2 < \dots < r_n$ ist (r_i Abstand des i -ten Teilchens vom Schwerpunkt) und an den anderen Stellen die Funktionen mit Hilfe ihrer Darstellungseigenschaften (9), (9a) zu bestimmen.

Wegen 9. können wir hieraus schließen: Vom Li ab kommen in jedem Multiplettsystem Terme jeder in Punkt 11, IIIa beschriebenen Darstellungseigenschaft vor. Bei He und H kommen nur normale Terme vor.

Die Eigenfunktionen sind durch die Ausdrücke (13a) gegeben, die $\chi_\lambda(g)$ hängen nur von der gegenseitigen Konfiguration der Teilchen ab.

15. In diesem Punkte möchte ich die Auswahlregeln für die azimutale Quantenzahl ableiten²⁾. Unter Intensität ist hier die „Stärke des Oszillators“ zu verstehen, also die lineare Polarisation

$$\left| \int x \psi_i \psi_k \right|,$$

die höheren Momente von Heisenberg³⁾ sind nicht in Betracht gezogen.

¹⁾ Es gilt dies nur, wenn ein Teilchen (bei uns der Kern) da ist, von dem nur ein Exemplar vorhanden ist und dessen Koordinaten man mit Hilfe des Schwerpunktsatzes absepariert.

²⁾ M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan erhielten bereits in ihrer Arbeit (ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926) Resultate, die sich in vielen Punkten mit den hier folgenden decken. Insbesondere findet sich dort die Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl m und auch die Intensitätsformel (18). Auch bei P. A. M. Dirac (Proc. Roy. Soc. **111**, 281, 1926) finden sich diese Formeln. Unsere Betrachtungen führen insofern etwas weiter, als wir auch einen Übergang mit $l_1 = l_2$ (dort $j_1 = j_2$) ausschließen können, wodurch die Deutung des l als azimutale Quantenzahl gesichert erscheint. Außerdem kann l (j) dort ganz- oder halbzahlige Werte annehmen; bei uns sind nur ganzzahlige Werte möglich. Für den Fall eines einzigen Elektrons findet sich dies auch bei L. Brillouin, Journ. de phys. et le Rad. **8**, 74, 1927.

³⁾ ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

Da wir die Wirkung des rotierenden Elektrons nicht berücksichtigen konnten, werden alle unsere „Multiplettsysteme“ (siehe Punkt 12) die Eigenschaften haben, die experimentell bei Singulettssystemen bekannt sind.

Die Dimensionen der Darstellungen der Drehgruppe sind $2l + 1$. Die Zahl l nennen wir azimutale Quantenzahl, da folgendes gilt: l ändert sich bei einem Übergang um $+1$ oder -1 . Alle anderen Übergänge sind verboten.

Es genügt, nachzuweisen, daß bei solchen verbotenen Übergängen die Polarisierung, die vom ersten Elektron herrührt, verschwindet. Bezeichnen wir mit r_1, r_2 den Radiusvektor des ersten bzw. zweiten Elektrons, mit α, β Azimut und Polabstand von der Z-Achse des ersten, γ ist der Winkel der Ebenen $Zr_1, r_1 r_2$, so ist die κ -te Eigenfunktion, die zu einem Term mit der azimutalen Quantenzahl l gehört, wegen (13a)

$$\sum_{\lambda} D_{\kappa\lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \chi_{\lambda}(g),$$

die κ' -te Eigenfunktion mit der azimutalen Quantenzahl l'

$$\sum_{\lambda'} D_{\kappa'\lambda'}^{l'}(\alpha, \beta, \gamma) \chi'_{\lambda'}(g).$$

Die Polarisierung in der Z-Achse, die vom ersten Elektron herrührt,

$$\sum_{\lambda, \lambda'} \int D_{\kappa\lambda}^l(\alpha, \beta, \gamma) \chi_{\lambda}(g) \overline{D_{\kappa'\lambda'}^{l'}(\alpha, \beta, \gamma)} \overline{\chi'_{\lambda'}(g)} r_1 \cos \beta$$

oder wegen (12)

$$\sum_{\lambda, \lambda'} \int (D_{\kappa\lambda}^{l+1} u_{\kappa\lambda} + D_{\kappa\lambda}^{l-1} v_{\kappa\lambda}) \chi_{\lambda}(g) \overline{D_{\kappa'\lambda'}^{l'}(\alpha, \beta, \gamma)} \overline{\chi'_{\lambda'}(g)} r_1,$$

$$u_{\kappa\lambda} = \frac{\sqrt{(l+1)^2 - \kappa^2} \sqrt{(l+1)^2 - \lambda^2}}{(2l+1)(l+1)}, \quad v_{\kappa\lambda} = \frac{\sqrt{l^2 - \kappa^2} \sqrt{l^2 - \lambda^2}}{(2l+1)l},$$

dies verschwindet schon bei der Integration über α, β, γ wegen (II b), wenn weder $l+1 = l'$ noch $l-1 = l'$. Ähnlich die Polarisierung in der X- und Y-Richtung.

Terme, zu denen eine normale Darstellung der Drehspiegelungsgruppe gehört, bezeichnen wir als normal, Terme, zu denen eine gespiegelte Darstellung gehört, als gespiegelt. Übergänge zwischen normalen und gespiegelten Termen kommen nicht vor.

Es genügt, dies für eine Änderung von l um ± 1 nachzuweisen, da andere Übergänge überhaupt nicht vorkommen. Die Polarisierung in der Z-Richtung vom ersten Elektron ist (ψ^l normal, ψ^{l+1} gespiegelt)

$$\int \psi^l \overline{\psi^{l+1}} \varepsilon_1.$$

Führen wir für x_i , y_i , z_i neue Integrationsvariable $-x_i$, $-y_i$, $-z_i$ ein, so ändert sich ψ^l mit dem Faktor $(-1)^l$; ψ^{l+1} mit dem Faktor $(-1)^{l+1}$, z mit -1 . Es ist also

$$\int \psi^l \overline{\psi^{l+1}} z_1 = - \int \psi^l \overline{\psi^{l+1}} z_1 = 0.$$

Dieser Satz wird sich als identisch mit der Laporteschen Regel erweisen. [Punkt 25]¹⁾.

16. Wirkung des elektrischen Feldes. Durch ein elektrisches Feld in der Z -Achse wird die Substitutionsgruppe unserer Differentialgleichung verkleinert. Wir müssen also im Sinne des achten Punktes verfahren und die Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe als Darstellung der zweidimensionalen (um die Z -Achse) ausreduzieren. In (18) ist die Darstellung schon in dieser Form angenommen worden. [Es gilt nämlich für $\beta = 0$

$$d_{zz}^l(0) = \delta_{z\lambda},$$

wie schon daraus hervorgeht, daß $D_{zz}^l(\alpha, \beta, \gamma)$ für $\alpha = \beta = \gamma = 0$ die Einheitsmatrix sein muß.] In den irreduziblen Bestandteilen von $D_{zz}^l(\alpha, 0, 0)$, als Darstellung der zweidimensionalen Drehspiegelungsgruppe um die Z -Achse, sind also

$$(1), \quad \begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix}, \quad \dots, \quad \begin{pmatrix} e^{il\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-il\alpha} \end{pmatrix}$$

die Matrizen für reine Drehung um den Winkel α ; für die reine Spiegelung in der YZ -Ebene (nicht mehr durch den Koordinatenursprungspunkt!) haben wir, wenn die Darstellung normal war,

$$(1), \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \dots, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2,$$

bei gespiegelter Darstellung

$$(-1), \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \dots, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2)^3).$$

Wir finden also: im homogenen elektrischen Felde spaltet ein Term mit der azimutalen Quantenzahl l in $l + 1$ Terme auf. Ein neuer Term

¹⁾ Vgl. F. Hund, Linienspektren usw., S. 132. Die Laportesche Regel soll also vom Li ab gelten.

²⁾ Vgl. Fußnote 3 und 4, S. 636.

³⁾ Die Matrizen $\begin{pmatrix} e^{i\pi\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\pi\alpha} \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ gehen durch eine Ähnlichkeitstransformation in die Matrizen $\begin{pmatrix} e^{i\pi\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\pi\alpha} \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ über.

ist einfach, und je nachdem der ursprüngliche Term normal oder gespiegelt war, normal oder gespiegelt, die anderen haben noch zwei Eigenfunktionen und unterscheiden sich in den beiden Fällen nicht in ihren Darstellungseigenschaften.

17. Größe der Aufspaltung und Auswahlregeln. Ein Term mit der Darstellung $\begin{pmatrix} e^{im\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-im\alpha} \end{pmatrix}$ hat die elektrische Quantenzahl m . Bei einer Strahlung, bei der der elektrische Vektor parallel zum Felde ist, ändert sich m nicht (ein normaler Term geht in einen normalen, ein gespiegelter in einen gespiegelten über). Ist der elektrische Vektor der Strahlung senkrecht zum Feld, so kann sich m nur mit $+1$ oder -1 ändern. Wir sehen, daß die Auswahlregeln für schwache Felder durchbrochen sind: es kommt gar nicht mehr darauf an, aus was für einem Term der neue entstanden ist, nur die elektrische Quantenzahl m spielt eine Rolle.

18. Mehr Interesse beanspruchen die Verhältnisse in schwachen Feldern¹⁾, wo wir noch die Störungstheorie von Schrödinger anwenden können. Das Störungspotential ist

$$\sum_{i=1}^n \mathfrak{E} e z_i.$$

Ist keine zufällige Entartung vorhanden, so wird sich der Starkeffekt immer als quadratisch erweisen; wir müssen also, um zu einer Aufspaltung zu gelangen, bis zur zweiten Näherung vorschreiten.

Als linear unabhängige unter den $2l+1$ Eigenfunktionen mit der azimuthalen Quantenzahl l nehmen wir diejenigen heraus, deren Darstellungseigenschaft sich in der Form (11) schreiben läßt: sie haben die Gestalt (13a). Die Eigenfunktionen numerieren wir so, daß wir die azimuthale Quantenzahl und die laufende Nummer des Terms mit dieser azimuthalen Quantenzahl als oberen Index, die Nummer der Eigenfunktion, die zu diesem Term gehört, als unteren Index hinzufügen. Die oberen Indizes sind also bei allen Eigenfunktionen, die zu demselben Term gehören, dieselben, während der untere Index von $-l$ bis $+l$ läuft.

Für die Störungstheorie brauchen wir Integrale der Gestalt

$$(l_1 s_1 m_1; l_2 s_2 m_2)_1 = \int z_1 \Psi_{m_1}^{l_1 s_1} \overline{\Psi_{m_2}^{l_2 s_2}} = \int r_1 \cos \beta \Psi_{m_1}^{l_1 s_1} \overline{\Psi_{m_2}^{l_2 s_2}} \quad (15)$$

(da das i -te Elektron von dem ersten in keiner Weise bevorzugt ist, rechnen wir immer mit dem ersten).

¹⁾ Vgl. auch A. Unsöld, Beiträge zur Quantenmechanik der Atome. Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927, § 10.

Zur Berechnung setzen wir (13 a) in (15) ein:

$$(l_1 s_1 m_1; l_2 s_2 m_2)_1 = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \int D_{m_1 \lambda_1}^{l_1} \chi_{\lambda_1}^{l_1 s_1}(g) \overline{D_{m_2 \lambda_2}^{l_2} \chi_{\lambda_2}^{l_2 s_2}(g)} r_1 \cos \beta \quad (15a)$$

und beachten (12), wodurch wir $D_{m_2 \lambda_2}^{l_2}(\alpha, \beta, \gamma) \cos \beta$ durch $D_{m_2 \lambda_2}^{l_2+1}(\alpha, \beta, \gamma)$ und $D_{m_2 \lambda_2}^{l_2-1}(\alpha, \beta, \gamma)$ ausdrücken. Dann führen wir die Integration über α, β und γ (d. h. über alle Lagen im Raume bei gleicher gegenseitiger Konfiguration der Teilchen) mit Hilfe von Ib und II b aus, indem wir

$$\int D_{m_1 \lambda_1}^{l_1}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_2 \lambda_2}^k(\alpha, \beta, \gamma) = c_{l_1} \delta_{l_1 k} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2}$$

setzen und erhalten für (15a)

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2} \{u c_{l_1} \delta_{l_1, l_2+1} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} + v c_{l_1} \delta_{l_1, l_2-1} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2}\} \chi_{\lambda_1}^{l_1 s_1}(g) \overline{\chi_{\lambda_2}^{l_2 s_2}(g)} r_1 dg,$$

$$u = \frac{\sqrt{(l_2+1)^2 - m_2^2} \sqrt{(l_2+1)^2 - \lambda_2^2}}{(2l_2+1)(l_2+1)}, \quad v = \frac{\sqrt{l_2^2 - m_2^2} \sqrt{l_2^2 - \lambda_2^2}}{(2l_2+1)l_2}.$$

Dies ist für $l_1 = l_2 + 1, m_1 = m_2$

$$(l_2+1, s_1, m_2; l_2 s_2 m_2)_1 = \sum_{\lambda_2} u c_{l_2+1} \int \chi_{\lambda_2}^{l_2+1, s_1}(g) \overline{\chi_{\lambda_2}^{l_2 s_2}(g)} r_1 dg.$$

für $l_1 = l_2 - 1, m_1 = m_2$

$$(l_2-1, s_1, m_2; l_2 s_2 m_2)_1 = \sum_{\lambda_2} v c_{l_2-1} \int \chi_{\lambda_2}^{l_2-1, s_1}(g) \overline{\chi_{\lambda_2}^{l_2 s_2}(g)} r_1 dg.$$

Wir können noch die Abhängigkeit von m — auf die es uns allein ankommt — besser zum Ausdruck bringen, indem wir für $l_1 = l_2 + 1, m_2 = m_1$

$$(l_1 s_1 m_1; l_1-1, s_2, m_1)_1 = \sqrt{l_1^2 - m_1^2} C_{l_1 s_1 s_2} \quad (16a)$$

für $l_1 = l_2 - 1, m_2 = m_1$

$$(l_1 s_1 m_1; l_1+1, s_2, m_1)_1 = \sqrt{(l_1+1)^2 - m_1^2} C'_{l_1 s_1 s_2} \quad (16b)$$

für $m_1 \neq m_2$ und für $|l_1 - l_2| \neq 1$

$$(l_1 s_1 m_1; l_2 s_2 m_2)_1 = 0, \quad m_1 \neq m_2 \quad (16c)$$

$$(l_1 s_1 m_1; l_2 s_2 m_1)_1 = 0, \quad |l_1 - l_2| \neq 1. \quad (16d)$$

Ist der eine Term normal, der andere gespiegelt, so gilt offenbar auf alle Fälle

$$(l_1 s_1 m_1; l_2, s_2, m_2)_1 = 0. \quad (16e)$$

In diesen Formeln hängt $C_{l_1 s_1 s_2}$ und $C'_{l_1 s_1 s_2}$ nicht mehr von m_1 ab. Da diese Formeln (16a), (16b), (16c), (16d) und (16e) nicht nur für das erste, sondern für alle Elektronen gelten, gelten sie auch für die Summe $\sum_i (l_1 s_1 m_1; l_2 s_2 m_2)_i$, nur daß die Zahlen $C_{l_1 s_1 s_2}$ und $C'_{l_1 s_1 s_2}$ eine etwas andere Bedeutung haben.

Jetzt können wir die Schrödingersche Störungstheorie anwenden. Für den linearen Effekt kommen hierbei — solange keine zufällige Entartung auftritt — nur Ausdrücke der Art

$$(l_1 s_1 m_1; l_2 s_2 m_2)$$

in Frage. Diese verschwinden aber wegen (16 d). Es ist nur ein quadratischer Effekt zu erwarten.

Die Existenz eines linearen Effekts hängt also (z. B. bei dem Wasserstoffatom) mit einer zufälligen Entartung zusammen. Auch in der älteren Theorie war dies ähnlich der Fall.

Wir können noch das quadratische Glied berechnen. Die Verschiebung des Eigenwerts, der zu der Eigenfunktion $\Psi_{m_1}^{l_1 s_1}$ gehört, ist

$$\Delta E_{l_1 s_1 m_1} = \mathfrak{E}^2 e^2 \sum_{l_2 s_2 m_2} \frac{(l_1 s_1 m_1; l_2 s_2 m_2)^2}{E_{l_1 s_1} - E_{l_2 s_2}}$$

oder wegen (16 c), (16 d) und (16 a), (16 b)

$$\Delta E_{l_1 s_1 m_1} = \mathfrak{E}^2 \{ (l_1^2 - m_1^2) A' + ((l_1 + 1)^2 - m_1^2) B' \}$$

wo A' und B' nicht mehr von m abhängen. Anders geschrieben

$$\Delta E_{l s m} = \mathfrak{E}^2 (A_{l s} - B_{l s} m^2). \quad (17)$$

Die Zusatzenergie ist für die m -te und — m -te Eigenfunktion dieselbe, was ja auch natürlich ist, da diese Entartung selbst bei einem starken Feld (Punkt 16) nicht aufgehoben wird. Die absolute Größe der Verschiebung und Aufspaltung (A und B) läßt sich nicht allgemein angeben, jedoch gibt unsere Formel (17) das Bild der Aufspaltung an.

Dieselbe Abhängigkeit von m findet sich auch bei R. Becker¹⁾, dessen Theorie auch eine sehr gute Abschätzung von A und B ermöglicht. Auf Grund der Quantenmechanik hat seine Rechnung A. Unsöld²⁾ wiederholt, der im wesentlichen zu derselben Formel gelangt.

Unsere Formel (17) muß — wenigstens für Singulettssysteme — etwa ebenso genau gelten wie z. B. die Formeln für die Aufspaltung bei dem Zeemaneffekt. Leider ist sie am experimentellen Material vorläufig nicht zu prüfen, da man bisher eine wirkliche Aufspaltung (außer natürlich bei H) kaum erreicht hat.

In der Fig. 2 ist das Bild eines solchen Effekts schematisch aufgezeichnet. Bei den vier aufgezeichneten Termen (ein S -, P -, D - und B -Term) sind die Linien mit $m = 0$ untereinander gezeichnet, und die $B_{l s}$ sind bei allen vieren gleich groß angenommen, was in Wirklichkeit

¹⁾ ZS. f. Phys. 9, 332, 1922.

²⁾ l. c.

natürlich nicht der Fall sein wird. Die gestrichelten Linien bedeuten Übergänge, die Zahlen auf ihnen sind Intensitäten.

19. Ich möchte noch kurz auf die Verhältnisse im magnetischen Felde eingehen. Zu diesem Zwecke muß man wieder die Überlegungen des Punktes 8 heranziehen.

Ein Term habe die azimutale Quantenzahl l und gehöre zu einem Multiplettsystem M . Bis kein Feld da ist, ist die Substitutionsgruppe der Differentialgleichung (vgl. Punkt 11) das direkte Produkt der dreidimensionalen Drehspiegelungsgruppe IIIa mit der symmetrischen Gruppe I. Die Darstellung unseres Termes entsteht, indem wir die Darstellung, die zum Multiplettsystem M gehört, mit der $2l + 1$ dimensionalen Darstellung der Drehgruppe kombinieren. Ich nehme die letztere Darstellung in der Form (1X) an und das entstehende magnetische Feld in der Richtung der Z-Achse. Unsere Darstellung ist dann als Darstellung des direkten Produkts der symmetrischen Gruppe I mit der Gruppe IIIc bereits ausreduziert. Sie hat $2l + 1$ irreduzible Bestandteile. Diese sind zusammen-

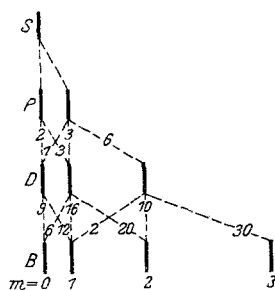


Fig. 2.

gesetzt aus derjenigen Darstellung der Gruppe I, die zu unserem Multiplettsystem gehört, mit einer der folgenden Darstellungen von IIIc

$$(e^{-il\alpha}), (e^{-i(l-1)\alpha}) \dots (e^{-i\alpha}), (1), (e^{i\alpha}) \dots (e^{il\alpha})$$

für eine Drehung. Diese $2l + 1$ Darstellungen sind die Darstellungseigenschaften der entstandenen $2l + 1$ Terme.

Dieses Resultat ist von der speziellen Gestalt der Schrödingerschen Gleichung sowie von der Darstellungseigenschaft der Gruppe I, die zu unserem Multiplettsystem M gehört, wesentlich unabhängig. Trotzdem zeigt es sich, daß die Aufspaltung immer in eine ungerade Anzahl von Komponenten eintritt, was bekanntlich der Erfahrung bei Dublett-, Quartett- usw. Systemen widerspricht. Diese Schwierigkeit tritt natürlich nicht nur an dieser Stelle auf; sie ist aber hier am krassesten zu formulieren. Es scheint mir, daß hier zur Erklärung der Verhältnisse noch ein wesentlicher Punkt fehlt.

20. Wir könnten nun — ebenso wie bei dem Starkeffekt — durch Berücksichtigung der speziellen Gestalt der Schrödingerschen Gleichung (in der allerdings das rotierende Elektron auf keine Weise

berücksichtigt ist) eine Aufspaltungsformel erhalten. Es würde sich ¹⁾ — wie zu erwarten — die für Singulettssysteme gültige Formel des normalen Zeemaneffekts ergeben (Aufspaltungsfaktor $g = 1$). Ebenso könnten wir die Auswahlregel im beliebig starken Feld berechnen, was allerdings ein etwas komplizierteres Resultat ergibt. Für schwache Felder stehen die Integrale für die Intensitäten der π -Komponenten fertig in (16a) oder (16b) da, die Intensitäten der σ -Komponenten ergeben sich ebenso einfach durch Anwendung der Formel (12a) und (12b). Wenn wir die magnetische Quantenzahl mit m bezeichnen, so gilt für einen Übergang

$$\left. \begin{array}{ll} l, m \rightarrow l + 1, m & (\pi\text{-Komponente}) \\ l, m \rightarrow l + 1, m + 1 & (\sigma\text{-Komponente}) \\ l, m \rightarrow l + 1, m - 1 & (\sigma\text{-Komponente}) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Relative Intensitäten} \\ (l + 1)^2 - m^2 \\ \frac{1}{2}(l + 1 + m)(l + 2 + m) \\ \frac{1}{2}(l + 1 - m)(l + 2 - m) \end{array} \quad (18)$$

Auch diese Formeln gelten für Singulettssysteme.

21. Als vorletzten Punkt unserer Überlegungen behandeln wir das sukzessive Einfangen von Elektronen von einem Ion. Wir werden hierbei von dem im wesentlichen von Heisenberg (l. c.) gegebenen Schema der Zuordnung der Darstellungen zu Multiplettsystemen ausgehen, die in Punkt 12 beschrieben ist.

Unsere Aufgabe besteht eigentlich aus zwei Teilen. Im ersten Teil²⁾ gehen wir von einem „ungestörten“ System aus, in dem keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen vorhanden ist und diese nur unter der Einwirkung des Kerns stehen. Dann sind die Eigenfunktionen Produkte von Funktionen der Koordinaten nur je eines Elektrons, oder lineare Kombinationen solcher Produkte. Es läßt sich dann jedem Elektron i eine Hauptquantenzahl N_i und eine Azimutalquantenzahl l_i zuordnen. Wir fragen nun, was für Terme (Multiplettsystem und Azimutalquantenzahl l des Atoms) aus diesem Term entstehen, wenn wir die Wechselwirkung zwischen den Elektronen langsam, als Störung angewachsen denken. Wir haben also zu jedem Elektron eine Azimutalquantenzahl zugeordnet und fragen, wie sich diese zu der gesamten azimutalen Quantenzahl des Atoms zusammensetzen. Dieser Teil der Aufgabe läßt sich auch ganz formal erledigen; ich werde indessen hier eine etwas andere Behandlung wählen.

¹⁾ Siehe auch M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925, und E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 139, 1926.

²⁾ Vgl. F. Hund, Linienspektren usw. §§ 24, 25.

Die zweite Frage¹⁾ betrifft die Zuordnung der einzelnen Seriegrenzen des Atoms zu Termen des Ions. Es ist mir leider nicht gelungen, diese Aufgabe in dieser Allgemeinheit zu lösen, obwohl es mit den hier entwickelten Methoden durchaus möglich sein muß. Ich verzichte daher auf die Behandlung dieser Frage.

22. Wir müssen hier eine kleine Hilfsbetrachtung einschalten. Es sei ein System von n gleichen Teilchen gegeben, die alle unter der Wirkung einer Kraft stehen (man denke an die n Elektronen des Atoms, wobei die Wechselwirkung vernachlässigt ist). Die Eigenfunktionen dieses Systems sind Produkte von Eigenfunktionen der einzelnen Teilchen, oder Summen solcher Produkte. Insbesondere betrachten wir einen Zustand, in dem d Bahnen doppelt besetzt sind, alle anderen einfach. Zu einem Term gehören dann $\frac{n!}{2^d}$ Eigenfunktionen. Lassen wir nun die Wechselwirkung zwischen den Teilchen eintreten, so spalten die Terme im allgemeinen auf, und es entstehen solche, deren Darstellungen für Substitutionsgruppen der Art I irreduzibel sind. Die Frage ist nun, wieviel Terme einer bestimmten Darstellungseigenschaft aus einem bestimmten, „ungestörten“ Term entstehen. Das Problem wurde für den Fall $d = 0$ bereits in einer vorangehenden Mitteilung gelöst²⁾, die $N_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_q}$ geben die Zahlen der Terme an, die zu der Darstellung $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_q$ gehören ($\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_q = n$). Im allgemeinen ist das Problem etwas verwickelter, glücklicherweise interessieren uns aber nur diejenigen Termsysteme (vgl. Punkt 12), bei denen in der partition nur die Zahlen 1 und 2 vorkommen. Die Anzahl der Zweier bezeichnen wir mit z , die Anzahl der Einser ist dann $n - 2z$, die Multiplizität des Terms $n - 2z + 1$.

Das Resultat der Rechnung, die ich nicht anführen möchte (sie ist mit der für $d = 0$ vollkommen analog, nur erfordert sie etwas mehr Rechenarbeit), ist folgendes: Aus einem ungestörten Term mit d doppelt besetzten Bahnen entstehen

$$\binom{n-2d}{z-d} - \binom{n-2d}{z-d-1} \quad (19)$$

Terme der Multiplizität $n - 2z + 1$.

¹⁾ Vgl. F. Hund, Linienspektren usw. § 39.

²⁾ E. Wigner, ZS. f. Phys. 40, 883, 1927.

Diese Formel gilt natürlich auch für $d = 0$ und ist in diesem Falle — wie man sich leicht überzeugt — mit der Formel für $N_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_q}$ identisch, wenn nämlich alle λ gleich 1 oder 2 sind.

23. Wir betrachten nunmehr ein „ungestörtes“ Atom mit n Elektronen mit den Hauptquantenzahlen $N_1, N_2, \dots, N_n$ und den Azimutalquantenzahlen $l_1, l_2, \dots, l_n$. Die direkte Berechnung der Aufspaltung der Eigenwerte ist zwar durchaus möglich, doch kommt man einfacher zum Ziele, wenn man sich ein schwaches magnetisches Feld angelegt denkt und so den $2l_i + 1$ fachen Term des i ten Elektrons in $2l_i + 1$ Terme zerlegt. Dann ist unsere Aufgabe einfach die: Ein Elektron ist auf einer der $2l_1 + 1$ Bahnen N_1, l_1, m_1 (m_1 läuft von $-l_1$ bis $+l_1$), ein zweites auf einer der $2l_2 + 1$ Bahnen N_2, l_2, m_2 usw. und schließlich ein Elektron auf einer der $2l_n + 1$ Bahnen N_n, l_n, m_n (m_n läuft von $-l_n$ bis $+l_n$). Es ist nun zu beachten, daß die magnetische Quantenzahl m des Atoms aufgebaut aus Elektronen mit den magnetischen Quantenzahlen $m_1, m_2, \dots, m_n$ gleich $m_1 + m_2 + \dots + m_n$ ist. Die Eigenfunktion des Atoms ist nämlich das Produkt der Eigenfunktionen der Elektronen, diese multiplizieren sich bei einer Drehung mit dem Winkel α um die magnetische Feldachse mit $e^{im_1\alpha}, e^{im_2\alpha}, \dots, e^{im_n\alpha}$, die Eigenfunktion des Atoms also mit $e^{i(m_1+m_2+\dots+m_n)\alpha}$.

Hiernach können wir alle etwa $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \dots (2l_n + 1)$ Zustände separat betrachten, die durch spezielle Wahl der $m_1, m_2, \dots, m_n$ entstehen und auf alle separat das Ergebnis des vorangehenden Punktes anwenden. Dieses genügt offenbar, da Fälle, wo mehr als zwei Elektronen dieselben drei Zahlen N, l, m haben, für uns überhaupt ausscheiden (Punkt 12).

24. Ich möchte dies an einem Beispiel illustrieren. Es seien ein $1p$ - und zwei $2p$ -Elektronen vorhanden ($N_1 = 1, N_2 = N_3 = 2, l_1 = l_2 = l_3 = 1$). Die erste Spalte in Tabelle 1 repräsentiert durch die drei Striche ||| die drei Bahnen $N = 1, l = 1, m = -1, 0, +1$, in der zweiten Spalte sind die drei Striche die drei Zustände $N = 2, l = 1, m = -1, 0, +1$. Die Punkte auf den Strichen bedeuten Elektronen, die in diesem Zustand sind, d die Anzahl der doppelt besetzten Bahnen, m sind magnetische Quantenzahlen des Atoms, also $m_1 + m_2 + m_3$. Darunter stehen die Ausdrücke

$$\binom{n-2d}{s-d} - \binom{n-2d}{s-d-1}, \quad (19)$$

Tabelle 1.

$m =$	$N=1, l=1$			$N=2, l=1$			d	$z=0, \text{Quartett}$					$z=1, \text{Dublett}$						
	-1	0	1	-1	0	1		-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
				↑	↓	↓	1						1						
				↑	↑	↓	0	1						2					
	↑	↓	↓	↑	↓	↑	0		1						2				
				↑	↑	↓	1			1					1				
				↑	↑	↓	0									2			
				↑	↑	↓	1										1		
				↑	↑	↓	1												
				↑	↑	↓	0		1	1				1	1				
				↑	↑	↓	0			1	1					2	2		
				↑	↑	↓	1									1	1		
				↑	↑	↓	0				1	1					2	2	
				↑	↑	↓	1												1

die angeben, wieviel solche Terme entstehen. Es entsteht also ein Quartetterterm mit $m = -2$, zwei mit $m = -1$, drei mit $m = 0$, zwei mit $m = 1$ und einer mit $m = 2$. Diese kann man nur in ein ${}^4D, {}^4P, {}^4S$ zusammenfassen. Ähnlich erhalten wir für die Dubletterme ${}^2B, {}^2D, {}^2D, {}^2P, {}^2P, {}^2P, {}^2S$. Es sind dies offenbar durchweg dieselben Terme, die nach dem vorhandenen empirischen Material erwartet werden müssen. (Vgl. z. B. F. Hund, l. c. § 24, 25, wo hierfür viele Beispiele gegeben sind.)

Auf die empirische Bedeutung dieses Aufbauprinzips hinzuweisen, ist kaum notwendig, kann man doch bekanntlich mit seiner Hilfe einen großen Teil des Baues der Serienspektren sowie des periodischen Systems erklären.

25. Wir untersuchen noch die Frage, welche Terme normal und welche gespiegelt sind. Da die Eigenfunktionen eines Elektrons immer normal sind (Punkt 14), so geht die Eigenfunktion des i ten Elektrons bei der Spiegelung durch den Koordinatenursprungspunkt in den $(-1)^{l_i}$ fachen Wert über. Die ganze Eigenfunktion des Atoms geht in den $(-1)^{l_1 + l_2 + \dots + l_n}$ fachen Wert über. Ist also l die azimutale Quantenzahl des ganzen Atoms, so ist der zugehörige Term normal oder gespiegelt, je nachdem $(-1)^{l_1 + l_2 + \dots + l_n - l}$ gleich $+1$ oder -1 ist. Nun kommen Übergänge nur von normalen in normale, von gespiegelten in gespiegelte Terme vor. $l_1 + l_2 + \dots + l_n - l$ kann sich also nur um eine gerade Zahl ändern. Da sich l nur um $+1$ oder -1 ändert, darf sich $l_1 + l_2 + \dots + l_n$ nur um eine ungerade Zahl ändern. Dies ist der Inhalt

der Laporteschen Regel. Es ist merkwürdig, wie wenig anschaulich diese Deutung ist, so daß man die in der älteren Quantentheorie von W. Heisenberg¹⁾ gegebene Deutung kaum wiedererkennen kann.

26. Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß es leicht ist — nicht nur die Kugelsymmetrie aller S -Terme [die ja von unserem Standpunkte aus trivial ist]²⁾ — zu beweisen, sondern das Verschwinden der Dipolmomente aller stationären Zustände zu zeigen. Auch die Quadrupolmomente lassen sich berechnen. Ich möchte aber hierauf nicht eingehen, da die vorliegende Note ohnehin schon allzu lang geworden ist. Die Bedeutung dieser Beziehungen besteht hauptsächlich in der zuerst von A. Unsöld³⁾ bemerkten Tatsache, daß man bei jeder Störungsrechnung in erster Näherung so rechnen kann, wie wenn die elektrische Ladung nach der Schrödingerschen Formel über den ganzen Raum „verschmiert“ wäre und nach den Regeln der klassischen Elektrostatik wirken würde.

27. Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu zeigen, daß man durch ganz einfache Symmetriebetrachtungen über die Schrödingersche Differentialgleichung schon einen wesentlichen Teil der rein qualitativen spektroskopischen Erfahrung erklären kann.

Wie die in Punkt 19 gestreifte Schwierigkeit zu beheben ist, vermag ich nicht zu sagen. Es erscheint einem zunächst recht schwierig, mit einer Differentialgleichung mit eindeutigem ψ eine Aufspaltung in eine gerade Anzahl von Komponenten im magnetischen Felde herauszuholen. Auch zeigen sich noch einige andere Schwierigkeiten in solchen Fällen, wo die rotierenden Elektronen eine Rolle spielen.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Techn. Hochschule.

¹⁾ ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.

²⁾ Zu diesem Ergebnis kommt auch A. Unsöld (l. c.) für S -Terme wasserstoffähnlicher Spektren und für abgeschlossene Schalen (die natürlich in unserem Sinne auch S -Terme sind), indem er sich für die Wechselwirkung der Elektronen auf die erste bzw. zweite Näherung beschränkt. Vgl. auch A. Sommerfeld, Phys. ZS. **28**, 231, 1927.

³⁾ l. c.