

Über die magnetischen Momente der Atomkerne (Zs. f. Phys. 60 (1929))
von E. Fermi in Rom. (S. 320 - S. 333)

1. Die Hyperfeinstrukturen der Atomkerne spektren rühren be-
kanntlich in den meisten Fällen von der Kopplung des Eigenmoments
des Kernes mit dem totalen Impulsmoment der Elektronen her.
Durch einen Vergleich der beobachteten Hyperfeinstrukturen mit
der einer theoretischen Berechnung dieser Kopplung kann man
also einen Wert des magnetischen Moments des Kernes ableiten.
Für die meisten Atome bietet jedoch eine solche theoretische
Berechnung wegen der Anwesenheit von vielen Valenzelektronen
große Schwierigkeiten. Viel einfacher ist der Fall der
Alkaliatome.

Die Hyperfeinstrukturen der Alkalien wurden bisher für Cs und Na
untersucht. Jackson* hat die Hyperfeinstrukturen für drei Dublette
der Hauptserie des Cs mit dem Ergebnis beobachtet, daß alle
Linien aus zwei Komponenten mit einem Abstand von λ ungefähr
0,3 Wellenzahlen bestehen. H. Schüler hat die Hyperfeinstrukturen
der D-Natriumlinien untersucht; sein Ergebnis ist, daß diese
Linien Dublette mit einem Komponentenabstand von etwa 0,02 Å,
d. h. ungefähr 0,06 Wellenzahlen, sind.

Aus der Tatsache, daß z. B. alle Linien der Hauptserie des Cs unge-
fähr denselben Komponentenabstand aufweisen, dürfte man
annehmen, wie auch Jackson es tut, daß der größte Teil der
Aufspaltung von einer Hyperfeinstrukturen des Grundterms $6^2S_{1/2}$ des
Cs herrührt. Die kleineren beobachteten Unterschiede in den Auf-
spaltungen der verschiedenen Linien rühren dagegen wahrscheinlich
von ungeklärten Strukturen der p-Forme her.

Sei K (in Einheiten $\frac{h}{2\pi}$ gemessen) das mechanische Momente
des Kernes. Nach den gewöhnlichen Regeln für die Kopplung der
Quantenvektoren hat man dann zu erwarten, daß der Grundterm
der Alkalien (mit totalem elektrischem Impulsmoment $\frac{1}{2}$) sich
in zwei Terme mit totalem Moment (Kernmoment + Elektronen-

* D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. 121, 432, 1928

** H. Schüler, Naturw. 16, 1512, 1928

moment)

$$f_1 = k + \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad f_2 = k - \frac{1}{2}$$

aufspaltet. Dies ist in Einklang mit der beobachteten Dubletthyperfeinstruktur, wenn man annimmt, dass eine eventuelle kompliziertere Struktur der p-ferne nicht aufgelöst werden kann. Aus der einfachen Angabe der Größe der Hyperfeinstrukturaufspaltung scheint es nicht möglich, oder jedenfalls sehr gewagt, etwa auf den Wert von k zu schließen zu wollen. Einfacher und sicherer für die Bestimmung von k ist wahrscheinlich die Beobachtung des Intensitätsverhältnisses der beiden Hyperstrukturkomponenten. Nach den gewöhnlichen Intensitätsregeln, welche sich auch für den Fall der Hyperfeinstrukturen ohne Mühe quantenmechanisch bestätigen lassen, findet man nämlich für die beiden Komponenten das Intensitätsverhältnis

$$\frac{2f_1 + 1}{2f_2 + 1} = \frac{k + 1}{k} \quad (1)$$

also das Verhältnis $3, 2, \frac{5}{3}, \dots, 1$ für $k = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots, \infty$.

Jackson gibt keine Angaben über das Intensitätsverhältnis der Komponenten. Schüler schätzt das Intensitätsverhältnis für den Fall des Natriums auf 2 bis 2,5. Für Na kann man also $k = 1$ als wahrscheinlichstes Kernmoment annehmen; es ist jedoch wohl möglich, dass das Moment etwa $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ ist.

2. Unser Problem besteht jetzt in der Berechnung der Feinstrukturen, welche man für ein Alkaliatom theoretisch zu erwarten hat; aus einem Vergleich mit den experimentell gefundenen Aufspaltungen werden wir nachher Schlüsse auf den Wert des magnetischen Kernmomentes ziehen können. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Hargreaves* eine magnetische Hyperfeinstrukturtheorie für Atome mit einem Elektron ausgeführt. Er nimmt ein Kernmoment $k = \frac{1}{2}$ an und wendet die Pauli-Darwinsche Theorie des Elektrons an. In der Theorie von Hargreaves wird die

* J. Hargreaves, Proc. Roy. Soc. 124, 568, 1929

magnetische Wechselwirkungsenergie der magnetischen Eigenmomente des Kerns und des Elektrons vernachlässigt. Die von dieser Wechselwirkung herrührenden Glieder sind aber, wie man leicht nachrechnet, von derselben Größenordnung der Wechselwirkung zwischen Kernspin und Bahnmoment und müssen deshalb mitgerechnet werden.

Für die s-ferne hat ich die Diracsche Theorie des Elektrons benutzt, weil die Paulische Theorie in diesem Falle zu keinem vernünftigen Ergebnis führt. Da der Fall der s-ferne der wichtigste ist, weil der größte Teil der Aufspaltung, wie oben bemerkt, aus der Aufspaltung dieser ferne herrührt, habe ich für die s-ferne die Formeln für k einen beliebigen Wert des mechanischen Kernmomentes k aufgestellt. Für die p-ferne habe ich die einfachere Paulische Theorie mit $k = \frac{1}{2}$ angewandt, indem aber auch die magnetischen Wechselwirkung von Kern- und Elektronspin mit berücksichtigt wurde.

Für die p-ferne ist die eine numerische Berechnung der Elektroneneigenfunktion nicht notwendig, weil die in den Formeln vorkommenden Konstanten aus den bekannten Aufspaltungen der p-ferne durch die Wirkung des elektronischen Eigenmoments mit genügender Annäherung abgeleitet werden können. Dies Verfahren ist für die s-ferne selbstverständlich unmöglich, und man ist in diesem Falle auf eine numerische Auswertung der Eigenfunktion angewiesen. Diese Auswertung habe ich für die Grundterme des Na und des Cs mit Hilfe der statistischen Betrachtung der Elektronen im Atom* gemacht; eine größere Genauigkeit würde man vielleicht mit der Hartreeschen**

Methoden des „self consistent field“ erhalten. Da aber die Rechnungen mit dieser Methode etwas umständlicher sind,
* Vgl. z. B. den Artikel des Verfassers in: Falkenbagen, Quantentheorie und Chemie, Leipzig 1928
** D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89, 1928

habe ich mich mit der Annäherung der statistischen Methode begnügt.

Am Ende dieser Arbeit werde ich die Beweise für die erhaltenen Formeln kurz angeben. Ich möchte hier die Resultate darstellen und die Folgerungen diskutieren, welche sich aus ihnen ableiten lassen.

Die Wirkung des Eigenmoments des Kerns auf die S-ferme besteht in einer Aufspaltung in zwei Terme mit dem Energieunterschied

$$\Delta(S) = \frac{8\pi}{3} \frac{2k+1}{k} \mu \mu_0 \psi^2(0) \quad (2)$$

$$\mu_0 = \frac{e h}{m c}$$

Hier ist μ_0 das Bohrsche Magneton, μ das magnetische Moment des Kerns, $\psi(0)$ der Wert der normierten Eigenfunktion des Elektrons am Orte des Kerns.

Für die p-ferme habe ich die Rechnungen nur für den Fall $k = \frac{1}{2}$ ausgeführt. In diesem Falle spaltet sich jeder p-ferme in zwei Terme. Die Aufspaltung ist für die ${}^2P_{1/2}$ -ferme (vgl §5)

$$\Delta({}^2P_{1/2}) = \frac{32}{3} \mu \mu_0 \frac{1}{r^3} \quad (3)$$

$$\frac{1}{r^3} = \int \frac{1}{r^3} \psi^2 dr \quad (4)$$

den Mittelwert von $\frac{1}{r^3}$ darstellt.

Die Aufspaltung der ${}^2P_{3/2}$ -ferme ist

$$\Delta({}^2P_{3/2}) = \frac{64}{15} \mu \mu_0 \frac{1}{r^3} \quad (5)$$

Zur Auswertung der S-ferme ist es notwendig, wie oben bemerkt, die Eigenfunktionen des Elektrons numerisch zu berechnen. Das habe ich für die Grundterme 6S des Cs und 3S des Na ausgeführt,

es ergab sich

$$\begin{aligned} \text{für Cs } \psi^2(0) &= 2,7 \cdot 10^{25}, \\ \text{für Na } \psi^2(0) &= 2,45 \cdot 10^{24}. \end{aligned}$$

Aus (2) erhalten wir jetzt, indem wir für das Bohrsche Magneton seinen Wert einsetzen und die Aufspaltungen in Wellenzahlen ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} \text{für Cs } \Delta(6S) &= 146 \frac{\mu}{\mu_0} \frac{2k+1}{k} \\ \text{für Na } \Delta(3S) &= 13,4 \frac{\mu}{\mu_0} \frac{2k+1}{k} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Zur Berechnung der Aufspaltungen (3) und (5) der p-ferme ist die Kenntnis der Eigenfunktionen, wie bereits gesagt, nicht notwendig. Man findet nämlich (vgl §5), daß mit genügender Annäherung

$$\frac{1}{r^3} = \frac{\delta}{32 \mu_0^2} \quad (7)$$

wo δ den Energieunterschied zwischen den beiden Termen ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ darstellt.

Setzen wir diesen Ausdruck in (3) und (5) ein, so finden wir die folgenden Hyperfeinstrukturaufspaltungen für den ${}^2P_{1/2}$ -ferme

$$\Delta({}^2P_{1/2}) = \frac{32}{92} \frac{\mu}{\mu_0} \delta \quad (8)$$

für den ${}^2P_{3/2}$ -ferme

$$\Delta({}^2P_{3/2}) = \frac{64}{452} \frac{\mu}{\mu_0} \delta \quad (9)$$

Der erste p-ferme des Cs, 6P, hat eine elektronische Aufspaltung $\delta = 554$ Wellenzahlen; aus (8) und (9) bekommen wir also, da $2 = 55$,

$$\Delta(6{}^2P_{1/2}) = 36 \frac{\mu}{\mu_0} \quad \text{und} \quad \Delta(6{}^2P_{3/2}) = 14 \frac{\mu}{\mu_0}$$

alles in Wellenzahlen ausgedrückt. Die aus (6) in der Annahme $k = \frac{1}{2}$ für den Grundterm des Cs folgende Aufspaltung ist $584 \frac{\mu}{\mu_0}$. Diese Aufspaltung ist also mehr als zehnmal größer als die Aufspaltungen der p-ferme. Hierdurch wird das experimentelle Ergebnis gerechtfertigt, p-fermen her. daß man immer Dublette (fer) beobachtet, weil die viel kleineren, von den p-fermen her rührenden Strukturen nicht aufgelöst werden können.

Aus den bekannten Hyperfeinstrukturaufspaltungen (0,3 für Cs und 0,06 für Na) kann man mit Hilfe von (6) das Verhältnis μ_0/μ des Bohrschen Magnetons zum magnetischen Moment des Kernes berechnen, wenn man den Wert von k kennt. Die unter der Annahme von verschiedenen Werten von k für dies Verhältnis sich ergebenden Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| $k =$ | $\frac{1}{2}$ | 1 | $\frac{3}{2}$ | ∞ |
|-------|---------------|------|---------------|----------|
| Cs | 1950 | 1460 | 1300 | 980 |
| Na | 890 | 670 | 600 | 450 |

Wie bei oben bemerkt, kann der Wert von k aus den Intensitätsverhältnissen der beiden H.F.S. Komponenten gewonnen werden; der wahrscheinlichste Wert für Natrium ist $k=1$. Wir sehen also als wahrscheinlichsten Wert des magnetischen Moments des Natriumkerns $\mu_0/670$ an.

Die in den Angaben der Tabelle möglichen Fehler rühren teilweise von der Unsicherheit der Aufspaltungsmessungen, teilweise von der statistischen Auswertung der Eigenfunktionen her. Diese letztere Fehlerquelle könnte einen Fehler von 20 bis 30% verursachen. Die Genauigkeit der Messungen ist wahrscheinlich viel größer.

3. Es hat ein gewisses Interesse, diese Ergebnisse mit den Hypothesen zu vergleichen, welche man über den Magnetismus der Kerne machen kann. In Analogie zum Verhalten des Elektrons könnte man annehmen, wie es z.B. Jackson für den Fall $k=\frac{1}{2}$ tut, daß das magnetische Moment eines Kernes durch

$$\mu = 2k \frac{Ze\hbar}{4\pi mc}$$

gegeben wird, wo m die Masse des Kernes darstellt. Das Verhältnis des Bohrschen Magnetons zum magnetischen Moment des Kernes würde dann

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 1840 \frac{M}{22k} = 920 \frac{M}{2k}$$

sein, wo M das Atomgewicht darstellt. Für den Fall des Cs ist $\frac{M}{2} = 2,41$. Es würde sich also $\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{2220}{k}$ ergeben. Durch Vergleich mit den Ergebnissen der vorigen Tabelle würde man für k einen Wert in der Nähe von 2 erhalten. Die Hypothese scheint aber für den Fall des Natriums unhaltbar. Für dies Element ist nämlich $\frac{M}{2} = 2,09$; man würde also $\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{1920}{k}$ bekommen. Durch Vergleich mit der Tabelle würde sich für k ein Wert von 3 bis 4 ergeben. Ein so hoher Wert von k scheint jedoch nach den schülerischen Angaben über das Intensitätsverhältnis der H.F.S. Komponenten ausgeschlossen. 4. In diesem letzten Teile der Arbeit wollen wir die Beweise für die bisher benutzten Formeln (2), (3), (5) und (7) kurz angeben.

Zuerst wollen wir die Theorie der Aufspaltung der s -Terme entwickeln. Für diesen Zweck schreiben wir die Diracsche relativistische Hamiltonianfunktion in die Form

$$W = eV - c\alpha \cdot (p - \frac{e}{c}A) - (\beta + 1)mc^2, \quad (10)$$

wo p den Impuls des Elektrons (also den Operator $\frac{\hbar}{i}\text{grad}$) bedeutet; β und α sind bzw. ein γ -Skalar und ein γ -Vektor, welche als Operatoren durch die Matrizen

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \quad \alpha_x = \begin{pmatrix} & 1 & & \\ 1 & & & \\ & & & 1 \\ & & & & -1 \end{pmatrix} \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} & & i & \\ & & & -i \\ i & & & \\ -i & & & \end{pmatrix} \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

dargestellt werden. Das elektrische Potential V hängt für den Fall eines Alkaliatoms nur vom Radiusvektor r ab. Um die Theorie vollständig konsequent durchzuführen, sollte man den Kern nach einer der Diracschen Theorie des Elektrons ähnlichen Methode behandeln; dies scheint aber sehr schwierig zu sein. Wir können indessen eine gemischte Methode anwenden, und zwar das Elektron mit der Diracschen Theorie, den Kern mit einer der Paulischen Theorie des Elektrons ähnlichen Methode behandeln. Zur Rechtfertigung dieses Verfahrens

sei bemerkt, daß die Unterschiede zwischen der Diracschen und der Paulischen Behandlungsweise für den Fall des Kernes wegen seiner großen Masse und kleiner Geschwindigkeit praktisch verschwinden dürften.

Wir nehmen also an, daß μ_x, μ_y, μ_z die Komponenten des magnetischen Moments des Kernes darstellen. μ_x, μ_y, μ_z sind g -Zahlen mit den Eigenwerten

$$\mu, \frac{\mu}{k}(k-1), \frac{\mu}{k}(k-2), \dots, -\frac{\mu}{k}(k-1), -\mu \quad (12)$$

μ_x, μ_y, μ_z genügen den V.R.

$$\mu_x \mu_y - \mu_y \mu_x = i \frac{\mu}{k} \mu_z \quad \mu_z \mu_x - \mu_x \mu_z = i \frac{\mu}{k} \mu_y \quad (13)$$

$$\mu_x \mu_y - \mu_y \mu_x = i \frac{\mu}{k} \mu_z$$

und sind mit $x, y, z, p_x, p_y, p_z, \alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ vertauschbar.

Das von magnetischen Moment des Kernes herrührende Feld kann vom Vektorpotential $\mathbf{U} = \frac{[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}]}{r^3}$ abgeleitet werden; wir haben also

$$U_x = \frac{1}{r^3} (2\mu_y - y\mu_z) \quad U_y = \frac{1}{r^3} (x\mu_z - z\mu_x) \quad (14)$$

$$U_z = \frac{1}{r^3} (y\mu_x - x\mu_y)$$

Gehen wir mit diesem Ausdruck für W in (10) ein, so finden wir

$$W = eV - c \boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{p} - (\beta + 1) m c^2 + \frac{e}{r^3} [\alpha_x (2\mu_y - y\mu_z) + \alpha_y (x\mu_z - z\mu_x) + \alpha_z (y\mu_x - x\mu_y)] \quad (15)$$

Das letzte Glied stellt die von der Wirkung des Kernmagnetismus herrührende Störung dar. Die Störungsenergie ist also

$$W = \frac{e}{r^3} [\quad] \quad (16)$$

Wenn wir von der Wirkung des Eigenmoments des Kernes absehen,

besteht jede Eigenfunktion aus vier Funktionen

$$\Psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$$

der Ort koordinaten x, y, z allein. Die beiden erste dieser Funktionen ψ_1 und ψ_2 sind sehr klein in bezug auf ψ_3 und ψ_4 ; in erster Näherung hat man nämlich

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{i\hbar}{4\pi mc} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_4 + \frac{\partial}{\partial z} \psi_3 \right\} \\ \psi_2 &= \frac{i\hbar}{4\pi mc} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_3 - \frac{\partial}{\partial z} \psi_4 \right\} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

ψ_3 und ψ_4 genügen in erster Näherung der gewöhnlichen nichtrelat. Schrödingergleichung. Sieht man von der Wirkung des Kernmoments ab, so sind die s -Term zweifach entartet. Die beiden Eigenfunktionen eines s -Terms sind bekanntlich in erster Näherung die folgenden (vier Funktionen für jede Eigenfunktion)

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{F}_1 &= \left[\frac{i\hbar}{4\pi mc} \cos \Theta \psi(r), \frac{i\hbar}{4\pi mc} \sin \Theta e^{i\varphi} \psi(r), \psi(r), 0 \right] \\ \mathcal{F}_2 &= \left[\frac{i\hbar}{4\pi mc} \sin \Theta e^{-i\varphi} \psi(r), \frac{i\hbar}{4\pi mc} \cos \Theta \psi(r), 0, \psi(r) \right] \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

r, Θ und φ sind Polarkoord.; ψ ist eine Funktion von r allein, welche in erster Näherung mit der gewöhnlichen Schrödingergl. des betreffenden s -Terms übereinstimmt.

Wenn man die von den $2k+1$ -Orientierungsmöglichkeiten des Kernes herrührende Entartung mit berücksichtigt, wird der s -Term $2(2k+1)$ -fach entartet. Die Eigenfunktion wird jetzt auch von einer anderen, den Kernspin beschreibenden Koordinate (z. B. M_z) abhängen. Da diese $2k+1$ Eigenwerte hat, finden wir jetzt für jede Eigenfunktion $4(2k+1)$ Funktionen von x, y, z allein. Diese können zweckmäßig in der Form

$$\left| \begin{array}{cccc} \psi_{1,k} & \psi_{2,k} & \dots & \psi_{4,k} \\ \psi_{1,k-1} & & & \\ \vdots & & & \\ \psi_{1,-k} & \psi_{2,-k} & \dots & \psi_{4,-k} \end{array} \right| \quad (19)$$

geschrieben werden. $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ operieren dann auf die vier Spalten dieses Schemas; M_x, M_y, M_z operieren auf die $2k+1$ -Reihen. Als Beispiel wollen wir den Fall $k=1$ näher untersuchen. In diesem Falle sind nach (12) die Eigenwerte von M_x, M_y, M_z die folgenden: $\mu, 0, -\mu$. Aus den V-R (13) findet man also, daß man für M_x, M_y, M_z die von den folgenden Matrizen dargestellten Operatoren nehmen kann:

$$M_x = \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix} \mu, \quad M_y = \begin{vmatrix} 0 & -\frac{i}{2} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix} \mu, \quad M_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \mu \quad (20)$$

M_x, M_y, M_z operieren, wie oben bemerkt, auf die Reihen des Ausdrucks (19) so daß z.B.

$$M_x \begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{21} & \psi_{31} & \psi_{41} \\ \psi_{10} & \psi_{20} & \psi_{30} & \psi_{40} \\ \psi_{1-1} & \psi_{2-1} & \psi_{3-1} & \psi_{4-1} \end{vmatrix} = \frac{\mu}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{10} & \psi_{20} & \psi_{30} & \psi_{40} \\ \psi_{11} + \psi_{1-1} & \psi_{21} + \psi_{2-1} & \psi_{31} + \psi_{3-1} & \psi_{41} + \psi_{4-1} \\ \psi_{10} & \psi_{20} & \psi_{30} & \psi_{40} \end{vmatrix}$$

Für jeden S -Term finden wir $2, 3, 6$ unabhängige, ungestörte Eigenfunktionen; der S -Term ist nämlich sechsfach entartet. Als ungestörte Eigenfunktionen können wir z.B. die folgenden nehmen

$$\begin{vmatrix} \Psi_1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ \Psi_1 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \Psi_1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \Psi_2 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ \Psi_2 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \Psi_2 \end{vmatrix}$$

wo der Kürze halber die vier Funktionen einer Reihe mit einem einzigen Symbol Ψ_1, Ψ_2 oder 0 dargestellt wurden. Die Bedeutung von Ψ_1, Ψ_2 ist von (18) angegeben; 0 steht für die Reihe $0, 0, 0, 0$.

Zur Berechnung der Term aufspaltung müssen wir jetzt, nach dem gewöhnlichen Verfahren der Störungstheorie entarteter Systeme, die

die Störungsfn (16) darstellende sechseihige Matrix bilden. Dies bietet jetzt keine Schwierigkeit mehr, da die Bedeutung aller in (16) vorkommenden Operatoren $\alpha_x, \dots, \beta, M_x, \dots$ bereits angegeben worden ist.

Mit Beachtung von (18) und von den Formeln

$$-\int \frac{1}{r^2} \sin^2 \Theta \psi \psi' dr = \frac{2\pi}{3} \psi^2(0)$$

$$-\int \frac{1}{r^2} (1 + \cos^2 \Theta) \psi \psi' dr = \frac{8\pi}{3} \psi^2(0)$$

findet man durch eine etwas lange, aber einfache Rechnung die folgende Störungsmatrix:

$$\frac{8\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(0) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Die Eigenwerte dieser Matrix geben die von dem Kernmagnetismus hervorgerufenen Termverschiebungen an. (21) hat die folgenden Eigenwerte

$$W_1 = \frac{8\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(0) \quad (\text{vierfach})$$

und

$$W_2 = -\frac{16\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(0) \quad (\text{zweifach}).$$

Der S -Term spaltet sich also in einen oberen, vierfach entarteten und in einen unteren, zweifach entarteten Term. Die Aufspaltung ist

$$W_1 - W_2 = 8\pi \mu \mu_0 \psi^2(0) \quad (22)$$

Für einen beliebigen Wert von k findet man in ähnlicher Weise eine Aufspaltung des S -Terms in einen oberen $2k+2$ -fach entarteten und in einen unteren, $2k$ -fach entarteten Term. Die Aufspaltung ist durch Formel (2) gegeben.

Es bleibt nur noch die Theorie der Aufspaltungen der p -Terme

{Formeln (3) und (5)} anzudeuten. Wie gesagt, habe ich für die p- Terme die Paulische Theorie anstelle der Diracschen benutzt*. Ich habe die Rechnungen eingehend für den Fall $k = \frac{1}{2}$ durchgeführt. Als Hamiltonfunktion erster Näherung nehmen wir die folgende:

$$W_0 = \frac{1}{2m} p^2 + eV - \frac{1}{2mc^2} (W_0 - eV)^2 + \frac{\mu_0}{2mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\sigma, M) \quad (23)$$

Die beiden ersten Glieder sind die gewöhnliche nichtrelativistische Hamiltonfunktion ohne Berücksichtigung des elektronischen Eigenmoments. Das dritte Glied stellt die Störung durch die Relativität dar; das vierte Glied gibt die Wirkung der Kopplung zwischen Bahimpulsmoment M und Elektronspin σ an. Da σ bekanntlich durch die zwei reihigen Matrizen $\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$, $\sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}$, $\sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$

dargestellt werden kann, spaltet sich jede Eigenfunktion, wenn man die Wirkung des Kernspins vernachlässigt, in zwei Funktionen von x, y, z allein. Als ungestörte Eigenfunktionen finden wir, wie in der gewöhnlichen Paulischen Theorie, finden zweifach entarteten $^2P_{1/2}$ -Term

$$\left[\frac{1}{\sqrt{3}} f(r) P_0, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} f(r) P_1 \right], \left[-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} f(r) P_{-1}, \frac{1}{\sqrt{3}} f(r) P_0 \right] \quad (24)$$

$$\text{wo } P_1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta e^{i\varphi}, \quad P_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\Theta, \quad P_{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\Theta e^{-i\varphi}$$

die drei Kugelfunktionen erster Ordnung darstellen. Für den vierfach entarteten $^2P_{3/2}$ -Term finden wir die vier Eigenfun.

$$\left[f(r) P_1, 0 \right]; \left[-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} f(r) P_0, \frac{1}{\sqrt{3}} f(r) P_1 \right]; \\ \left[\frac{1}{\sqrt{3}} f(r) P_{-1}, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} f(r) P_0 \right]; \left[0, f(r) P_{-1} \right] \quad (25)$$

Die durch die Wirkung des magnetischen Moments des Kernes hinzukommende Störung besteht in der Wechselwirkung des Kernmoments mit dem Bahimpuls M und mit dem Elektronspin. Die erste Wechselwirkungsenergie ist:

* Für die $^2P_{1/2}$ -Terme habe ich die Rechnungen auch nach der Diracschen Methode ausgeführt. Das Ergebnis ist mit dem der Paulischen Methode identisch.

$$\frac{e}{mc^2} \mu \cdot M$$

und die zweite, welche in der Arbeit von Margreaves vernachlässigt wurde,

$$-\frac{\mu_0}{r^3} \sigma \cdot \mu + \frac{3\mu_0}{r^5} (r \cdot \sigma)(r \cdot \mu)$$

Als gesamte Störung finden wir also

$$W = \frac{e}{mc^2} \mu \cdot M - \frac{\mu_0}{r^3} \sigma \cdot \mu + \frac{3\mu_0}{r^5} (r \cdot \sigma)(r \cdot \mu), \quad (26)$$

Wie im vorigen Falle, ist μ eine q-Vektor, dessen Komponenten den Bedingungen (12) und (13) genügen müssen. In dem vor uns betrachteten Falle $k = \frac{1}{2}$ spaltet sich jede Eigenfunktion in vier Funktionen von x, y, z allein. Diese vier Funktionen schreiben wir in folgender Anordnung:

$$\begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{21} \\ \psi_{12} & \psi_{22} \end{vmatrix}$$

Die den Elektronspin darstellenden Operatoren operieren dann auf die Spalten dieses Schemas. Die das Kernmoment darstellenden Operatoren

$$\mu_x = \mu \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \mu_y = \mu \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \mu_z = \mu \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (27)$$

operieren dagegen auf die Reihen. Es ist z.B.

$$\mu_x \begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{21} \\ \psi_{12} & \psi_{22} \end{vmatrix} = \mu \begin{vmatrix} \psi_{12} & \psi_{22} \\ \psi_{11} & \psi_{21} \end{vmatrix}; \quad \sigma_x \begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{21} \\ \psi_{12} & \psi_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_{21} & \psi_{11} \\ \psi_{22} & \psi_{12} \end{vmatrix}$$

Der ursprünglich zweifach entartete $^2P_{1/2}$ -Term wird jetzt durch Betrachtung der beiden Orientierungsmöglichkeiten des Kernspins vierfach entartet. Als ungestörte Eigenfunktionen können wir z.B. die folgenden vier nehmen:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} f P_1 \\ 0, 0 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 0, 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} f P_1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} f P_{-1}, \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0 \\ 0, 0 \end{vmatrix}, \\ \begin{vmatrix} 0, 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} f P_{-1}, \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0 \end{vmatrix}$$

Um die von der Störungsenergiefunktion (26) herrührende Spaltung der

$2P_{1/2}$ -Terme zu berechnen, müssen wir die Störungsenergie darstellende vierreihige Matrix bilden. Dies geschieht jetzt ohne Schwierigkeit. Man beachte die Formeln:

$$M_x P_1 = -\frac{\hbar\sqrt{2}}{4a} P_0; \quad M_y P_1 = -i\frac{\hbar\sqrt{2}}{4a} P_0; \quad M_z P_1 = \frac{\hbar}{2a} P_1,$$

$$M_x P_0 = \frac{\hbar\sqrt{2}}{4a} (P_{-1} - P_1); \quad M_y P_0 = i\frac{\hbar\sqrt{2}}{4a} (P_1 + P_{-1}); \quad M_z P_0 = 0,$$

$$M_x P_{-1} = \frac{\hbar\sqrt{2}}{4a} P_0; \quad M_y P_{-1} = i\frac{\hbar\sqrt{2}}{4a} P_0; \quad M_z P_{-1} = -\frac{\hbar}{2a} P_{-1}.$$

man findet dann für den $2P_{1/2}$ -Term die folgende Störungsmatrix

$$\frac{8}{3} \mu\mu_0 \frac{1}{r^2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 \\ 0 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

mit den Eigenwerten $\frac{8}{3} \mu\mu_0 \frac{1}{r^2}$ (dreifach) und $-8 \mu\mu_0 \frac{1}{r^2}$ (einfach).

Für den $2P_{3/2}$ -Term findet man in ähnlicher Weise die Störungsmatrix:

$$\frac{8}{5} \mu\mu_0 \frac{1}{r^2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 & 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 0 & -\frac{4}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3} \\ 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{4}{3} & 0 & 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3} & 0 & 0 & \frac{1}{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

mit den Eigenwerten:

$$\frac{8}{5} \mu\mu_0 \frac{1}{r^2} \text{ (fünffach) und } -\frac{8}{3} \mu\mu_0 \frac{1}{r^2} \text{ (dreifach)}$$

Es ergibt sich also, daß der $2P_{1/2}$ -Term sich in einem oberen, dreifach entarteten und in einem unteren einfachen Term spaltet; die Aufspaltung ist durch Formel (3) gegeben. Der $2P_{3/2}$ -Term spaltet sich in einem oberen, fünffach entarteten und in einem unteren, dreifach entarteten Term; die Aufspaltung ist (5).

es bleibt nur Formel (7) zu beweisen. Für diesen Zweck bemerken wir, daß der Energieunterschied zwischen den beiden Termen $2P_{3/2}$ und $2P_{1/2}$ durch die Wirkung des elektronischen Eigenmoments, bekanntlich

$$\delta = -\frac{3\mu_0\hbar}{4\pi mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

ist. Wir finden also $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = -\frac{4\pi mc}{3\mu_0\hbar} \delta$, (28)

In der Nähe des Kernes hat man aber $V = \frac{Ze}{r}$, also

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = -Ze \frac{1}{r^2}$$

Da nun die für die Bildung des Mittelwerts (28) wichtigsten Glieder von der nächsten Nähe des Kernes herrühren, finden wir mit genügender Annäherung $\frac{1}{r^2} = -\frac{1}{Ze} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{4\pi mc}{3\mu_0 Ze\hbar} \delta$,

$$\text{d.h.} \quad \frac{1}{r^2} = \frac{\delta}{32\mu_0^2}$$

diese Formel ist mit (7) identisch. Für den Fall des ersten p-Terms des Cs ist der aus (7) sich ergebende Wert nur etwa 4% kleiner als der genaue Wert.

Zusatz bei der Korrektur.

1. Inzwischen habe ich auch für die $2P_{3/2}$ -Terme Formel (5) mit der Diracschen Theorie des Elektrons bestätigen können.

Auch für die p-Terme kann ich jetzt die H.F.S. Aufspaltungen für einen beliebigen Wert des Eigenmoments k des Kernes angeben.

Für die $2P_{1/2}$ -Terme findet man eine Aufspaltung in einem oberen $2k+2$ -fach und in einem unteren $2k$ -fach entarteten Term; die Aufspaltung ist:

$$\Delta(2P_{1/2}) = \frac{2k+1}{k} \frac{8}{3} \mu\mu_0 \frac{1}{r^2}$$

Für die $2P_{3/2}$ -Terme bekommt man eine Aufspaltung in zwei, drei

oder vier Terme, je nachdem $k = \frac{1}{2}$, $k = 1$ or $k > 1$. In diesem letzteren Falle sind die Abstände der vier Terme vom ungestörten Term die folgenden:

$$\frac{8}{5} \mu \mu_0 \frac{1}{r^3}, \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{k}\right) \frac{8}{5} \mu \mu_0 \frac{1}{r^3},$$
$$-\left(\frac{1}{3} + \frac{4}{3k}\right) \frac{8}{5} \mu \mu_0 \frac{1}{r^3}, -\left(1 + \frac{1}{k}\right) \frac{8}{5} \mu \mu_0 \frac{1}{r^3},$$

Die statistischen Gewichte dieser vier Terme sind $2k+4$, $2k+2$, $2k$, $2k-2$.

Für $k=1$ fehlt der letztere und für $k = \frac{1}{2}$ fehlen die beiden letzteren dieser vier Terme. Alle diese Ergebnisse sind mit den gewöhnlichen Regeln für die Kopplung der Quantenvektoren in Einklang.

2. In einer kürzlich erschienenen Notiz geben Filippow und Gross (Naturw. 17, 121, 1929) die H.F.S. des Rubidiums an. Auch für Rb besteht die H.F.S. der Hauptserienlinien in einer Aufspaltung in zwei Komponenten. Der Komponentenabstand beträgt 0,114 Wellenzahlen. Durch Daten, welche mir freundlicherweise von Prof. Dr. Hartree brieflich mitgeteilt wurden, habe ich für den Grundterm des Rb $\psi^2(0) = 8,8 \cdot 10^{24}$ berechnen können. Man findet dann

$$\frac{2k+1}{k} \frac{\mu}{\mu_0} = 0,0024.$$

Wir bekommen also für Rb:

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 1700, 1300, 1100, \dots 840,$$

für $k = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \infty$.