

Über die magnetischen Momente der Atomkerne.

Von **E. Fermi** in Rom.

(Eingegangen am 18. Dezember 1929.)

Die magnetischen Momente der Natrium- und Cäsium-Kerne werden aus den Hyperfeinstrukturen dieser Elemente abgeleitet. § 1. Einleitung. § 2. Problemstellung und Ergebnisse. § 3. Diskussion der Ergebnisse. § 4. Ableitung der Formeln für die *s*-Terme. § 5. Ableitung der Formeln für die *p*-Terme.

1. Die Hyperfeinstrukturen der Atomspektren rühren bekanntlich 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 einer theoretischen Berechnung dieser Kopplung kann man also den 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 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 ungefähr denselben Komponentenabstand aufweisen, dürfte man annehmen, wie auch Jackson es tut, daß der größte Teil der Aufspaltung von einer Hyperfeinstruktur des Grundterms $6^2S_{1/2}$ des Cs herrührt. Die kleineren beobachteten Unterschiede in den Aufspaltungen der verschiedenen Linien rühren dagegen wahrscheinlich von unaufgelösten Strukturen der *p*-Terme her.

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

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

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

** H. Schüler, Naturw. **16**, 512, 1928.

aufspaltet. Dies ist in Einklang mit der beobachteten Doubletthyperfeinstruktur, wenn man annimmt, daß eine eventuelle kompliziertere Struktur der p -Terme 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 schließen zu wollen. Einfacher und sicherer für die Bestimmung von k ist wahrscheinlich die Beobachtung des Intensitätsverhältnisses der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten. 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

$$\frac{2f_1 + 1}{2f_2 + 1} = \frac{k + 1}{k}, \tag{1}$$

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 Cs-Feinstrukturen. 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* die 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 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 Bahnimpuls und müssen deshalb mitgerechnet werden.

Für die s -Terme habe ich die Diracsche Theorie des Elektrons benutzt, weil die Paulische Theorie in diesem Falle zu keinem vernünftigen Ergebnis führt. Da der Fall der s -Terme der wichtigste ist, weil der größte Teil der Aufspaltung, wie oben bemerkt, aus der Aufspaltung dieser Terme herrührt, habe ich für die s -Terme die Formeln für einen beliebigen Wert des mechanischen Kernmomentes k aufgestellt. Für die p -Terme

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

habe ich die einfachere Paulische Theorie mit $k = \frac{1}{2}$ angewendet, indem aber auch die magnetische Wechselwirkung von Kern- und Elektronspin mit berücksichtigt wurde.

Für die p -Terme ist eine numerische Berechnung der Elektroneneigenfunktion nicht notwendig, weil die in den Formeln vorkommenden Konstanten aus den bekannten Aufspaltungen der p -Terme durch die Wirkung des elektronischen Eigenmoments mit genügender Annäherung abgeleitet werden können. Dies Verfahren ist für die s -Terme 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** Methode des „self consistent field“ erhalten. Da aber die Rechnungen mit dieser Methode etwas umständlicher sind, 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 Kernes auf die s -Terme besteht in einer Aufspaltung in zwei Terme mit dem Energieunterschied (vgl. § 4)

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

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

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

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

wo

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

den Mittelwert von $1/r^3$ darstellt.

* Vgl. z. B. den Artikel des Verfassers in: Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, Leipzig 1928.

** D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89, 1928.

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

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

Zur Auswertung der Aufspaltung (2) der s -Terme ist es notwendig, wie oben bemerkt, die Eigenfunktion des Elektrons numerisch zu berechnen. Das habe ich für die Grundterme $6S$ des Cs und $3S$ des Na ausgeführt. Es ergab sich

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

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

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

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

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

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 ${}^2P_{1/2}$ -Term

$$\Delta({}^2P_{1/2}) = \frac{32}{9Z} \frac{\mu}{\mu_0} \delta, \quad (8)$$

für den ${}^2P_{3/2}$ -Term

$$\Delta({}^2P_{3/2}) = \frac{64}{45Z} \frac{\mu}{\mu_0} \delta. \quad (9)$$

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

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

alles in Wellenzahlen ausgedrückt. Die aus (6) in der Annahme $k = \frac{1}{2}$ für den Grundterm des Cs folgende Aufspaltung ist $584 \mu/\mu_0$. Diese Aufspaltung ist also mehr als zehnmals größer als die Aufspaltungen der p -Terme. Hierdurch wird das experimentelle Ergebnis gerechtfertigt, daß man immer Dublette beobachtet, weil die viel kleineren, von den p -Termen herrührenden 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 diesVerhältnis sich ergebenden Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$k =$	$1/2$	1	$3/2$	∞
Cs	1950	1460	1300	980
Na	890	670	600	450

Wie oben bemerkt, kann der Wert von k aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten 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

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

sein, wo M das Atomgewicht darstellt. Für den Fall des Cs ist $\frac{M}{Z} = 2,41$.

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 $\frac{M}{Z} = 2,09$; 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 Schülerschen Angaben über das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten 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 Hamiltonfunktion in die Form

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

wo p den Impuls des Elektrons (also den Operator $h/2\pi i$ grad) bedeutet; β und α sind bzw. ein q -Skalar und ein q -Vektor, welche als Operatoren durch die Matrizen

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}; & \alpha_x &= \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \\ \alpha_y &= \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; & \alpha_z &= \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

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 q -Zahlen mit den Eigenwerten

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

μ_x, μ_y, μ_z genügen den Vertauschungsrelationen

$$\left. \begin{aligned} \mu_y \mu_z - \mu_z \mu_y &= i \frac{\mu}{k} \mu_x; & \mu_z \mu_x - \mu_x \mu_z &= i \frac{\mu}{k} \mu_y; \\ \mu_x \mu_y - \mu_y \mu_x &= i \frac{\mu}{k} \mu_z \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

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

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

$$\left. \begin{aligned} U_x &= \frac{1}{r^3} (z \mu_y - y \mu_z); & U_y &= \frac{1}{r^3} (x \mu_z - z \mu_x); \\ U_z &= \frac{1}{r^3} (y \mu_x - x \mu_y). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

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

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

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

$$w = \frac{e}{r^3} [\alpha_x (z \mu_y - y \mu_z) + \alpha_y (x \mu_z - z \mu_x) + \alpha_z (y \mu_x - x \mu_y)]. \quad (16)$$

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 Ortskoordinaten x, y, z allein. Die beiden ersten dieser Funktionen, ψ_1 und ψ_2 , sind sehr klein in bezug auf ψ_3 und ψ_4 ; in erster Näherung hat man nämlich*

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

ψ_3 und ψ_4 genügen in erster Näherung der gewöhnlichen nichtrelativistischen Schrödingergleichung. Sieht man von der Wirkung des Kernmoments ab, so sind die s-Terme zweifach entartet. Die beiden

* Vgl. z. B. C. G. Darwin. Proc. Roy. Soc. **118**, 654, 1928.

Eigenfunktionen eines s-Terms sind bekanntlich in erster Näherung die folgenden (vier Funktionen für jede Eigenfunktion)

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \left[\frac{i h}{4 \pi m c} \cos \Theta \psi'(r), \frac{i h}{4 \pi m c} \sin \Theta e^{i \varphi} \psi'(r), \psi(r), 0 \right], \\ \Psi_2 &= \left[\frac{i h}{4 \pi m c} \sin \Theta e^{-i \varphi} \psi'(r), \frac{i h}{4 \pi m c} \cos \Theta \psi'(r), 0, \psi(r) \right], \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

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

Wenn man die von den $2k + 1$ -Orientierungsmöglichkeiten des Kerns 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. μ_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

$$\left| \begin{array}{cccc} \psi_{1,k} & \psi_{2,k} & \psi_{3,k} & \psi_{4,k} \\ \psi_{1,k-1} & \psi_{2,k-1} & \psi_{3,k-1} & \psi_{4,k-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{1,-k+1} & \psi_{2,-k+1} & \psi_{3,-k+1} & \psi_{4,-k+1} \\ \psi_{1,-k} & \psi_{2,-k} & \psi_{3,-k} & \psi_{4,-k} \end{array} \right| \quad (19)$$

geschrieben werden. $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ operieren dann auf die vier Spalten dieses Schemas; μ_x, μ_y, μ_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 μ_x, μ_y, μ_z die folgenden: $\mu, 0, -\mu$. Aus den Vertauschungsrelationen (13) findet man also, daß man für μ_x, μ_y, μ_z die von den folgenden Matrizen dargestellten Operatoren nehmen kann:

$$\mu_x = \mu \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix}; \mu_y = \mu \begin{vmatrix} 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix}; \mu_z = \mu \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}. \quad (20)$$

μ_x, μ_y, μ_z operieren, wie oben bemerkt, auf die Reihen des Ausdrucks (19), so daß z. B.

$$\mu_x \begin{vmatrix} \psi_{1,1} & \psi_{2,1} & \psi_{3,1} & \psi_{4,1} \\ \psi_{1,0} & \psi_{2,0} & \psi_{3,0} & \psi_{4,0} \\ \psi_{1,-1} & \psi_{2,-1} & \psi_{3,-1} & \psi_{4,-1} \end{vmatrix} \\ = \frac{\mu}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1,0} & \psi_{2,0} & \psi_{3,0} & \psi_{4,0} \\ \psi_{1,1} + \psi_{1,-1} & \psi_{2,1} + \psi_{2,-1} & \psi_{3,1} + \psi_{3,-1} & \psi_{4,1} + \psi_{4,-1} \\ \psi_{1,0} & \psi_{2,0} & \psi_{3,0} & \psi_{4,0} \end{vmatrix}.$$

Für jeden s -Term finden wir $2 \cdot 3 = 6$ 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 und Ψ_2 ist von (18) angegeben; 0 steht für die Reihe 0, 0, 0.

Zur Berechnung der Term aufspaltung müssen wir jetzt, nach dem gewöhnlichen Verfahren der Störungstheorie entarteter Systeme, die die Störungsfunktion (16) darstellende sechsreihige Matrix bilden. Dies bietet jetzt keine Schwierigkeit mehr, da die Bedeutung aller in (16) vorkommenden Operatoren $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta, \mu_x, \mu_y, \mu_z$ bereits angegeben worden ist.

Mit Beachtung von (18) und von den Formeln

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

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

$$\frac{8\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(0) \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (21)$$

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

$$w_1 = \frac{8\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(0) \text{ (vierfach)}$$

und

$$w_2 = -\frac{16\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(0) \text{ (zweifach)}.$$

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.

5. 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 an Stelle der Diracschen benutzt*. Ich habe die Rechnungen eingehend für den Fall $k = \frac{1}{2}$ durchgeführt. Als Hamiltonfunktion erster Näherung nehmen wir die folgende:

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

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 Bahnimpulsmoment M und Elektronspin σ an. Da σ bekanntlich durch die zweireihigen Matrizen

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

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, für den zweifach entarteten ${}^2P_{1/2}$ -Term

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

wo

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

* 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.

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

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

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

$$\frac{e}{m c r^3} \mu \cdot M$$

und die zweite, welche in der Arbeit von Hargreaves 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

$$w = \frac{e}{m c r^3} \mu \cdot M - \frac{\mu_0}{r^3} \sigma \cdot \mu + \frac{3\mu_0}{r^5} (r \cdot \sigma) (r \cdot \mu). \quad (26)$$

Wie im vorigen Falle, ist μ ein q -Vektor, dessen Komponenten den Bedingungen (12) und (13) genügen müssen. In dem von 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:

$$\begin{vmatrix} \psi_{1,1} & \psi_{2,1} \\ \psi_{1,2} & \psi_{2,2} \end{vmatrix}.$$

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 vier-

fach entartet. Als ungestörte Eigenfunktionen können wir z. B. die folgenden vier nehmen:

$$\begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc} \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0, \sqrt{\frac{2}{3}} f P_1 \\ 0, 0 \end{array} \right|, \quad \left| \begin{array}{cc} 0, 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0, \sqrt{\frac{2}{3}} f P_1 \end{array} \right|, \quad \left| \begin{array}{cc} -\sqrt{\frac{2}{3}} f P_{-1}, \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0 \\ 0, 0 \end{array} \right|, \\ \left| \begin{array}{cc} 0, 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} f P_{-1}, \frac{1}{\sqrt{3}} f P_0 \end{array} \right|, \end{array}$$

Um die von der Störungsfunktion (26) herrührende Spaltung des ${}^2P_{1/2}$ -Terms zu berechnen, müssen wir die die Störungsenergie darstellende vierreihige Matrix bilden. Dies geschieht jetzt ohne Schwierigkeit. Man beachte die Formeln:

$$\begin{aligned} M_x P_1 &= -\frac{\hbar\sqrt{2}}{4\pi} P_0; & M_y P_1 &= -i\frac{\hbar\sqrt{2}}{4\pi} P_0; & M_z P_1 &= \frac{\hbar}{2\pi} P_1, \\ M_x P_0 &= \frac{\hbar\sqrt{2}}{4\pi} (P_{-1} - P_1); & M_y P_0 &= i\frac{\hbar\sqrt{2}}{4\pi} (P_1 + P_{-1}); & M_z P_0 &= 0, \\ M_x P_{-1} &= \frac{\hbar\sqrt{2}}{4\pi} P_0; & M_y P_{-1} &= -i\frac{\hbar\sqrt{2}}{4\pi} P_0; & M_z P_{-1} &= -\frac{\hbar}{2\pi} P_{-1}. \end{aligned}$$

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

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

mit den Eigenwerten:

$$\frac{8}{3} \mu \mu_0 \frac{\bar{1}}{r^3} \text{ (dreifach)} \quad \text{und} \quad -8 \mu \mu_0 \frac{\bar{1}}{r^3} \text{ (einfach)}.$$

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

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

mit den Eigenwerten:

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

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

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

ist. Wir finden also

$$\bar{\frac{1}{r} \frac{dV}{dr}} = -\frac{4 \pi m c}{3 \mu_0 \hbar} \delta. \quad (28)$$

In der Nähe des Kernes hat man aber $V = Ze/r$, also

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = -Ze \frac{1}{r^3}.$$

Da nun die für die Bildung des Mittelwerts (28) wichtigen Glieder von der nächsten Nähe des Kerns herrühren, finden wir mit genügender Annäherung

$$\bar{\frac{1}{r^3}} = -\frac{1}{Ze} \bar{\frac{1}{r} \frac{dV}{dr}} = \frac{4 \pi m c}{3 \mu_0 Z e \hbar} \delta,$$

d. h.

$$\bar{\frac{1}{r^3}} = \frac{\delta}{3 Z \mu_0^2};$$

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 Hyperfeinstrukturaufspaltungen 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:

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

Für die ${}^2P^{3/2}$ -Terme bekommt man eine Aufspaltung in zwei, drei oder vier Terme, je nachdem $k = 1/2$, $k = 1$ oder $k > 1$. In diesem letzteren Falle sind die Abstände der vier Terme vom ungestörten Term die folgenden:

$$\begin{aligned} & \frac{8}{5} \mu \mu_0 \frac{\bar{1}}{r^3}, \quad \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{k}\right) \frac{8}{5} \mu \mu_0 \frac{\bar{1}}{r^3}, \\ & -\left(\frac{1}{3} + \frac{4}{3k}\right) \frac{8}{5} \mu \mu_0 \frac{\bar{1}}{r^3}, \quad -\left(1 + \frac{1}{k}\right) \frac{8}{5} \mu \mu_0 \frac{\bar{1}}{r^3}. \end{aligned}$$

Die statistischen Gewichte dieser vier Terme sind

$$2k + 4, \quad 2k + 2, \quad 2k, \quad 2k - 2.$$

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 Groos (Naturw. **17**, 121, 1929) die Hyperfeinstrukturen des Rubidiums an. Auch für Rb besteht die Hyperfeinstruktur 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

$$k = 1/2, 1, 3/2, \dots, \infty.$$