

## Zur Deutung der Molekelspektren. I.

Von **F. Hund**, zurzeit in Kopenhagen.

Mit 13 Abbildungen. — (Eingegangen am 19. November 1926.)

Als Analogon zur mehratomigen Molekel wird mit Hilfe der Quantenmechanik ein System von einem Freiheitsgrad untersucht, dessen potentielle Energie mehrere Minima hat. Es ergibt sich die Möglichkeit der Zuordnung der stationären Zustände eines solchen Systems zu denen von Teilsystemen, die durch unendliches Entfernen der Minima voneinander oder durch Unendlichwerden der potentiellen Energie zwischen ihnen entstehen. Entsprechend ergibt sich (im Gegensatz zur klassischen Theorie) ein adiabatischer Zusammenhang zwischen den Zuständen zweier getrennter Atome oder Ionen, den Zuständen einer zweiatomigen Molekel und den Zuständen eines Atoms, das durch Vereinigung der Kerne entstanden gedacht werden kann. Dieser Zusammenhang gestattet die Angabe eines qualitativ gültigen Termschemas der Molekel und erlaubt eine Erläuterung der Begriffe „polare Molekel“ und „Ionengitter“.

Das Ziel dieser Arbeit soll sein, einige Wege zu zeigen zum qualitativen Verständnis derjenigen Züge in den Bandenspektren, die auf der Bewegung der Elektronen beruhen. Die genaue Berechnung der stationären Zustände einer Molekel dürfte noch schwieriger sein als die entsprechende Aufgabe beim Atom. Beim Atom gelangte man jedoch durch vereinfachte Modellvorstellungen mit übersichtlichen Kopplungsverhältnissen zu einem Verständnis der verschiedenen Typen von Spektren und der Mannigfaltigkeit ihrer Terme. Dabei war die Tatsache günstig, daß man (wegen der adiabatischen Invarianz der Quantenzahlen) auch mit einem Modell, dessen Kopplungsverhältnisse nicht mehr ganz der Wirklichkeit entsprachen, noch die richtige Zahl der Terme bekam. Ähnliches dürfte auch bei Molekeln möglich sein.

Für die optischen Spektren der Molekeln ist (außer der Schwingung und Rotation des Kerngerüsts) die Bewegung der äußeren Elektronen wesentlich. Als klassisches Modell einer solchen Bewegung in zweiatomigen Molekeln bietet sich dar die Bewegung eines geladenen Massenpunktes (Elektrons) in einem Kraftfeld, dessen Potential die Form

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2)$$

hat, wo  $r_1$  und  $r_2$  die Abstände des Elektrons von zwei festen Punkten (den Kernen) sind und  $U_1$  und  $U_2$  Zentralfelder bedeuten, wie sie bei Atommodellen vorkommen. Dabei ist zunächst vernachlässigt, daß der Abstand der beiden Kerne der Molekel durch die Bewegung des Leuchtelektrons mitbestimmt ist. Auf eine Folgerung aus diesem Modell einer

Molekel hat Bohr gelegentlich hingewiesen<sup>1)</sup>; es folgt daraus die Existenz von Termserien, für die eine Rydberg-Ritzsche Formel gilt.

Die Bewegungen dieses klassischen Modells sind in zwei Grenzfällen leicht zu übersehen. Nehmen wir zunächst die Kerne als verschieden an, um einer Resonanz zu entgehen<sup>2)</sup>. Wenn dann der Abstand der Kerne sehr groß ist, so ist das Elektron (außer wenn seine Bahndimensionen ebenfalls sehr groß sind) in der Nähe des einen Kernes, und seine Bewegung ist genähert die eines Elektrons in einem Atommodell, das unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes steht. Auch wenn der andere Kern mit seiner Umgebung ein neutrales Gebilde ist, macht sich, wenigstens bei stärkerer Annäherung, ein solcher Effekt bemerkbar. Nach dem Korrespondenzprinzip erhalten wir daher (wenn wir den Elektronendrehimpuls  $s$  zunächst weglassen) eine durch  $n, l, m$  bestimmte Termmannigfaltigkeit, wenn der Einfluß des zweiten Atoms oder Ions gering ist (wie im quadratischen Starkeffekt eines Atoms), oder eine durch die den elliptischen Koordinaten  $\xi, \eta, \varphi$  entsprechenden Quantenzahlen  $n = n_\xi + n_\eta + n_\varphi$ ,  $l = n_\xi - n_\eta$ ,  $m = n_\varphi$  bestimmte bei sehr starker Einwirkung. Der letztere Fall ist analog dem linearen Starkeffekt eines Atoms mit wasserstoffähnlicher Termordnung (dessen klassisches Modell ja in parabolischen Koordinaten  $\xi, \eta, \varphi$  separierbar ist).

Den anderen Grenzfall, in dem die Bewegung unseres klassischen Modells leicht zu übersehen ist, erhalten wir, wenn wir den Kern eines Atoms durch zwei nahe beieinander liegende Kerne ersetzen. Die Bewegungen dieses Modells lassen sich durch eine einfache Störungsrechnung übersehen; das Leuchtelektron erhält drei nichtentartete Freiheitsgrade. In der Quantentheorie liefert dies eine Termordnung, die qualitativ dieselbe ist wie die im Starkeffekt. Ein durch  $n$  und  $l$  bestimmter Term spaltet ( $s$  wird vernachlässigt) in mehrere, durch  $m$  gekennzeichnete Terme auf; Werte von  $m$ , die sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden, liefern dabei dieselben Terme.

Der der Wirklichkeit mehr entsprechende Fall unseres Modells liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen und hat, wenn die Abweichungen der potentiellen Energie von  $-\frac{Ze^2}{r}$  nicht groß sind, Ähnlichkeit mit dem Problem der zwei Zentren. Dieses ist bekanntlich in elliptischen Koordinaten  $\xi, \eta, \varphi$  separierbar. Bei klassischer Rechnung<sup>3)</sup> liefert es (von

<sup>1)</sup> Siehe z. B. M. Born, *Atommechanik I*, Berlin 1925, S. 185.

<sup>2)</sup> W. Heisenberg, *ZS. f. Phys.* **38**, 411, 1926.

<sup>3)</sup> W. Pauli, *Ann. d. Phys.* **68**, 177, 1922. K. F. Niessen, *Diss. Utrecht* 1922.

Grenzfällen abgesehen) zwei Bewegungstypen, die in bekannter Weise durch die Fig. 1 dargestellt werden. Bei gleichen Kernen ist bei dem einen Typ (I) die Bewegung symmetrisch, bei dem anderen (II) unsymmetrisch in den Kernen.

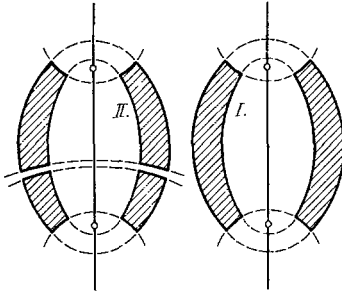


Fig. 1.  
Bahntypen im Zweizentrenproblem  
der klassischen Mechanik.

Die durch  $n_{\xi}, n_{\eta}, n_{\varphi}$  gekennzeichneten Bahnen I gehen bei weiterer Annäherung der Kraftzentren adiabatisch über in Bahnen  $n, l, m$  unseres Modells mit den nahen Zentren. Die durch  $n_{\xi}, n_{\eta}, n_{\varphi}$  gekennzeichneten Bahnen II lassen sich durch Auseinanderführen der Kerne und geeignete Verstärkung der Einwirkung des anderen Kernes und seiner Umgebung überführen in die ebenfalls durch  $n_{\xi}, n_{\eta}, n_{\varphi} = m$  gekennzeichneten Bahnen

des Starkeffektes in sehr starken Feldern (der der Termordnung nach dem linearen Starkeffekt von Wasserstoff entspricht).

Der ganze Übergang vom Fall der weit getrennten Kerne bis zum Fall der sehr nahen Kerne läßt sich im klassischen Modell nicht adiabatisch ausführen. Gehen wir bei gegebenen Quantenzahlen vom Grenzfall der weit getrennten Kerne aus, so kommen wir zunächst zum Bahntypus II; aber bei einem gewissen Kernabstand ist dieser nicht mehr möglich. Die klassische Bewegung wird eine Limitationsbewegung. Das entsprechende geschieht, wenn man von der anderen Seite, dem Fall der sehr nahen Kerne, herkommt; bei einem gewissen Abstand der Kerne wird der Bahntyp I unmöglich und die Bewegung wird eine Limitation. Ein adiabatischer Übergang über den Limitationsfall hinweg ist wegen der verschwindenden Frequenz nicht möglich. Ein formaler Übergang läßt sich ausführen, wenn man die beiden Bahnen II betrachtet, die zu je einem der Kerne gehören und deren  $J_{\eta} = \oint p_{\eta} d\eta$  bei gleichem  $J_{\xi}$  und  $J_{\varphi}$  so gewählt sind, daß der Limitationsfall bei demselben Kernabstand eintritt, und wenn man nach Unterschreitung dieses Abstandes  $J_{\eta}$  gleich der Summe der bisherigen Werte setzt. Fig. 1 stellt diese Bahnen auf beiden Seiten des Limitationsfalles dar.

Diese in der klassischen Theorie auftretende Schwierigkeit verschwindet bei Anwendung der Quantenmechanik. Da sie nicht bloß beim Zweizentrenproblem auftritt, sondern auch bei viel einfacheren Systemen, auch solchen von einem Freiheitsgrad, wollen wir das quantentheoretische

Verhalten solcher Systeme an einem eindimensionalen Beispiel studieren. Das Wesentliche ist offenbar, daß die Potentialfunktion  $U(x)$  gewisse Werte mehr als zweimal annehmen kann, andere nur zweimal, so daß die Zahl der Nullstellen von  $U(x) - W$  sich bei Änderung eines Parameters plötzlich ändern kann. Wir benutzen dabei Schrödingers Methode der Wellenmechanik, da sie vermittelt der Eigenfunktionen eine anschauliche Beschreibung der stationären Zustände ermöglicht.

Nach dem Studium solcher einfacher Fälle kehren wir zum Zweizentrenproblem zurück und machen Anwendungen auf die Termordnung zeiatomiger Molekeln.

#### Adiabatische Invarianz bei einem Freiheitsgrad.

Die klassische Mechanik kennt einen Satz von der adiabatischen Invarianz der Wirkungsvariablen eines periodischen Systems. Wenn die Energiefunktion von einem Parameter  $\alpha$  abhängt, so durchläuft bei adiabatischer Änderung von  $\alpha$  das System gerade die Zustände, die bei den verschiedenen Werten des konstant gedachten Parameters  $\alpha$  die gleichen Werte der Wirkungsvariablen haben. Diesem Satz entspricht die Ehrenfestsche Adiabatenhypothese: Bei adiabatischer Änderung von  $\alpha$  durchläuft ein atomares System Zustände, die auch bei den verschiedenen Werten des konstant gedachten Parameters  $\alpha$  Quantenzustände sind<sup>1)</sup>.

Diese Änderung des Zustandes können wir mit Hilfe Schrödingers Wellengleichung an einem eindimensionalen Beispiel erläutern. Die stationären Zustände eines Systems mit der Energie  $U(x)$  entsprechen Lösungen  $\Psi(x)$  der Differentialgleichung

$$\Psi'' = \Psi [U(x) - W],$$

die gewisse Randbedingungen erfüllen. Wenn  $U(x)$  an beiden Enden eines Intervalls unendlich und auch  $\int U(x) dx$  unendlich wird, so lauten die Randbedingungen  $\Psi = 0$ . Wenn das Intervall unendlich groß ist und wir uns auf das Punktspektrum beschränken, so lauten sie ebenfalls  $\Psi = 0$ . (Fälle, in denen  $\Psi$  eine Periodizitätsbedingung zu erfüllen hat, seien hier nicht betrachtet.) Für die Eigenwerte und Eigenfunktionen eines solchen Problems gilt dann der Satz: Ordnet man die Eigenfunktionen in der Reihenfolge ihrer Eigenwerte, so teilt die  $n$ -te Eigenfunktion

<sup>1)</sup> M. Born (ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926) zeigt, daß aus der neuen Quantenmechanik tatsächlich dieser Satz folgt.

durch ihre Nullstellen (Knotenpunkte) das  $x$ -Intervall in genau  $n$  Teile <sup>1)</sup>. Man kann also die stationären Zustände durch Quantenzahlen 0, 1, 2 ... bezeichnen, wo die Quantenzahl die Zahl der Nullstellen der Schrödingerschen Eigenfunktion ist. Für unsere Betrachtungen ist wesentlich, daß es ganz gleichgültig ist, ob  $U(x) - W$  für alle Eigenwerte  $W$  die gleiche Zahl Nullstellen hat oder nicht. Auch bei Potentialfunktionen  $U(x)$  von der Form, wie sie Fig. 2 darstellt, erhalten wir zu jeder Zahl von Nullstellen einen Eigenwert und damit eine einfach geordnete Folge von stationären Zuständen des entsprechenden mechanischen Systems. Ändern wir  $U(x)$  ein wenig, so bleiben im allgemeinen die bisherigen Eigenwerte nicht erhalten; aber in der Nachbarschaft eines jeden von ihnen gibt es einen neuen Eigenwert, dem die gleiche Zahl Nullstellen entspricht. Das gilt auch, wenn bei dieser Änderung von  $U(x)$  die Zahl der Nullstellen von  $U(x) - W$  sich ändert. Hier zeigt sich ein großer Unterschied gegen das Verhalten solcher Systeme in der klassischen

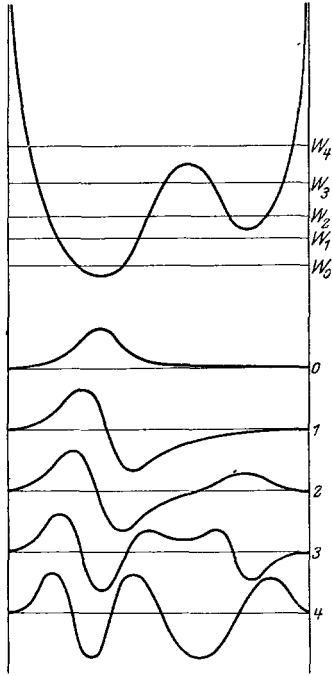


Fig. 2.

Bewegung. Beim Überschreiten einer Stelle, wo sich die Zahl der Nullstellen  $U(x) - W$  ändert, ist eine Zuordnung von Bewegungen mit gleichem Wert des Phasenintegrals

$$\oint p_x dx = \oint \sqrt{2\mu [W - U(x)]} dx$$

diesseits und jenseits dieser Stelle gar nicht möglich.

Dieses einfache Verhalten in der Quantenmechanik sei noch etwas näher an den Eigenfunktionen erläutert. Fig. 2 gibt eine (nur qualitativ gültige) Darstellung der Eigenwerte  $W$  und Eigenfunktionen  $\Psi$  zu einer Funktion  $U(x)$ . Es müssen hier einige Worte über die physikalische Bedeutung des Verhaltens der Eigenwerte gesagt werden. Beim Eigen-

<sup>1)</sup> Vgl. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, 1924, S. 366.

wert  $W_0$  des dargestellten Falles hat man wohl ein Recht zu sagen, die bewegte Partikel schwingt um die linke Gleichgewichtslage. Im Falle  $W_3$  hat es schon keinen Sinn mehr, die Partikel einem der beiden Gebiete zuzuschreiben, in denen  $U(x) - W$  negativ ist. Während wir in der klassischen Mechanik Bewegungen haben, bei denen die Partikel um die linke Gleichgewichtslage schwingt, solche, bei denen sie um die rechte Gleichgewichtslage schwingt, und endlich solche, bei denen sie beide durchläuft, haben wir in der Quantenmechanik einen allmählichen Übergang von einem Zustand, den man als Schwingen in einem Teilgebiet ansprechen kann, zu Zuständen, bei denen die Schwelle von  $U(x)$  kaum noch einen Einfluß hat.

Für uns ist nun die Frage sehr wichtig, was geschieht, wenn man die Schwelle in einem Potential  $U(x)$  der eben betrachteten Form immer höher und schließlich unendlich hoch macht, so daß das Gebiet in zwei vollständig getrennte Teile zerfällt. Wir gehen von einem Fall aus, wo die Schwelle schon recht hoch ist, und erhöhen nun die Schwelle, indem wir in einem sehr kleinen  $x$ -Intervall  $U(x)$  sehr steil führen, doch so, daß  $\int U(x) dx$  beliebig groß wird. Für die Eigenfunktionen bedeutet das, daß

$$\int \Psi'' dx = \Psi \cdot \int [U(x) - W] dx$$

oder die Änderung von  $\Psi'$ , verglichen mit  $\Psi$  selbst, sehr groß wird. Die Eigenfunktionen erhalten an der Stelle der Schwelle bei festgehaltenem Funktionswert einen immer stärkeren Knick, oder bei festgehaltenem Maximalwert der Eigenfunktionen (oder bei einer ähnlichen Normierung des noch willkürlichen Faktors) werden sie an der Stelle der Schwelle fast Null (Fig. 3). Sie werden genau Null bei unendlich hoher Schwelle.

Man kann nun die stationären Zustände des Ausgangssystems den stationären Zuständen der beiden Teilsysteme, in die es zerfällt, adiabatisch zuordnen. Dabei nehmen wir zunächst an, bei noch nicht ganz vollzogener Trennung falle keine Nullstelle irgend einer Eigenfunktion auf die Trennungsstelle (entsprechend Fig. 3). Man sieht leicht, daß eine weitere Erhöhung der Schwelle eine Vergrößerung des Eigenwertes bewirkt; bei vollständiger Trennung wird dann entweder ein Eigenwert des einen oder des anderen Teilsystems erreicht. Wenn ein Eigenwert des linken Teilsystems erreicht wird (z. B.  $W_0$  der Fig. 3), so hat die Eigenfunktion bei fast vollzogener Trennung im rechten Teilgebiet nahe bei Null liegende Werte, und bei vollzogener Trennung ist sie dort genau Null (Fig. 4). Man sieht, daß man bei Trennung des Gebietes genau die

Eigenwerte und Eigenfunktionen und damit die stationären Zustände der Teilgebiete bekommt. Und zwar bleibt die energetische Reihenfolge nach der Trennung dieselbe. Das Zuordnungsschema (Fig. 5) ist also sehr einfach, man zeichne sich die Eigenwerte (Energien) der Zustände des Gesamtsystems und der Teilsysteme auf und ordne den tiefsten Wert des

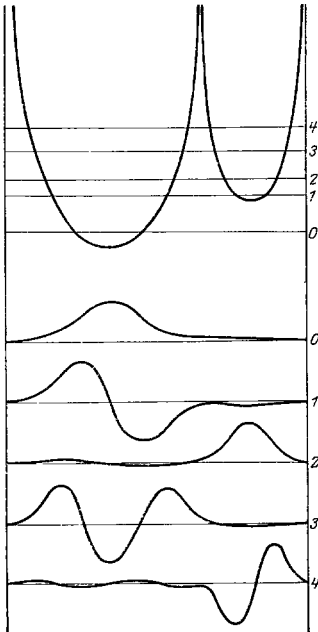


Fig. 3.  
Fast getrennte Teilgebiete.

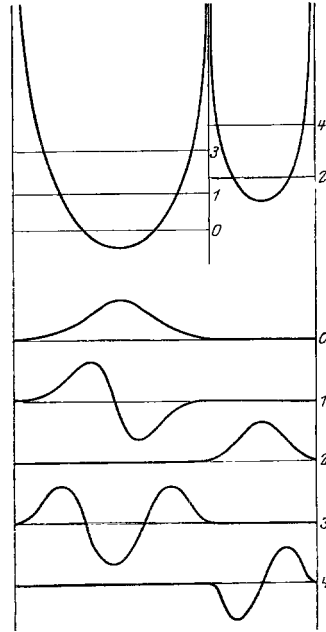


Fig. 4.  
Getrennte Teilgebiete.

Gesamtsystems dem tiefsten der Teilsysteme zu, den zweittiefsten des Gesamtsystems dem zweittiefsten der Teilsysteme usw.

Wenn irgendwo eine schon vorhandene Nullstelle der Eigenfunktionen im Grenzfall vollständiger Trennung gerade auf die Trennungsstelle fällt, so ändert das steile Erhöhen der Schwelle an dieser Eigenfunktion (wegen  $\Psi = 0$ ) nichts Wesentliches und die Funktionswerte nähern sich in keinem Teilgebiet für alle Koordinatenwerte der Null. Die betrachtete Eigenfunktion der Gesamtgebiete geht in eine Eigenfunktion des einen und in eine Eigenfunktion des anderen Teilgebietes über. Aber in diesem Falle nähert sich auch die vorhergehende Eigenfunktion (also die mit einer Nullstelle weniger) den gleichen Eigenfunktionen der beiden Teilgebiete. Es sind hier zwei Eigenfunktionen des Gesamtgebietes zwei Eigenfunktionen der Teilgebiete zugeordnet. Unmittelbar vor der Durchtrennung

sind die betreffenden Eigenwerte des Gesamtgebietes schon nahezu gleich, die Eigenfunktionen aber verschieden. Man kann den Grenzübergang zu den Eigenfunktionen der Teilgebiete hier auch so führen, daß man die Eigenfunktionen sich wirklich als Amplituden einer Schwingung denkt mit der Frequenz  $W$ . Dann liefern die beiden betrachteten Eigenfunktionen Schwebungen, bei denen abwechselnd die ganze Energie in dem einen und in dem anderen Teilgebiet ist. Führt man die Trennung im geeigneten Augenblick aus, so erhält man eine Schwingung, die einer Eigenfunktion des einen Gebietes entspricht. Führt man sie in einem geeigneten anderen Augenblick aus, so erhält man eine Schwingung, die einer Eigenfunktion des anderen Gebietes entspricht.

Dieser zuletzt betrachtete Fall tritt immer dann auf, wenn die Teilgebiete gleich sind (Fig. 6). Es gehören dann immer zwei aufeinanderfolgende stationäre Zustände des Gesamtgebietes zu zwei gleichen Zuständen der Teilgebiete. In diesem Falle hat es natürlich vor der Trennung niemals Sinn zu sagen, die Partikel schwingt in einem Teilgebiet, vielmehr dürfte das wirkliche Verhalten auch Ähnlichkeit mit einer Schwebung haben; man könnte vielleicht sagen, die Partikel ist eine Zeitlang in dem einen, dann eine Zeitlang in dem anderen Teilgebiet.

Von den beiden Eigenfunktionen, die zu gleichem Eigenwert gehören, ist die eine symmetrisch in den Teilgebieten (d. h. sie ändert sich nicht bei ihrer Vertauschung), die andere unsymmetrisch (sie ändert ihr Zeichen bei ihrer Vertauschung). Sie verhalten sich darin formal wie die beiden Eigenfunktionen, die nach Heisenberg und

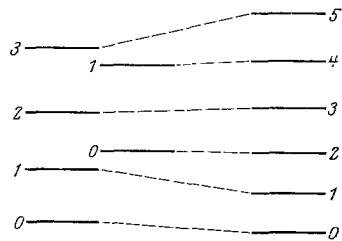


Fig. 5.  
Zuordnung der Terme bei Trennung der Teilgebiete.

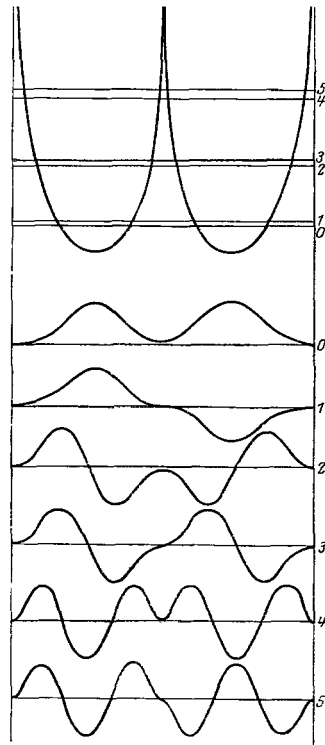


Fig. 6.  
Fast getrennte gleiche Teilgebiete.



Dirac<sup>1)</sup> bei Systemen mit zwei Elektronen auftreten und dort im Grenzfall verschwindender Kopplung gleichen Eigenwert haben. Die physikalische Bedeutung ist aber eine andere. In unserem Falle kombinieren auch Zustände mit symmetrischen und solche mit unsymmetrischen Eigenfunktionen miteinander, wie die Betrachtung der Integrale

$$\int x \Psi_1 \Psi_2 dx,$$

die die Dipolmomente ergeben, zeigt<sup>2)</sup>.

An den Überlegungen ändert sich nichts Wesentliches, wenn das Gebiet der Koordinate  $x$  unendlich ist und die Potentialfunktion die Form der Fig. 7 hat und wenn die Trennung der Gebiete so ausgeführt wird,

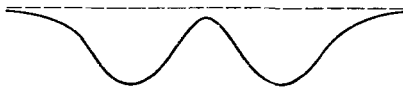


Fig. 7.

daß die Schwelle die Höhe von  $U(\infty)$  erhält und unendlich breit wird. In diesem Falle hat das System ein diskretes und ein kontinuierliches Spektrum von

Eigenfunktionen, und unsere Überlegungen gelten für das diskrete. Ferner läßt sich eine Teilung eines Gebietes in mehr als zwei Teilgebiete leicht übersehen.

In solchen Systemen, bei denen  $\Psi$  eine Periodizitätsbedingung zu erfüllen hat, erhält man auch im wesentlichen die gleichen Ergebnisse<sup>3)</sup>.

In allen Fällen sieht man, daß bei einer Teilung des Gebietes kein stationärer Zustand verloren geht. Jeder geht in einen stationären Zustand eines der Teilgebiete über. Wenn es mehrere Zustände der Teilgebiete mit gleicher Energie gibt, gehören zu diesen ebensoviel Zustände des Gesamtgebiets (diese haben verschiedene Energie).

Der Satz, daß bei einer adiabatischen Änderung eines Systems von einem Freiheitsgrad der tiefste Zustand stets in den tiefsten, allgemein der  $n$ te Zustand stets in den  $n$ ten übergeht, bedarf einer physikalisch

<sup>1)</sup> W. Heisenberg, l. c. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

<sup>2)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.

<sup>3)</sup> Auf die in der klassischen Mechanik bestehende Schwierigkeit, die Librationen eines um eine Achse drehbaren Körpers mit abnehmendem äußeren Felde in Rotationen überzuführen, stößt schon P. Ehrenfest (Verlagen Akad. Amsterdam, Nat. Afd. **22**, 586, 1913; vgl. auch N. Bohr, Abhandl. u. Atombau, Braunschweig 1921, S. 127). In der Quantenmechanik ist der Zusammenhang sehr leicht zu übersehen. Zunächst gibt es keinen scharfen Unterschied zwischen den beiden Bewegungstypen. Mit abnehmendem äußeren Felde rücken je zwei Eigenwerte des Systems einander näher und fallen im Grenzfall des verschwindenden Feldes (kräftefreier Rotator) zusammen.

sehr wichtigen Ergänzung. Denken wir uns z. B. ein System, dessen potentielle Energie zwei ungleiche Minima, etwa links ein tieferes, rechts ein weniger tiefes Minimum, und dazwischen eine sehr hohe Schwelle hat, durch adiabatische Änderung eines Parameters  $\alpha$  übergeführt in ein System, dessen potentielle Energie rechts das tiefere Minimum hat, so geschieht die Zuordnung der Zustände in anderer Weise, als wenn die Schwelle unendlich hoch ist und wir zwei getrennte Systeme haben. Für endlich hohe Schwelle haben wir etwa die in Fig. 8 durch ——— angegebene Zuordnung und für unendlich hohe Schwelle die durch - - - angegebene Zuordnung. Den stetigen Anschluß des Falles mit endlich hoher Schwelle an den Fall mit unendlich hoher Schwelle haben wir uns folgendermaßen zu denken. Betrachten wir

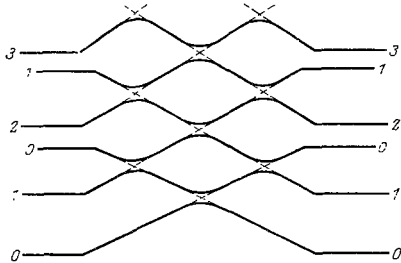


Fig. 8.

zunächst den Fall der getrennten Teilgebiete als erste Näherung, so kann man in nächster Näherung den Einfluß des Zusammenhangs der Teilgebiete so auffassen, daß er eine Wahrscheinlichkeit für einen Quantensprung bewirkt, demzufolge das System den Weg ——— einschlägt. Diese Wahrscheinlichkeit wird um so größer, je langsamer die Änderung des Systems erfolgt (je kleiner  $\dot{\alpha}$  ist). Fassen wir umgekehrt bei endlich hoher Schwelle den Weg ——— als stationären Zustand auf, so ergibt sich bei immer stärkerer Erhöhung der Schwelle bei festgehaltener Änderungsgeschwindigkeit von  $\alpha$  eine immer größere Wahrscheinlichkeit für einen Quantensprung, der dem Weg - - - des Systems entspricht. Denn die Frequenz von  $\alpha$  hat dann die Größenordnung der Übergangsfrequenz. In der Grenze unendlich hoher Schwelle muß die Übergangswahrscheinlichkeit 1 sein. Es hat also einen Sinn, fast getrennte Systeme durch getrennte anzunähern.

#### Adiabatische Invarianz bei mehreren Freiheitsgraden.

Bei Systemen mit einem Freiheitsgrad hatten wir den Vorteil, die stationären Zustände mit der Zahl der Nullstellen der Schrödingerschen Eigenfunktion numerieren zu können; ferner ließ sich leicht zeigen, daß bei adiabatischen Zuordnungen Terme sich nie überschneiden. Im Falle mehrerer Freiheitsgrade läßt sich eine solche Numerierung im allgemeinen nicht durchführen.

Wir wissen, daß bei Änderungen von Systemen mit mehreren Freiheitsgraden sich Terme schneiden können, z. B. bei den bekannten Übergängen von schwachen zu starken Magnetfeldern. Fragt man nach der Zuordnung der Terme vor Eintritt eines solchen Zusammenfallens zu den Termen nach dem Zusammenfallen, so gibt es formal zwei Möglichkeiten: entweder man läßt die Terme sich überkreuzen oder man läßt sie einander nähern, zusammenfallen und dann ohne Überkreuzung auseinander gehen. Bei einer physikalischen Änderung des Systemparameters wird sicher in den Fällen, wo die betreffenden Terme sich durch eine bestimmte physikalische Eigenschaft, etwa einen Drehimpuls (z. B.  $m$  beim Magnetfeld) unterscheiden, der Übergang mit Überkreuzen die größere Wahrscheinlichkeit haben. Ein streng adiabatischer Übergang ist hier wegen des Zusammenfallens zweier Terme nicht möglich. Mindestens in vielen Fällen [vielleicht allgemein]<sup>1)</sup> ist das Zusammenfallen von Termen künstlich geschaffen durch eine Vereinfachung des Problems (die die Separierbarkeit ermöglicht), und bei Berücksichtigung einer vorher vernachlässigten Größe kommen die beiden Terme einander nur nahe. Es liegt hier ein ganz ähnlicher Fall vor, wie der in Fig. 8 dargestellte. Die wirkliche adiabatische Zuordnung ist etwa die durch ——— dargestellte; die Zuordnung — — erhält man durch die Näherungsmethode. Die Abweichung der strengen Rechnung von der Näherung, also der Einfluß der „Störung“, hat jedoch keine große physikalische Bedeutung, da aus Stetigkeitsgründen das gestörte System sich ähnlich verhalten muß, wie das ungestörte. Im gestörten System werden dann eben die Übergangswahrscheinlichkeiten, die den Zuordnungen — — — entsprechen, groß und in der Grenze unendlich kleiner Störung gleich 1.

Aus diesem Grunde hat es einen guten Sinn, wenn wir jetzt Systeme betrachten, die in irgendwelchen Punktkoordinaten separierbar sind, so daß die Schrödingerschen Eigenfunktionen sich als Produkte von Funktionen schreiben lassen, die nur von je einer Variablen abhängen. Wenn das System bei einer adiabatischen Änderung in diesen Koordinaten separierbar bleibt, dann gilt der Satz: Die Energie ist eine monotone Funktion jeder der Quantenzahlen, wenn man als Quantenzahlen die Zahlen der Nullstellen der nur von einer Variablen abhängigen Eigenfunktionsfaktoren benutzt<sup>2)</sup>. Daraus folgt sofort, daß sich bei den

<sup>1)</sup> Zum Beispiel wenn einer der beteiligten Terme der tiefste Term ist. Er entspricht der Eigenfunktion ohne Knoten und muß stets in einen Term übergehen, dessen Eigenfunktion ebenfalls keine Knoten hat.

<sup>2)</sup> Es liegt das daran, daß bei Separation für jede der Koordinaten eine Sturm-Liouvillesche Differentialgleichung auftritt, für die der oben (S. 746)

hier betrachteten adiabatischen Änderungen Terme, deren Separationsquantenzahlen bis auf eine gleich sind, nicht überschneiden können.

Ein ganz ähnlicher Satz gilt in den Fällen, wo man die in endlicher Zahl vorhandenen Terme, die zu irgendwelchen Quantenzahlen (etwa  $n$  und  $l$ ) des ungestörten Systems gehören, durch eine Störungsrechnung erhält. Es ist der Satz, mit dem man die Zuordnungen der Terme in schwachen magnetischen oder elektrischen Feldern zu denen in starken Feldern macht. Er heißt dort: Terme mit gleichem  $m$  schneiden sich nicht. Seine Gültigkeit beruht darauf, daß die Werte  $W$  der Terme mit gleichem  $m$  als Wurzeln einer algebraischen Gleichung

$$F_m(W, \alpha) = 0$$

erscheinen, wo  $\alpha$  der adiabatisch zu verändernde Parameter (etwa die Feldstärke) ist. Da diese Gleichung nur reelle Wurzeln haben kann<sup>1)</sup>, kommt das in Fig. 9 schraffierte Gebiet der  $(W, \alpha)$ -Ebene für  $F = 0$  nicht in Frage. Die Kurven  $F = 0$  erleiden also höchstens in speziellen Grenzfällen eine Überschneidung.

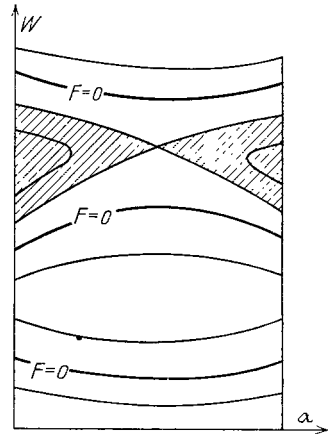


Fig. 9.

Wir gehen jetzt zu der Frage über, was bei einer Teilung des Systems in getrennte Teile geschieht. Man sieht auch hier leicht, daß kein Term verloren geht. Man denke sich zu diesem Zwecke die Eigenfunktionen anschaulich dargestellt, dann bedeutet die Trennung durch Unendlichwerden des Potentials auf einer Trennungslinie (bzw. Fläche) eine scharfe Knickung und schließlich ein Nullwerden der Eigenfunktionen. Wenn die Trennungslinie (-fläche) nicht gerade Knotenlinie (-fläche) ist, so geht jede Eigenfunktion des Gesamtgebiets in eine solche eines der Teilgebiete über. Wenn die Trennungslinie (-fläche) gerade Knotenlinie (-fläche) ist, so werden zwei Eigenwerte des Gesamtgebiets beim Übergang zur Trennung gleich und die beiden Eigenfunktionen gehen in zwei solche der Teilgebiete über, von denen je eine zu einem Teilgebiet gehört.

genannte Satz gilt. Auch in den Fällen, wo die Randbedingung nicht Verschwinden von  $\psi$ , sondern nur Endlichbleiben fordert, ändert sich nichts wesentliches.

<sup>1)</sup> Vgl. M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

Haben wir ein separierbares System und bleibt die Separierbarkeit bei der Trennung erhalten, so gilt ganz dasselbe, wie bei einem Freiheitsgrad. Um die Zuordnung der Zustände des Gesamtsystems zu den Zuständen der Teilsysteme zu erhalten, braucht man nur die Koordinate zu betrachten, deren Gebiet getrennt wird.

#### Qualitatives über das Zweizentrenproblem.

Das Zweizentrenproblem (zwei feste Zentren und ein Elektron) führt auf eine in elliptischen Koordinaten  $\xi, \eta, \varphi$  separierbare Schrödingersche Differentialgleichung<sup>1)</sup>. Die stationären Zustände lassen sich also mit Hilfe der Quantenzahlen  $n_\xi, n_\eta, m = n_\varphi$  numerieren; jede dieser Zahlen kann alle Werte von 0 bis  $\infty$  annehmen. Dabei fällt die Unterscheidung in die zwei Bahntypen fort, die beim klassischen Problem besteht<sup>2)</sup>.

Über die genaue Lage der Terme kann natürlich nur eine numerische oder graphische Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung Auskunft geben. Einen Anhaltspunkt für die genäherte Lage gibt jedoch der Übergang von zwei sehr weit entfernten Kurven(-zentren) zu zwei sehr nahe beieinander liegenden Kernen.

Betrachten wir zunächst den Fall ungleich geladener Kerne. Bei unendlich großem Abstand besteht dann das Termsystem aus den Termen, die der Bewegung des Elektrons um den einen Kern entsprechen, und aus den Termen, die der Bewegung um den anderen Kern entsprechen (Fig. 10, links). Nähern wir jetzt die Kerne einander, so bleibt das Problem bei jeder Lage der Kerne in  $\xi, \eta, \varphi$  separierbar. Bei noch großem Abstand tritt eine Aufspaltung der Terme ein, die sehr nahe die des linearen Starkeffektes ist (Fig. 10). Gehen wir jetzt von dem Falle aus, in dem die Kerne zu einem vereinigt sind, so haben wir hier die Termordnung eines Atoms mit einem Elektron (Fig. 10, rechts); führen wir die Kurve etwas auseinander, so spaltet jeder Term auf, und zwar treten zu gegebenem  $n$  des Ausgangsterms alle Möglichkeiten von  $n_\xi, n_\eta, m$  auf, bei denen

$$n_\xi + n_\eta + m = n$$

ist (wir zählen  $n$  um 1 niedriger als gewöhnlich).

<sup>1)</sup> Die Differentialgleichung ist von W. Alexandrow (Ann. d. Phys. **81**, 603, 1926) behandelt. Sein Ansatz zur Lösung kann jedoch nicht allgemein genug sein, da man leicht einsieht, daß auch für  $m = 0$  und  $m = 1$  Lösungen existieren müssen. Anm. bei der Korrektur: Ö. Burrau hat mittlerweile eine numerische Lösung der Gleichung für die tiefsten Zustände ausgeführt (vgl. eine demnächst in den Naturwissenschaften erscheinende kurze Mitteilung).

<sup>2)</sup> Vgl. W. Pauli, l. c. und K. F. Niessen, l. c.

Die Zuordnung der Terme bei großem Kernabstand zu den Termen bei geringem Kernabstand hat so zu erfolgen, daß zunächst  $n_\xi$  und  $m$  ungeändert bleiben. In  $n_\eta$  entspricht die Zuordnung unserem oben allgemein behandelten Fall; die Terme des Gesamtsystems (nahe Kerne) werden in ihrer energetischen Reihenfolge den Termen der Teilsysteme (entfernte Kerne) zugeordnet. In Fig. 10 ist die Zuordnung für den dort angenommenen Fall dargestellt ( $Z_1:Z_2 = 5:3$ ); die Zahlen auf den den Übergang darstellenden Linien sind  $n_\xi, n_\eta, m$ .

Im Falle gleicher Kerne haben wir bei unendlich großem Abstand der Kerne das Termsystem eines Atoms mit einem Elektron. Jeder

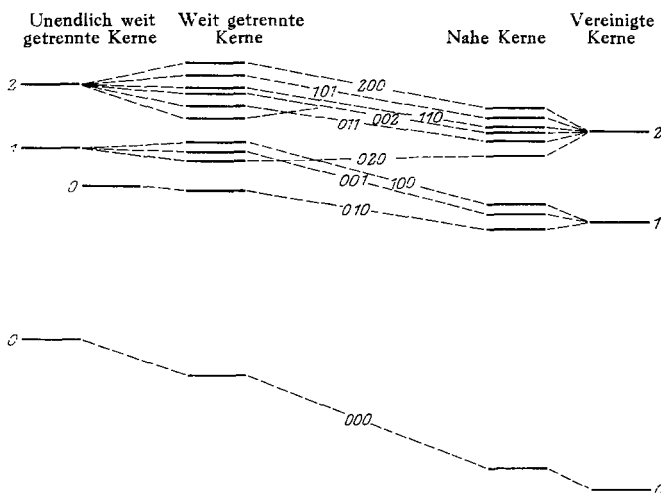


Fig. 10. Terme einer Molekel mit zwei ungleichen Kernen und einem Elektron.

Term hat aber das doppelte Gewicht wie bei einem Atom, da das Elektron um jeden der beiden Kerne laufen kann. Bei Annäherung der Kerne spaltet jeder dieser Terme in die durch  $n_\xi, n_\eta, m$  bestimmten Komponenten und jede dieser Komponenten in zwei auf. Diese Terme gehen dann in die Terme bei nahen Kernen über. Um den ganzen Übergang übersichtlicher zu gestalten, ist Fig. 11 so gezeichnet, als würde jeder der unendlich weit entfernten Kerne in ein homogenes elektrisches Feld gebracht, dann das Feld durch den anderen Kern ersetzt und schließlich die Kerne einander genähert. Bei der Ersetzung des homogenen Feldes durch den anderen Kern spaltet jeder Term in zwei auf;  $n_\xi$  und  $m$  bleiben ungeändert,  $n_\eta = 0$  geht in  $n_\eta = 0$  und  $n_\eta = 1$  über,  $n_\eta = 1$  in  $n_\eta = 2$  und  $n_\eta = 3$  usw. In Fig. 11 sind für

späteren Gebrauch die zu gleichem  $n$  gehörigen  $s, p \dots$ -Terme unterschieden.

Wir haben bisher den Fall betrachtet, daß das Kraftfeld von zwei Punktladungen herrührt und hatten für die Zuordnungen immer von der Tatsache der Separierbarkeit Gebrauch gemacht. Für die Anwendung auf Molekeln interessiert aber auch der Fall, bei dem

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2)$$

ist, wo  $U_1$  und  $U_2$  allgemeinere Funktionen sind. Dann ist das Problem nicht mehr in elliptischen Koordinaten separierbar und von unseren Ergebnissen

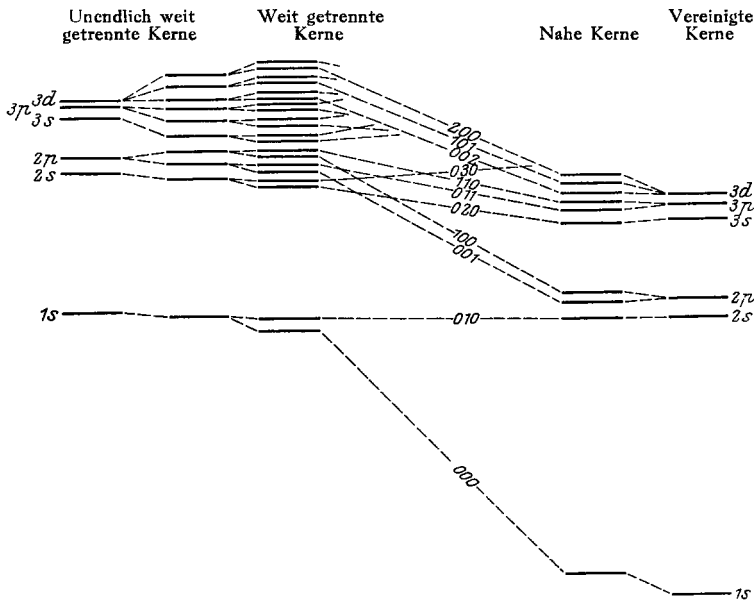


Fig. 11. Terme einer Molekel mit zwei gleichen Kernen und einem Elektron.

bleibt zunächst nur das bestehen, daß beim Übergang von mit getrennten Kernen zu nahen kein Term verloren geht. In vielen Fällen hilft aber der obengenannte algebraische Zuordnungssatz: Terme mit gleichem  $n$  und  $m$  schneiden sich nicht, solange die  $n$ -Ordnung nicht gestört wird. Man denke sich dazu zunächst jedes der beiden Kraftzentren in ein homogenes elektrisches Feld gebracht, dieses lasse man so stark werden, daß die elektrische Aufspaltung groß gegen den feldfreien Abstand der Terme mit verschiedenem  $l$  und gleichem  $n$  wird. Dann ist das System genähert in parabolischen Koordinaten separierbar. Die Zuordnungen der Terme bei den bisherigen Veränderungen lassen sich mit der genannten  $m$ -Regel

angeben. Nun ersetze man das homogene Feld durch das Feld des anderen Kraftzentrums und führe die Zentren zusammen. Dabei wird die separierbare Näherung schlechter und schlechter. Wenn sie aber noch so lange einigermaßen gilt, bis die  $n$ -Ordnung des Endsystems hergestellt ist (und bei hinreichend kleiner Abweichung vom Felde zweier Punktladungen ist dies der Fall), so kann man die Zuordnung der durch  $n_z, n_\eta, m$  beschriebenen Terme bei mäßig getrennten Kernen zu den durch  $n, l, m$  beschriebenen Termen bei sehr nahen Kernen wieder mit Hilfe des  $m$ -Zuordnungssatzes ausführen. Eine solche Zuordnung ist in Fig. 11 angegeben<sup>1)</sup>.

Hier ist zu beachten, daß bei strengerer Rechnung die Zuordnung vielleicht eine andere wird, indem Terme, die sich bei Annahme der Separierbarkeit überkreuzen, dies dann nicht mehr tun. Trotzdem hat natürlich die hier gegebene Zuordnung einen physikalischen Sinn, eben den des wahrscheinlichen Übergangs bei einer physikalischen Änderung des Kernabstandes, solange die Abweichung von der Separierbarkeit klein ist.

Bei mehr als einem Elektron hat man mehr als zwei „getrennte Systeme“. Im Falle zweier Kerne und zweier Elektronen hat man z. B. als Ausgangssysteme folgende: Zwei Elektronen um den einen Kern, zwei um den anderen Kern, schließlich eines um jeden Kern. Wir wollen zunächst die beiden Kerne ( $K$  und  $k$ ) und auch die beiden Elektronen ( $E$  und  $e$ ) als verschieden voraussetzen; dann haben wir die Systeme:  $KE + ke$ ,  $Ke + kE$ ,  $KEe + k$  und  $kEe + K$ .

Bei mehr als einem Elektron ist die Schrödingersche Differentialgleichung auch beim Potential

$$-\frac{Z_1 e}{r_1} - \frac{Z_2 e}{r_2}$$

nicht mehr separierbar. Die Zuordnung der Terme in den getrennten Systemen zu den Termen im System mit einem Kern der Ladung  $Z_1 + Z_2$  ist dann von der Art der Überführung abhängig. Bei zwei Kernen und zwei Elektronen können wir zwei Grenzfälle leicht übersehen: Wir nehmen zunächst sehr geringe Kopplung der Elektronen an, dann ist die Schrödingergleichung genähert separierbar, und für jedes Elektron einzeln gelten unsere bisherigen Überlegungen. Betrachten wir bei jedem Elek-

<sup>1)</sup> Hier ist allerdings nicht sicher, ob die Voraussetzungen der Anwendbarkeit dieses Satzes gegeben sind oder ob nicht doch wegen der Separierbarkeit, zwar nicht in elliptischen Koordinaten  $\xi, \tau$ , aber doch in ähnlichen Koordinaten, Überschneidungen von Termen mit gleichem  $m$  vorkommen.



tron nur die Abhängigkeit von einer Quantenzahl, indem wir uns z. B. auf s-Terme beschränken, so erhalten wir die Termmannigfaltigkeit der Tabelle 1 (die Indizes geben die Quantenzahlen der Elektronen an).

Tabelle 1.

Getrennte Systeme	Vereinigte Systeme
.....	.....
$k E_2 e_1 + K$	$E_4 e_3$
$k E_1 e_2 + K$	$E_2 e_4$
$k E_1 + K e_3$	$E_2 e_3$
$k E_2 + K e_1$	$E_4 e_1$
$K E_2 + k e_1$	$E_3 e_2$
$K E_1 + k e_2$	$E_1 e_4$
$K E_2 e_1 + k$	$E_3 e_1$
$K E_1 e_2 + k$	$E_1 e_3$
$k E_1 e_1 + K$	$E_2 e_2$
$k E_1 + K e_1$	$E_2 e_1$
$K E_1 + k e_1$	$E_1 e_2$
$K E_1 e_1 + k$	$E_1 e_1$

Die Anordnung der Terme der getrennten Systeme entspricht einem Falle, bei dem die Ladung von  $K$  etwas größer ist als die von  $k$ , und  $E$  etwas fester gebunden ist als  $e$ . Für  $E = e$  fallen gewisse Terme zusammen, und wir müssen nach Paulis Äquivalenzregel gewisse Terme streichen.

Die andere Art der Überführung der getrennten Systeme in das vereinigte sei folgende: Wir denken uns die Verschiedenheit der Elektronen so groß, daß wir zur Berechnung der Bewegung von  $e$  stets die Ladung von  $E$  kontinuierlich und kugelsymmetrisch verteilen können. Dann können wir die Zuordnung so ausführen, daß wir zunächst die Zuordnung der von  $E$  herrührenden Teile wie bisher ausführen und dann die von  $e$  wie bei einem Elektron, das um die kugelsymmetrischen Gebilde  $KE$  und  $k$  bzw.  $ke$  und  $K$  läuft. Wenn wir annehmen, daß  $K$

Tabelle 2.

Getrennte Systeme	Vereinigte Systeme
.....	.....
$k E_1 e_1 + K$	$E_2 e_3$
$K E_1 e_1 + k$	$E_1 e_3$
$k E_1 + K e_2$	$E_2 e_2$
$K E_1 + k e_2$	$E_1 e_2$
$k E_1 + K e_1$	$E_2 e_1$
$K E_1 + k e_1$	$E_1 e_1$

größere Ladung als  $k$  hat und daß  $kE_1 + Ke_2$  noch tiefere Energie hat als  $KE_1e_2 + k$ , so erhalten wir die Zuordnung der Tabelle 2.

Die Zuordnung ist eine andere als die der Tabelle 1. Um zu sehen, welche Zuordnung bei einer bestimmten speziellen Anwendung auftritt, ist der dort auftretende Fall besonders zu untersuchen.

Nach Pauli, Heisenberg und Dirac treten von den Eigenfunktionen bei zwei gleichen Partikeln nur diejenigen wirklich auf, die in

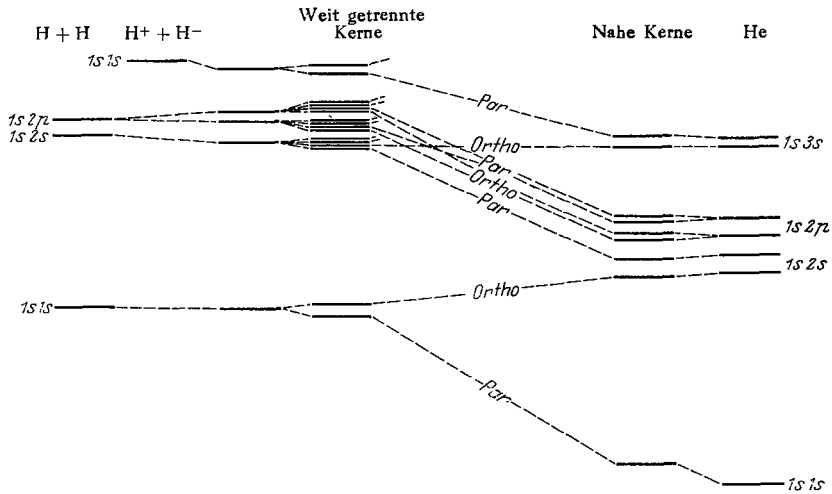


Fig. 12. Terme einer Molekel mit zwei gleichen Kernen und zwei Elektronen.

den Partikeln unsymmetrisch sind. Fig. 12 ist so gezeichnet, als hätten die Elektronen eine ganz kleine Verschiedenheit, die etwa durch eine verschiedene Richtung des magnetischen Moments bedingt wäre. Der Standpunkt für Fig. 12 ist also derselbe wie der bei Heisenberg: Ableitung des Termsystems des Parheliums und des Orthoheliums<sup>1)</sup> mit der Annahme, die Elektronen hätten magnetische Momente mit fester, aber für beide verschiedener Richtung. Für diesen Standpunkt erhalten wir in unserem System mit zwei Zentren und zwei Elektronen ein „Par-system“ und ein „Orthosystem“, wobei wir mit Heisenberg die Zustände, deren Eigenfunktionen symmetrisch in den Elektronen sind, zum Parsystem, die mit unsymmetrischen Eigenfunktionen zum Orthosystem rechnen. Zwischen Par- und Orthosystem sind (wie bei Helium) ganz schwache Kombinationen möglich.

<sup>1)</sup> W. Heisenberg, l. c.

## Anwendung auf Molekeln.

Die einfachste Molekel ist das positive Ion der Wasserstoffmolekel ( $\text{H}_2^+$ ). Ihr Modell unterscheidet sich bei Vernachlässigung des Kreiseldrehimpulses  $s$  des Elektrons vom Zweizentrenproblem nur dadurch, daß der Abstand der Kerne nicht fest gegeben ist, sondern um eine Gleichgewichtslage schwingt<sup>1)</sup>, die durch die Elektronenbewegung mitbestimmt wird. An Stelle jedes Terms im Zweizentrenproblem tritt eine Funktion des Abstandes  $r$  der beiden Kerne, deren Minimum die Gleichgewichtslage bestimmt und deren Termwert für unendlichen Abstand in einen Termwert der getrennten Systeme übergeht. Für kleine  $r$  verhalten sich die Funktionen wie  $1/r$ , ihre Abstände gehen gegen die Abstände der Terme im Falle der zu einem vereinigten Kerne.

Wir können aus Fig. 11 das qualitative Termschema des  $\text{H}_2^+$  entnehmen. Der tiefste Term hat  $m = 0$  (unter Berücksichtigung von  $s$  erhält er  $m_l = 0$ ,  $m = \frac{1}{2}$ ). Der zweittiefste Term hat ebenfalls  $m = 0$  (bzw.  $m_l = 0$ ,  $m = \frac{1}{2}$ ). Denken wir uns die  $s, p, d$ -Aufspaltung der Fig. 11 weg, so stellt sie qualitativ den Übergang von zwei getrennten H-Kernen mit einem Elektron über den Starkeffekt, das  $\text{H}_2^+$ -Ion zum  $\text{He}^+$ -Ion dar. Die Reihenfolge der Terme in ihrer Abhängigkeit von  $n_s, n_p, m$  entspricht ungefähr der von Niessen durch klassische Rechnung gefundenen, wenn man die Aufspaltung der zu gleichem Zustand der getrennten Systeme gehörenden Terme relativ klein, die „Starkeffekt“-Aufspaltung groß annimmt<sup>2)</sup>.

Wir gehen jetzt zu einer qualitativen Betrachtung der Wasserstoffmolekel über. Das Termschema liegt auf dem Übergang zwischen den Systemen  $\text{H} + \text{H}$  und  $\text{H}^+ + \text{H}^-$  einerseits und dem  $\text{He}$ -Atom andererseits. Da die Elektronenaffinität des H-Atoms, wenn sie überhaupt positiv ist, höchstens wenige Volt beträgt<sup>3)</sup>, dürften die tiefen Terme der  $\text{H}_2$ -Molekel bei Auseinanderrücken der Kerne in Terme des Systems  $\text{H} + \text{H}$  übergehen. Das Termschema dürfte etwa durch

<sup>1)</sup> Indem Heisenberg von den bei Berücksichtigung der Kernschwingung und Rotation auftretenden Eigenfunktionen im Falle gleicher Kerne nur die zuläßt, die in den beiden Kernen unsymmetrisch sind, oder nur die, die symmetrisch sind, erhält er eine Erklärung des bekannten Intensitätswechsels der Bandenlinien (vgl. eine später erscheinende Arbeit von W. Heisenberg).

<sup>2)</sup> Anm. bei der Korrektur. Burrau hat die Energien der Terme 0, 0, 0 und 0, 1, 0 als Funktionen von  $r$  berechnet. Das Minimum der Funktion bei 0, 0, 0 gibt die Energie des  $\text{H}_2^+$ -Ions.

<sup>3)</sup> Ein mit Hilfe von LiH ausgeführter Kreisprozeß spricht mehr zugunsten von negativer Elektronenaffinität, vgl. J. Kasarnowski, ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926.

Fig. 12 dargestellt sein (wahrscheinlich jedoch beeinflußt der Term  $1s\ 1s$  von  $H^+ + H^-$  das Termschema noch weniger). An Stelle eines Terms im zugehörigen Zweizentrenproblem tritt auch hier eine Funktion des Kernabstandes  $r$ . Da sich zwei zentrale H-Atome höchstens mit einer Kraft anziehen, die mit einer hohen Potenz von  $1/r$  geht, so ist nicht gesagt, ob alle diese Funktionen ein Minimum haben, also wirklich einem Zustand der  $H_2$ -Molekel entsprechen.

Nehmen wir eine geringe Verschiedenheit der beiden Elektronen an, so erhalten wir ein Para- und ein Orthotermssystem, die sehr wenig miteinander kombinieren. Der tiefste Term gehört dem Parasystem an, die nächst höheren Terme dieses Systems liegen im H + H 10,2 V höher, im He 20,5 V höher. Die von Lyman gefundenen und von E. E. Witmer<sup>1)</sup> genauer untersuchten Banden des  $H_2$  dürften Übergänge zwischen dem tiefsten Parazustand und einem dieser höheren Parazustände sein. Da der tiefste Orthoterm in einen schon recht hoch liegenden Term des He übergeht, ist es sehr wohl möglich, daß die zugehörige Funktion von  $r$  kein Minimum hat, so daß es gar keinen zugehörigen Molekelzustand gibt. Es sind auch keine  $H_2$ -Banden bekannt, die einer Termdifferenz von etwas weniger als 13 V entsprechen.

Wir wollen in diesem Zusammenhang noch nicht auf Einzelheiten in den Spektren der verschiedenen Molekeln eingehen, sondern einige allgemeine Fragen, besonders die der polaren Molekel, an einem Beispiel erörtern. Wir wählen NaCl. Die tiefen Terme der NaCl-Molekel müssen bei Entfernung der Kerne übergehen in die tiefen Terme von  $Na + Cl$  und  $Na^+ + Cl^-$ ; die Terme von  $Na^- + Cl^+$ ,  $Na^{++} + Cl^{--}$  liegen so hoch, daß wir sie nicht zu betrachten brauchen. Für die Zuordnung der tiefen Terme dürfte es erlaubt sein, ein  $Na^+$ -Ion, ein Cl-Atom und ein Elektron zu betrachten. Wir stellen also in Fig. 13 schematisch die tiefsten Terme eines Zweizentrenproblems dar, bei dem sich ein Elektron im Kraftfeld der Gebilde  $Na^+$  und Cl bewegt. In Fig. 13 sind angegeben die Terme, die durch Zufügung eines 3s- und eines 3p-Elektrons zum  $Na^+$  und eines 3p-Elektrons zu Cl entstehen. Ohne Berücksichtigung des nur mittels des Kreiseldrehimpulses zu verstehenden Schalenabschlusses spaltet dieser letztgenannte Term in zwei auf; einer davon fällt wegen des Schalenabschlusses aus. Die Zuordnung ist angegeben, als sei das betrachtete Zweizentrenproblem streng separierbar. Dies ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall. Bei streng adiabatischem Übergang erhalten

<sup>1)</sup> E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. **12**, 238, 1926.

wir auch nicht die in Fig. 13 angegebene Zuordnung, sondern der tiefste Term bei weit getrennten Kernen ( $\text{Na} + \text{Cl}$ ) geht in den tiefsten Term bei nahen Kernen über. Trotzdem ist Fig. 13 im oben angegebenen Sinne gezeichnet, weil diese Zuordnung den wahrscheinlichen physikalischen Übergängen entsprechen dürfte.

Für sehr großen Abstand der Kerne gibt  $\text{Na} + \text{Cl}$  den tiefsten Term; für sehr geringen Abstand ist der tiefste Term einer, der einem Term von  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  zugeordnet ist. In der Molekel müssen wir diesen als tiefsten annehmen, in Übereinstimmung mit der bisherigen Auffassung

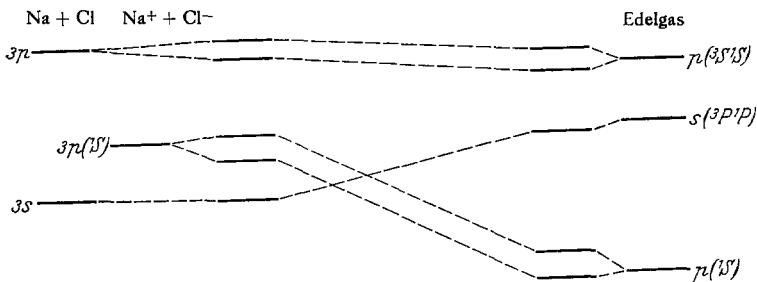


Fig. 13. Terme der  $\text{NaCl}$ -Molekel.

der  $\text{NaCl}$ -Molekel als polarer Molekel und der Schätzung ihrer Energie mittels der elektrostatischen Anziehung der Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ . Alle diese Vorstellungen bleiben ja als Näherungen bestehen; sie erhalten nur einen etwas anderen Sinn.

Unsere Überlegungen sind für die Definition der polaren Molekel wesentlich. Charakteristisch ist, daß auch für unseren Standpunkt die Scheidung in polare und nichtpolare Molekeln keine ganz strenge ist. Wir können sagen: Eine Molekel heißt polar, wenn sie bei Auseinanderführen der Kerne (etwa durch Vergrößerung der Schwingungsenergie) in den meisten Fällen in zwei entgegengesetzt geladene Ionen übergeht<sup>1)</sup>. Die Unbestimmtheit der Definition besteht darin, daß die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in die Ionen von der Art des Auseinanderführens abhängt.

Wir sehen ferner, daß unter den Termen einer polaren Molekel auch solche sind, die übergehen in Zustände, in denen zwei neutrale Atome

<sup>1)</sup> J. Franck nennt eine Molekel polar, wenn die Konvergenzstelle der Schwingungsterme des Grundzustandes dem Grundzustand zweier entgegengesetzt geladener Ionen entspricht. Diese Definition enthält einen geringeren Grad von Unbestimmtheit, wie die oben angegebene, da eine bestimmte Art des Auseinanderführens betrachtet wird.

vorhanden sind. Wir verstehen, daß es möglich ist, eine polare Molekel durch Lichtabsorption unter Anregung eines Elektronensprunges in zwei neutrale unangeregte Atome zu zerlegen<sup>1)</sup>. Dagegen kann die Zerlegung einer nichtpolaren Molekel unter Anregung eines Elektronensprunges nicht in zwei unangeregte Atome erfolgen, sondern etwa in ein unangeregtes und ein angeregtes<sup>2)</sup>. Unter den Termen einer nichtpolaren Molekel können aber auch solche sein, die adiabatisch in Zustände zweier Ionen übergehen. Es kann also möglich sein, eine nichtpolare Molekel durch Lichtabsorption unter Anregung eines Elektronensprunges in Ionen zu zerlegen.

Für die inneren Elektronen einer Molekel dürfen wir den Abstand der Kerne als groß ansehen in dem Sinne, daß ihre Bahnen (abgesehen vom Falle gleicher Kerne) im wesentlichen nur von einem der Kerne beeinflußt sind. Es ist wohl in diesem Falle erlaubt zu sagen: Von den inneren Elektronen läuft ein Teil um den einen, ein Teil um den anderen Kern. Strenggenommen haben wir natürlich einen Zustand, der unserem Modell der Fig. 3 entspricht, wo die Werte der Eigenfunktion  $\Psi$  in dem einen Teilgebiet wesentlich größer sind als in dem anderen. Bei den äußeren Elektronen hängen die Bahnen der Elektronen schon mehr von beiden Kernen ab, doch wird auch da in manchen Fällen erlaubt sein, im Sinne einer Näherung zu sagen, die Elektronen laufen um den einen Kern. Und zwar wird dabei wesentlich sein, wie sich die Elektronen beim Auseinanderführen der Kerne ordnen. So wird man bei NaCl den bisher üblichen Sprachgebrauch festhalten und z. B. sagen, die sechs lockerst gebundenen  $p$ -Elektronen laufen um den Cl-Kern.

Bezeichnen wir die (in dem eben festgelegten Sinne) zu einem Kerne gehörigen Elektronen durch einen Strich, die zum anderen Kerne ge-

<sup>1)</sup> V. Kondratjew (ZS. f. Phys. **39**, 191, 1926) hat durch Fortführung einer Arbeit von A. Terenin (ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926) gezeigt, daß die polare Molekel NaJ durch Lichtabsorption in ein angeregtes neutrales Na-Atom und ein unangeregtes neutrales J-Atom zerlegt werden kann. — Ich möchte hier darauf hinweisen, daß schon seit längerer Zeit Herr Prof. Franck die Meinung vertritt, daß es möglich sein muß, polare Molekeln durch Lichtabsorption mit Elektronensprung in neutrale unangeregte Atome zu zerlegen. Die Versuche, die in seinem Institut im Gange sind, lassen es jetzt (wie mir Herr Prof. Franck mitteilt) als sehr wahrscheinlich ansehen, daß die genannte Zerlegung wirklich auftritt.

<sup>2)</sup> Die Möglichkeit der Zerlegung nichtpolarer Molekeln durch Lichtabsorption in normale und angeregte ist durch Untersuchungen im Franckschen Institut (J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, 3, 1925 und ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1926; H. Kuhn, ebenda **39**, 77, 1926) sowie durch Überlegungen von R. T. Birge und H. Sponer (Phys. Rev. **28**, 259, 1926) gezeigt.

hörigen durch zwei Striche, so hat der Grundzustand der NaCl-Molekel die Elektronenanordnung

$$(1s')^2 (2s')^2 (2p')^6 (1s'')^2 (2s'')^2 (2p'')^6 (3s'')^2 (3p'')^6.$$

Legt man der Bezeichnung der Terme den Übergang in die eines Atoms bei zusammenfallenden Kernen zugrunde, so würde die gleiche Elektronenanordnung

$$(1s)^3 (2s)^2 (3s)^2 (4s)^2 (2p)^6 (3p)^6 (5s)^2 (4p)^6$$

heißen.

Bei gleichen Kernen sind an jeder Elektronenbahn beide Kerne gleich stark beteiligt.

Trotzdem hat es einen gewissen Sinn, etwa die eine Hälfte der Elektronen dem einen, die andere Hälfte dem anderen Kern zuzuschreiben. Für den Grundzustand der  $\text{Cl}_2$ -Molekel scheint die Bezeichnung

$$(1s')^2 (2s')^2 (2p')^6 (3s')^2 (3p')^5 \cdot (1s'')^2 (2s'')^2 (2p'')^6 (3s'')^2 (3p'')^5$$

dem wirklichen Verhalten mehr gerecht zu werden als

$$(1s)^2 (2s)^2 (3s)^2 (4s)^2 (2p)^6 (3p)^6 (5s)^2 (6s)^2 (4p)^5 (5p)^5.$$

Noch einige Worte über die Ionengitter. Von einem solchen sprechen wir, wenn der Grundzustand adiabatisch übergeht in Zustände der Ionen. Für ein solches bleiben die bisherigen Vorstellungen natürlich bestehen. Beim NaCl-Gitter wird es z. B. auch weiterhin erlaubt sein, um die Na-Kerne 10 und um die Cl-Kerne 18 Elektronen anzunehmen. Dagegen sind die Na-Elektronen strenggenommen allen Na-Kernen gemeinsam und ebenso die Cl-Elektronen allen Cl-Kernen, und zwar genau in dem gleichen Sinne, indem man sagen muß: im Zustand  $1s2p$  ( $2^3P$  oder  $2^1P$ ) des Heliumatoms sind beide Elektronen zusammen in diesem Zustand, nicht das eine im  $1s$ -, das andere im  $2p$ -Zustand.

Mit der Verschiedenheit der Schwelle zwischen den einzelnen Partikeln eines Ionengitters und eines Metallgitters dürfte die verschiedene Leitfähigkeit zusammenhängen.

Herrn Prof. N. Bohr und Herrn W. Heisenberg habe ich für das fördernde Interesse an der Arbeit zu danken. Ebenso schulde ich Dank der Stiftung International Education Board, die meinen Aufenthalt in Kopenhagen ermöglicht hat.

Kopenhagen. Universitetets Institut for teoretisk Fysik.