Physics. — *Zur Ableitung der quantenmechanischen Intensitätsformeln.* Von H. A. KRAMERS.

(Communicated at the meeting of November 29, 1930).

§ 1. In seinem Buche „Quantenmechanik und Gruppentheorie" hat WEYL gezeigt wie man viele Eigenschaften freier Atome an der Hand der irreduzibelen Darstellungen der Drehungen in R_3 einfach ableitet. Im folgenden möchten wir zeigen, dass die aus der Invariantentheorie wohlbekannten Bezeichnungsweisen eine elegante Formulierung der WEYLschen Methoden erlauben. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Formulierung sind zahlreich; als Beispiel zeigen wir wie man mit ihrer Hilfe die Intensitätsformeln für ZEEMANeffekt und Multipletts ableitet.

Es seien ξ und η die Komponenten eines „Spinvektors", d.h. eines zweidimensionalen komplexen Vektors; die unitären Transformationen von ξ und η bilden eine irreduzibele Darstellung von Grad 2 der Raumdrehungsgruppe. Die Grössen $\xi^{l+m}\eta^{l-m}$ $(m = -l, -l+1, \ldots +l)$ ergeben eine irreduzibele Darstellung vom Grad $2l+1$ $(l = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots)$. Andere irreduzibele Darstellungen gibt is (ausser der Identität) nicht.

§ 2. Wir betrachten ein freies Atom in einem Zustande mit Impulsmomentquantenzahl l; dem Zustande gehören $2l+1$ Wellenfunktionen L_m, die so gewählt werden können, dass sie sich wie $\xi^{l+m}\eta^{l-m}$ transformieren. Wir schreiben symbolisch $L_m = \xi^{l+m}\eta^{l-m}$, und fassen die L zusammen im Symbol:

$$Q^{2l} = (-b\xi + a\eta)^{2l}$$

wo a, b ein willkürlicher konstanter Spinvektor ist.

Bezeichnen wir mit $\int d\tau$ die Integration über alle Koordinaten der Teilchen, die das Atom aufbauen (die Spinkoordinaten mitgerechnet), so finden wir alle

$$\varepsilon_{m'm} = \int d\tau\, L^*_{m'}\, L_m$$

sofort aus:

$$\int Q^{*2l}\, Q^{2l}\, d\tau = \int (-b^*\xi^* + a^*\eta^*)^{2l}(-b\xi + a\eta)^{2l}\, d\tau = C\,(a^*a + b^*b)^{2l}$$

Diese Formel folgt sofort aus der Invarianz des Integrals gegenüber Raumdrehungen. Die L können wir uns so normiert denken, dass die

Konstante C gleich 1 wird.[1]) Durch Vergleich der Terme links und rechts folgt:

$$\varepsilon_{m'm} = \delta_{m'm} \binom{2l}{l+m}^{-1} \quad \delta_{m'm} = \begin{cases} 0 \; (m' \neq m) \\ 1 \; (m' = m) \end{cases} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Wir suchen jetzt die Matrixelemente, in Bezug auf die Zustände des Atoms, eines Operators Ω_1, der sich wie die Komponente eines Raumvektors transformiert (z. B. wie die kartesische Koordinate Z). Zu Ω_1 gehören noch zwei andere Operatoren Ω_2, Ω_3; zusammen transformieren die drei sich wie ein Raumvektor, und zwar bei geeigneter Wahl wie $X^2 (x + i y)$, $Y^2 (-x + i y)$, $XY\ (z)$, wenn X, Y wieder ein Spinvektor ist. Symbolisch setzen wir die Operatoren gleich X^2, Y^2, XY. Mittels eines konstanten Spinvektors A, B fassen wir sie zusammen im Symbol $\Omega = (-BX + AY)^2$.

Die Matrixelemente der Ω erhalten wir, bis auf konstante Faktoren über die man prinzipiell nichts sagen kann wenn das Atomsystem nicht näher definiert ist, aus den Integralen:

$$\left.\begin{aligned}
&a)\ \Omega_{l,l} = \int Q^{*2l}\, \Omega Q^{2l}\, d\tau = C_0\, (a^*a + b^*b)^{2l-1}\, (a^*A + b^*B)\, (-bA + aB) \\
&b)\ \Omega_{l+1,l} = \int Q^{*2(l+1)}\, \Omega Q^{2l}\, d\tau = C_{+1}\, (a^*a + b^*b)^{2l}\, (a^*A + b^*B)^2 \\
&c)\ \Omega_{l-1,l} = \int Q^{*2(l-1)}\, \Omega Q^{2l}\, d\tau = C_{-1}\, (a^*a + b^*b)^{2l-2}\, (-bA + aB)^2
\end{aligned}\right\} (2)$$

Die rechten Seiten von (2) folgen eindeutig aus der Drehungsinvarianz der Integrale, wenn man beachtet, dass sie nur aus den Invarianten $(a^*a + b^*b)$, $(a^*A + b^*B)$ und $(-bA + aB)$ aufgebaut sein können. Man sieht auch sofort das $\Omega_{l'l} = 0$ fur $|l' - l| > 1$.

Durch Vergleichung der Potenzen von a^*, b^*, A, B, a, b links und rechts in (2) erhält man die einzelnen Matrixelemente $\int L'^*_{m'}\, \Omega_k\, L_m\, d\tau$. Benutzt man noch die Normierungsfaktoren (1) so ergeben sich die Intensitätsformeln des ZEEMANeffekts. Speziell (2)a liefert natürlich auch die Matrixkomponenten des Impulsmoments (bis auf einen gemeinschaftlichen Faktor). Wir verzichten auf die explizite Angabe der Formeln [2]).

Aus (2) ersieht man, dass man den Operator Ω auch mittels ξ und η (anstatt der ursprünglich neueingeführten X und Y) darstellen darf. Nur wird die Form des Operators davon abhängen welche Übergänge man betrachtet. Die folgende Tabelle gibt die Form genau an:

---

[1]) Wenn Q^{*2l} sich auf einen anderen Zustand des Atoms wie Q^2 bezieht wird natürlich $C = 0$ sein.

[2]) Vgl. z.B. R. DE L. KRONIG, Zs. für Phys. **31**, 885, 1925.

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Übergang} & \text{Form des Operators} \\ l \to l & \Omega \equiv (-B\xi + A\eta)\left(A\frac{\partial}{\partial\xi} + B\frac{\partial}{\partial\eta}\right) \\ l+1 \to l & \Omega \equiv (-B\xi + A\eta)^2 \\ l-1 \to l & \Omega \equiv \left(A\frac{\partial}{\partial\xi} + B\frac{\partial}{\partial\eta}\right)^2 \end{array}\right\} \quad . \; . \quad (3)$$

Bei dieser Feststellung wird $\Omega\, Q^{2l}$ vom selben Grad in ξ und η wie $Q^{*2l'}$ in ξ^* und η^* und darf man sich bei der Integration auf (1) berufen. Der Zusammenhang mit den von WEYL oft benutzten infinitesimalen Transformationen ist ersichtlich.

§ 3. Um zu den Formeln für Multipletts zu gelangen stellen wir uns das Atom in der bekannten Weise vor als aufgebaut aus einem „l-Gerüst" und einem „s-Gerüst". Nur die Impulsmomentquantenzahl l des l-Gerüstes könne sich bei einem Strahlungsübergang ändern; die Impulsmomentquantenzahl s des s-Gerüstes aber nicht. Die zwei Gerüste seien schwach gekoppelt. Die Eigenfunktionen des l-Gerüstes seien wieder im Symbol Q^{2l} zusammengefasst; diejenigen des s-Gerüstes dagegen im Symbol:

$$R^{2s} = (-b\xi' + a\eta')^{2s}$$

Wegen der Koppelung spaltet sich der l—s Zustand in eine Anzahl von Züstanden auf, deren Eigenfunktionen linear aus den $\xi^{l+m}\,\eta^{l-m}\,\xi'^{s+m'}\,\eta'^{s-m'}$ aufgebaut sind. Für jeden Zustand gibt es $2j+1$ solche Kombinationen; bei einer Raumdrehung sollen sie sich irreduzibel transformieren. Man sieht sofort, dass sie dargestellt werden durch die Koeffizienten von $a^{j-m}\,b^{j+m}$ im invarianten Ausdruck:

$$\left.\begin{array}{c} \Phi_{l,s,j} = (\xi\eta' - \eta\xi')^{l+s-j}\,(-b\xi + a\eta)^{j+l-s}(-b\xi' + a\eta')^{j+s-l} \\ l+s \geqslant j \geqslant |\,l-s\,| \end{array}\right\} \quad . \quad (4)$$

Wegen der Invarianz von (4) werden sich diese Koëffizienten genau in der verlangten Weise transformieren; j ist die Quantenzahl des totalen Impulsmoments im betrachteten Zustand.

Mittels der Bezeichnungen:

$$\left.\begin{array}{c} P = \xi\eta' - \eta\xi' \\ l+s-j = \alpha, \qquad j+l-s = \beta, \qquad j+s-l = \gamma \end{array}\right\} \quad . \; . \quad (5)$$

können wir die j-Zustände also kurz folgendermassen zusammenfassen:

$$\Phi_{lsj} \equiv \Psi_{\alpha\beta\gamma} = P^\alpha\, Q^\beta\, R^\gamma \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Wegen späterer Anwendung führen wir noch ein:

$$\tilde{Q} = (a^*\,\xi + b^*\,\eta) \qquad \tilde{R} = (a^*\,\xi' + b^*\,\eta') \quad . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Es gilt:

$$P\,(a^*\,a + b^*\,b) = (\tilde{Q}\,R - Q\,\tilde{R}) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

Bei der Bestimmung der Multiplettintensitäten handelt es sich darum die Matrixkomponenten der Polarisation zu bestimmen, dass heisst eines Operators Ω der sich wie ein Raumvektor transformiert und der nur "wirksam" ist bei Übergängen im l-Gerüst. Dass heisst: wenn Ω auf die Eigenfunktionen (4) oder (6), wirkt, dürfen wir Ω eben in der Form (3) benutzen.

Wir suchen jetzt die Matrixkomponenten:

$$\Omega_{l's'j';lsj} = \iint P^{*\alpha'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} \Omega P^{\alpha} Q^{\beta} R^{\gamma} \, d\tau \, d\tau' \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

und bedienen uns dabei von den Formeln (2) und von:

$$\int R^{*2s} R^{2s} \, d\tau' = (a^* a + b^* b)^{2s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$\int d\tau'$ bedeutet Integration über die Koördinaten, die sich auf das s-Gerüst beziehen. Im Folgenden ersetzen wir einfach $\iint d\tau \, d\tau'$ durch $\int$.

Im Prinzip muss das Resultat von (9) genau (2) analog sein; nur ist l hier durch j zu ersetzen und es treten andere Koeffizienten auf. Da wir überdies wissen, dass s' immer gleich s sein soll damit das rechte Glied von (9) nicht verschwindet, können wir schreiben (die Bedeutung des dritten Gliedes in jeder Gleichung wird später erläutert):

$$\left.\begin{aligned}
&a)\ \Omega_{l'sj;lsj} = C^{l'0}_{lsj}(a^*a+b^*b)^{2j-1}(a^*A+b^*B)(-bA+aB) = C^{l'0}_{lsj}(a^*a+b^*b)^{2j+1} \\
&b)\ \Omega_{l',s,j+1;lsj} = C^{l'1}_{lsj}(a^*a+b^*b)^{2j}(a^*A+b^*B)^2 = C^{l'1}_{lsj}(a^*a+b^*b)^{2j+2} \\
&c)\ \Omega_{l',s,j-1;lsj} = C^{l',-1}_{lsj}(a^*a+b^*b)^{2j-2}(-bA+aB)^2 = C^{l',-1}_{lsj}(a^*a+b^*b)^{2j}
\end{aligned}\right\} (11)$$

Betrachtet man die Ausdrücke womit A^2, AB, B^2 multipliziert erscheinen, so erhält man die Intensitäten der einzelnen ZEEMANkomponenten. Diese interessieren uns aber nicht mehr; für die Multipletts kommt es eben auf die C an. Es empfehlt sich daher für A, B folgende Wahl zu treffen:

$$A = a - b^* \qquad B = b + a^* \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Die Gleichungen (11) vereinfachen sich dadurch zu was im dritten Gliede steht. Für $j+1 \rightarrow j$ würde $A = a$, $B = b$; für $j-1 \rightarrow j$ würde $A = -b^*$, $B = a^*$ schon genügen.

Zur Berechnung von (9) soll nun jeder der drei Fälle wieder in drei gespaltet werden, den verschiedenen Übergangsmöglichkeiten von l entsprechend.

Im Falle $l \rightarrow l$ hat man die folgenden Formeln zu benutzen (vgl. (3)):

$$\left.\begin{aligned}
&\Omega = (Q - \tilde{Q})\left(\left[a\frac{\partial}{\partial\xi} + b\frac{\partial}{\partial\eta}\right] + \left[-b^*\frac{\partial}{\partial\xi} + a^*\frac{\partial}{\partial\eta}\right]\right) \\
&\Omega P = (Q - \tilde{Q})(R - \tilde{R}); \quad \Omega Q = (Q - \tilde{Q})(a^* a + b^* b); \quad \Omega R = 0
\end{aligned}\right\} \quad . \quad (13)$$

Die Rechnung verläuft jetzt folgendermassen:

$$\Omega_{l,s,j';l,s,j} = \int P^{*\alpha'} Q^{*\beta'} R^{*\gamma'} . P^{\alpha-1} Q^{\beta-1} R^{\gamma} (Q-\tilde{Q})(a[R-\tilde{R}]Q+\beta P[a^* a+\beta^* \beta]) \quad (14)$$

$$\boxed{\Omega_{l,s,j;\,l,s,j} = \int P^{*\alpha} Q^{*\beta} R^{*\gamma} . (-a\,[Q\tilde{R}+Q\tilde{R}]+\beta P\,[a^*\,a+\beta^*\,\beta])\,P^{\alpha-1} Q^{\beta}\,R^{\gamma}} \quad (15)$$

Wegen der Drehungsinvarianz geben $Q\,R$ und $\tilde{Q}\,\tilde{R}$ im Produkte a $(Q\text{-}\tilde{Q})$ $(R\text{-}\tilde{R})$ aus (14) keinen Beitrag. Dassselbe gilt für den Term $\beta\tilde{Q}P$.

$$\boxed{\Omega_{l,\,s,\,j+1\,;\,lsj} = \int P^{*\alpha-1}\,Q^{*\beta+1}\,R^{*\gamma+1}\,.\,a\,P^{\alpha-1}\,Q^{\beta+1}\,R^{\gamma+1}} \quad . \quad . \quad (16)$$

Im Falle $l+1 \rightarrow l$ hat man

$$\Omega = (Q-\tilde{Q})^2$$

$$\Omega_{l+1,\,s,\,j';\,lsj} = \int P^{*\alpha'}\,Q^{*\beta'}\,R^{*\gamma'}\,.\,P^{\alpha}\,Q^{\beta}\,R^{\gamma}\,(Q-\tilde{Q})^2 \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

$$\boxed{\Omega_{l+1,s,\,j+1;\,lsj} = -2\int P^{*\alpha+1}\,Q^{*\beta+1}\,R^{*\gamma-1}\,.\,P^{\alpha}\,Q^{\beta+1}\,\tilde{Q}\,R^{\gamma}} \quad . \quad . \quad (18)$$

$$\boxed{\Omega_{l+1,\,s,\,j+1;\,lsj} = \int P^{*\alpha}\,Q^{*\beta+2}\,R^{*\gamma}\,.\,P^{*\alpha}\,Q^{\beta+2}\,R^{\gamma}} \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

$$\boxed{\Omega_{l+1,\,s,\,j-1\,;\,lsj} = \int P^{*\alpha+2}\,Q^{*\beta}\,R^{*\gamma-2}\,P^{\alpha}\,Q^{\beta}\,\tilde{Q}^2\,R^{\gamma}} \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Die Formeln für die nicht hingeschriebenen Uebergänge erhält man aus (16), (18), (19), (20) durch Vertauschung von Anfangs- und Endzustand. Zur expliziten Berechnung hat man noch die Werte der folgenden Integrale zu kennen:

$$\int P^{*\alpha}\,Q^{*\beta}\,R^{*\gamma}\,P^{\alpha}\,Q^{\beta}\,R^{\gamma} = C\,\frac{(\alpha+\beta+\gamma+1)!\,\alpha!\,\beta!\,\gamma!}{(\beta+\gamma+1)!\,(\alpha+\gamma)!\,(\alpha+\beta)!}\,(a^*a+b^*b)^{\beta+\gamma} \quad (21)$$

$$\int P^{*\alpha}\,Q^{*\beta}\,R^{*\gamma}\,P^{\alpha-1}\,Q^{\beta}\,\tilde{Q}R^{\gamma+1} = C\,\frac{(\alpha+\beta+\gamma+1)!\alpha!\beta!(\gamma+1)!}{(\beta+\gamma+2)!(\alpha+\gamma)!\,(\alpha+\beta)!}(a^*a+b^*b)^{\beta+\gamma+1} \quad (22)$$

$$\int P^{*\alpha}\,Q^{*\beta}\,R^{*\gamma}\,P^{\alpha-2}\,Q^{\beta}\,\tilde{Q}^2R^{\gamma+2} = C\frac{(\alpha+\beta+\gamma+1)!\alpha!\beta!(\gamma+2)!}{(\beta+\gamma+3)!\,(\alpha+\gamma)!(\alpha+\beta)!}(a^*a+b^*b)^{\beta+\gamma+2} \quad (23)$$

Man leitet diese Formeln ab indem man z. B. (vgl. (8)) $P\,(a^*a+b^*b) =$

$= \tilde{Q}R - Q\tilde{R}$ und $P^*(a^*a + b^*b) = \tilde{Q}^*R^* - Q^*\tilde{R}^*$ einführt und davon Gebrauch macht dass:

$$\left.\begin{aligned} \int Q^{*q+t}\,\tilde{Q}^{*q-t}\,Q^{q+t'}\,\tilde{Q}^{q-t'}\,d\tau &= C\delta_{tt'}\binom{2q}{q-t}^{-1} \\ \int R^{*r-t}\,\tilde{R}^{*r-t}\,R^{r+t'}\,\tilde{R}^{r-t'}\,d\tau' &= C\delta_{tt'}\binom{2r}{r-t}^{-1} \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (24)$$

was wieder eine Konsequenz ist aus

$$\int (Q^* + f^*\,\tilde{Q}^*)^{2q}\,(Q + f\,\tilde{Q})^{2q}\,d\tau = C\,(1 + f^*\,f)^{2q}\,(a^*\,a + b^*\,b)^{2q} \quad (25)$$

ist. In der Tat erhält man durch Vergleich der Potenzen von f^* und f links und rechts in (25) (f und f^* sind Skalare) sofort (24). Für das Integral in (21) erhält man mittels (24):

$$(a^*\,a + b^*\,b)^{-2\alpha}\int Q^{*\beta}\,R^{*\gamma}\,(\tilde{Q}^*\,R^* - Q^*\,\tilde{R}^*)^\alpha\,.\,Q^\beta\,R^\gamma\,(\tilde{Q}\,R - Q\,\tilde{R})^\alpha$$

$$= C\sum_{s=0}^{s=\alpha}\binom{\alpha}{s}^2\binom{\alpha+\beta}{s}^{-1}\binom{\alpha+\gamma}{\alpha-s}^{-1}(a^*a + b^*b)^{\beta+\gamma}$$

$$= C\,\frac{(\alpha!)^2\,\beta!\,\gamma!}{(\alpha+\beta)!\,(\alpha+\gamma)!}(-1)^\alpha\,\Sigma\binom{-\beta-1}{\alpha-s}\binom{-\gamma-1}{s}(a^*\,a + b^*\,b)^{\beta+\gamma}.$$

Die Summe ist gleich $\binom{-\beta-\gamma-2}{\alpha} = (-1)^\alpha\binom{\alpha+\beta+\gamma+1}{\alpha}$ und es folgt das Resultat von (21).

Das Resultat von (22) erhält man z. B. indem man findet:

$$\int P^{*\alpha}\,Q^{*\beta}\,R^{*\gamma}\,P^{\alpha-1}\,((\beta+1)\,\tilde{Q}\,R + (\gamma+1)\,Q\,\tilde{R})\,Q^\beta\,R^\gamma =$$

$$= \left(b^*\,\frac{\partial}{\partial a} - a^*\,\frac{\partial}{\partial b}\right)\int P^{*\alpha}\,Q^{*\beta}\,R^{*\gamma}\,P^{\alpha-1}\,Q^{\beta+1}\,R^{\gamma+1} = 0$$

und diese Identität mit (21) kombiniert.

Die Intensitätsformeln für Multipletts erhält man, indem man die Integrale (15), (16), (18), (19), (20) mittels (21), (22), (23) auswertet und das Resultat jeweils dividiert durch die Normierungsfaktoren von Anfangs- und Endzustand, welche sich aus (21) ergeben.

Mit Ausnahme von (15) findet man als Resultat sofort Ausdrücke welche aus einfachen in den α, β, γ linearen Faktoren aufgebaut sind. Nur (15) erfordert eine kleine Rechnung und eben dieser Fall ist der einzige wo der Intensitätsausdruck nicht in lineare Faktoren zerlegt werden kann.