

Die Kopplungsmöglichkeiten der Quantenvektoren im Atom.

Von S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck in Leiden.

(Eingegangen am 27. November 1925.)

An einem einfachen Beispiel werden formell die verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten der Landéschen Quantenvektoren untersucht. Die g -Formeln werden berechnet. Das Verzweigungsprinzip bekommt eine einfache Interpretation.

§ 1. Bezeichnungen. Im Anschluß an Pauli¹⁾ kann man jedem Elektron in einem Atom die Quantenvektoren R und K zuordnen²⁾. Im ganzen Atom setzen sich im allgemeinen die R der Elektronen zusammen zu einer Resultante, welche wir \bar{R} nennen werden, während die K zusammen die Resultante \bar{K} bilden³⁾. Die totale Resultante von allen R und K , also die Resultante von \bar{R} und \bar{K} , bezeichnen wir mit \bar{J} .

Es können aber beim Aufbau des Atoms noch andere Möglichkeiten auftreten, wovon wir einige in dieser Arbeit besprechen werden.

Wir denken uns der Einfachheit halber ein Ion, das die Quantenvektoren R_1 und K_1 ⁴⁾ trägt, und fügen ein Elektron mit den Vektoren R_2 und K_2 ⁵⁾ hinzu. Das ganze Atom denken wir uns in einem äußeren Magnetfelde.

Die Vektoren R_1 , K_1 , R_2 und K_2 können nun auf viele verschiedene Weisen miteinander gekoppelt sein. Wenn zwei dieser Vektoren gekoppelt sind und also eine Resultante bilden, werden wir sie in der folgenden Liste zwischen () setzen. Für die Kopplung dieser Resultante mit einem dritten Vektor oder einer anderen Resultante werden wir { } und schließlich noch [] benutzen.

¹⁾ W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

²⁾ S. Goudsmit, ebenda **32**, 794, 1925; W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925; F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

³⁾ In anderen Publikationen wird \bar{K} oft mit l oder L bezeichnet.

⁴⁾ Vgl. S. 622.

⁵⁾ Wir wählen die Hauptquantenzahl n des Elektrons so, daß wir die Paulischen Grundtermbeschränkungen nicht zu berücksichtigen brauchen.

Solange man über die Bedeutung von R und K nichts sicheres weiß, sollte man eigentlich alle möglichen Kopplungen betrachten. Wir werden uns jedoch nur auf die folgenden beschränken:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1. $\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\}$ | 5. $(R_1 K_1)(R_2 K_2)$ |
| 2. $\{[(R_1 K_1) R_2] K_2\}$ | 6. $(R_1 K_1) R_2 K_2$ |
| 3. $\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\}$ | 7. $\{(R_1 K_1) R_2\} K_2$ |
| 4. $\{[(R_1 R_2) K_1] K_2\}$ | 8. $(R_1 R_2)(K_1 K_2)$ |
| | 9. $(R_1 R_2) K_1 K_2$ |
| | 10. $\{(R_1 R_2) K_1\} K_2$ |
| | 11. $R_1 R_2 K_1 K_2$ |

Im folgenden werden wir die Resultanten $(R_1 K_1)$ und $(R_2 K_2)$ mit J_1 bzw. J_2 bezeichnen. $(R_1 R_2)$ und $(K_1 K_2)$ nennen wir, wie oben schon angegeben ist, \bar{R} und \bar{K} . Weiter bezeichnen wir die Resultante $\{(R_1 K_1) R_2\}$ oder $\{J_1 R_2\}$ mit R' und $\{(R_1 R_2) K_1\}$ oder $(\bar{R} K_1)$ mit R'' .

Unter $g(J_1)$, $g(\bar{J})$ usw. verstehen wir den Landéschen Aufspaltungsfaktor g , welcher zum Vektor J_1 bzw. \bar{J} usw. gehört.

Wir werden hauptsächlich die g -Werte für die verschiedenen Fälle betrachten, es wird aber prinzipiell nicht schwierig sein, z. B. auch die Kronigschen Intensitätsformeln¹⁾ und die Landésche Intervallregel auf diese Fälle auszudehnen.

Alle Vektoren sind in der Landéschen Normierung angegeben, d. h. wenn ein Vektor Z aus den Vektoren X und Y zusammengesetzt ist, so sind seine Werte beschränkt durch die Formel

$$|X - Y| + \frac{1}{2} \leq Z \leq X + Y - \frac{1}{2}.$$

Der Aufspaltungsfaktor $g(Z)$ berechnet sich dann nach der Formel²⁾:

$$g(Z) = \frac{Z^2 - \frac{1}{4} + X^2 - Y^2}{2(Z^2 - \frac{1}{4})} g(X) + \frac{Z^2 - \frac{1}{4} - X^2 + Y^2}{2(Z^2 - \frac{1}{4})} g(Y).$$

In unseren Betrachtungen nehmen wir als gegeben an die Werte von R_1 , K_1 , R_2 , K_2 und weiter, daß

$$g(R_1) = g(R_2) = 2$$

und

$$g(K_1) = g(K_2) = 1.$$

§ 2. Die verschiedenen Fälle.

1. $\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\} = (J_1 J_2)$.

Das $J_1 = (R_1 K_1)$ des Ions bildet mit dem $J_2 = (R_2 K_2)$ des Elektrons die totale Resultante \bar{J} . Dies bedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron so klein ist, daß hierdurch die Kopplungen von R_1

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, und **33**, 261, 1925.

²⁾ E. Back und A. Landé. Zeemaneffekt und Multiplettstruktur, § 9.

mit K_1 und von R_2 mit K_2 nicht zerstört werden. Das äußere Feld ist schwach, da J_1 und J_2 noch gekoppelt sind.

Die g -Werte berechnen sich für diesen Fall aus den folgenden Formeln:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + J_1^2 - J_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(J_1) + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - J_1^2 + J_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(J_2),$$

worin:

$$\begin{aligned} g(J_1) &= \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})} g(R_1) + \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} - R_1^2 + K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})} g(K_1) \\ &= 1 + \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})} \end{aligned}$$

ebenso:

$$g(J_2) = 1 + \frac{J_2^2 - \frac{1}{4} + R_2^2 - K_2^2}{2(J_2^2 - \frac{1}{4})}.$$

Diese g -Werte sind von einem von uns schon früher veröffentlicht¹⁾.

$$2. \quad \{[(R_1 K_1) R_2] K_2\} = \{(J_1 R_2) K_2\} = (R' K_2).$$

In diesem Falle hat die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron die Kopplung zwischen R_2 und K_2 des Elektrons durchbrochen, während R_1 und K_1 des Ions noch gekoppelt sind. Das R_2 des Elektrons ist mit dem J_1 des Ions zu einer Resultante R' gekoppelt. Die totale Resultante \bar{J} ist jetzt aus R' und K_2 des Elektrons zusammengesetzt und durchläuft also die Werte:

$$|R' - K_2| + \frac{1}{2} \leq \bar{J} \leq R' + K_2 - \frac{1}{2}.$$

Das äußere Feld ist wieder schwach.

Das Verzweigungsprinzip von Landé und Heisenberg²⁾ bekommt jetzt eine einfache Bedeutung, denn R' hat die Werte

$$|J_1 - R_2| + \frac{1}{2} \leq R' \leq J_1 + R_2 - \frac{1}{2},$$

und da für ein Elektron $R_2 = 1$, ist also

$$R' = J_1 \pm \frac{1}{2},$$

d. h. die R' -Werte des Atoms sind um $\frac{1}{2}$ größer und kleiner als die J_1 -Werte des Ions.

Wie wir sehen werden, liefert dieser Fall für Neon die bekannte Beschreibung des Spektrums als eines Einfach-Triplett-Triplett-Quintett-Systems³⁾.

1) S. Goudsmit, Naturw. **13**, 1090, 1925; Physica **5**, 419, 1925.

2) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.

3) A. Landé, ebenda **17**, 292, 1923.

Die g -Werte findet man aus den Formeln:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + R'^2 - K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(R') + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - R'^2 + K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1,$$

worin:

$$g(R') = \frac{R'^2 - \frac{1}{4} + J_1^2 - R_2^2}{2(R'^2 - \frac{1}{4})} g(J_1) + \frac{R'^2 - \frac{1}{4} - J_1^2 + R_2^2}{2(R'^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2$$

und $g(J_1)$ wie oben.

Für Neon liefern diese Formeln die von Hund¹⁾ auf andere Weise berechneten g -Werte.

$$3. \{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\} = (\bar{R} \bar{K})$$

Die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron ist groß, R_1 ist mit R_2 und K_1 mit K_2 gekoppelt. Das ganze Symbol ist eingeklammert, also ist das äußere Feld wieder schwach. Dies ist der bekannteste Fall, es liefert die sogenannten „normalen“ Multipletts. Für diesen Fall gelten auch die Kronigschen Intensitätsformeln. Fast alle bis jetzt analysierten Spektren zeigen den hier zugehörigen Typus.

Als g -Formel ergibt sich:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(\bar{R}) + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - \bar{R}^2 + \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(\bar{K}),$$

worin:

$$g(\bar{R}) = \frac{\bar{R}^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - R_2^2}{2(\bar{R}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 + \frac{\bar{R}^2 - \frac{1}{4} - R_1^2 + R_2^2}{2(\bar{R}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 = 2,$$

ebenso:

$$g(\bar{K}) = 1$$

Also bekommt man in diesem Falle einfach die Landésche Formel

$$g(\bar{J}) = 1 + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})}.$$

$$4. [\{(R_1 R_2) K_1\} K_2] = \{(\bar{R} K_1) K_2\} = (R'' K_2).$$

Jetzt ist K_1 mit \bar{R} gekoppelt und bildet die Resultante R'' . Wieder ist das äußere Feld schwach. Dieser Fall zeigt Ähnlichkeit mit dem unter 2. Auch hier findet man für Neon die Darstellung dieses Spektrens als eines Einfach-Triplett-Triplett-Quintettsystems. Die g -Formel liefert aber jetzt die Werte, welche auf ganz andere Weise schon früher von Landé²⁾ berechnet sind.

¹⁾ F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 308, 1925.

²⁾ A. Landé, Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.

Als g -Formel findet man:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + R''^2 - K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(R'') + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - R''^2 + K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1,$$

worin:

$$g(R'') = \frac{R''^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - K_1^2}{2(R''^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 + \frac{R''^2 - \frac{1}{4} - \bar{R}^2 + K_1^2}{2(R''^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1.$$

5. bis 11. Die übrigen Fälle entstehen aus den vorhergehenden dadurch, daß das äußere Feld anwächst und allmählich die Kopplungen zerstört. Die nicht mehr gekoppelten Vektoren stellen sich unabhängig voneinander in das äußere Feld ein; man bekommt also einen Paschen-Backeeffekt. Wir brauchen hier nur ein Beispiel zu besprechen und wählen hierfür:

$$6. (R_1 K_1) R_2 K_2 = J_1 R_2 K_2.$$

Die drei Vektoren J_1 , R_2 und K_2 haben auf die Feldrichtung die Projektionen $m(J_1)$, $m(R_2)$ und $m(K_2)$. Die magnetische Energieänderung ist dann

$$m g_{\text{stark}} = m(J_1) \cdot g(J_1) + m(R_2) \cdot 2 + m(K_2) \cdot 1,$$

und die totale Projektion ist

$$m = m(J_1) + m(R_2) + m(K_2).$$

Dies ist gerade der Fall, welchen Pauli¹⁾ beim Neon betrachtet hat.

Bei gegebenen Werten von R_1 , K_1 , R_2 , K_2 geben alle Schemata mit und ohne äußeres Magnetfeld dieselbe Anzahl von Zuständen und dieselben Werte des Totalvektors \bar{J} . Wenn man nur auf diese achtet, kann man also zur Beschreibung jedes Spektrums alle vier Schemata gebrauchen. Diesem Umstand verdankt gerade das Verzweigungsprinzip seine allgemeine Gültigkeit, obwohl es eigentlich nur innerhalb des zweiten Schemas gilt.

Auch die Summen der g -Werte der Terme, welche bei gegebenen R_1 , K_1 , R_2 , K_2 dasselbe \bar{J} haben, sind in allen vier Schemata die gleichen.

Welches Schema für bestimmte Spektraltermine das richtige ist, müssen uns dann die quantitativen Ergebnisse, wie g -Werte, Intensitäten und Intervallverhältnisse lehren.

Auch wird es vorkommen können, daß keines der Schemata genau gilt, denn ebensogut wie es ein Übergangsbereich zwischen dem gewöhnlichen anomalen Zeemaneffekt und dem Paschen-Backeeffekt gibt,

¹⁾ Veröffentlicht bei F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 296, 1925.

wird es auch Übergänge zwischen den verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten geben.

Man beachte weiter, daß wir der Einfachheit halber für das Ion in unseren Überlegungen das dritte Schema als gültig angenommen haben. Die Vektoren R_1 und K_1 sind also eigentlich die \bar{R} und \bar{K} des Ions.

Wir werden im folgenden einige Anwendungen besprechen.

§ 3. Die Spektren erster Stufe. Man bekommt ein Spektrum erster Stufe, wenn der Zustand des Ions, worauf sich das Spektrum aufbaut, einfach ist. Das ist der Fall, wenn $R_1 = \frac{1}{2}$ oder $K_1 = \frac{1}{2}$, also wenn der betreffende Term des Ions zu einem Einfachsystem gehört oder ein S-Term ist. Bei den bis jetzt bekannten Spektren erster Stufe ist immer das letztere der Fall.

Diese Zustände haben noch eine besondere Eigenschaft; ihre magnetische Aufspaltung ist in einem schwachen Felde (R_1 und K_1 gekoppelt) genau dieselbe wie in einem starken Felde (R_1 und K_1 unabhängig).

Nehmen wir als Beispiel die Spektren der Erdalkalien. Das Ion ist alkaliähnlich und befindet sich im Grundzustand, also

$$R_1 = 1, \quad K_1 = \frac{1}{2}.$$

Wir fügen als Beispiel ein p -Elektron hinzu:

$$R_2 = 1, \quad K_2 = \frac{3}{2}.$$

1. Wenden wir an

$$\{(R_1 K_1) (R_2 K_2)\} = (J_1 J_2),$$

so finden wir:

$$\begin{aligned} |R_1 - K_1| + \frac{1}{2} \leq J_1 \leq R_1 + K_1 - \frac{1}{2}, \quad \text{also } J_1 = 1 \\ |R_2 - K_2| + \frac{1}{2} \leq J_2 \leq R_2 + K_2 - \frac{1}{2}, \quad \text{also } J_2 = 2 \text{ und } 1. \end{aligned}$$

Weiter gilt:

$$|J_1 - J_2| + \frac{1}{2} \leq \bar{J} \leq J_1 + J_2 - \frac{1}{2}, \quad \text{also } \bar{J} = 2\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

Dies sind in der Tat die J -Werte der Erdalkali- p -Terme. Für die zugehörigen g -Werte findet man aber

$$g(2\frac{1}{2}) = \frac{3}{2}, \quad g(1\frac{1}{2}) = \frac{7}{6}, \quad g(1\frac{1}{2}) = \frac{8}{6}, \quad g(\frac{1}{2}) = \frac{0}{0}.$$

Die Werte $g(2\frac{1}{2})$ und $g(\frac{1}{2})$ stimmen mit der Erfahrung überein, von den beiden Werten $g(1\frac{1}{2})$ stimmt aber nur die Summe, beobachtet ist immer

$$g(1\frac{1}{2}) = \frac{3}{2}(^3P_1) \quad \text{und} \quad g(1\frac{1}{2}) = 1(^1P_1).$$

2. Versuchen wir jetzt

$$\{[(R_1 K_1) R_2] K_2\} = \{(J_1 R_2) K_2\} = (R' K_2).$$

Für R' finden wir die Werte:

$$|J_1 - R_2| + \frac{1}{2} \leq R' \leq J_1 + R_2 - \frac{1}{2}, \text{ also } R' = \frac{3}{2} \text{ und } \frac{1}{2}.$$

Dies liefert also richtig den Aufbau des Erdalkalispektrums aus einem Triplett und einem Einfachsystem und liefert daher auch die richtigen Intensitäten und Intervallverhältnisse. Die g -Werte stimmen aber wieder mit der Erfahrung überein.

3. Das Symbol

$$\{(R_1 R_2) (K_1 K_2)\} = (\bar{R} \bar{K})$$

ist schon mehrfach an anderen Stellen¹⁾ behandelt worden. Es liefert außer der richtigen Einteilung in ein Triplett- und ein Einfachsystem die richtigen Intensitäten, Intervalle und auch die richtigen g -Werte.

4. Der vierte Fall

$$[\{(R_1 R_2) K_1\} K_2]$$

liefert für diese Spektren erster Stufe, für welche $K_1 = \frac{1}{2}$, Resultate, welche mit dem Vorhergehenden vollkommen identisch sind.

§ 4. Das Neonspektrum. Die Terme dieses Spektrums, wovon bis jetzt die g -Werte²⁾ bekannt sind, scheinen gerade solch einen der oben genannten Zwischenfälle zu bilden. Die g -Werte nähern sich teilweise den aus einem und teilweise den aus einem anderen Schema be-

\bar{J}	Schema 1		Schema 3	Schemata 2 u. 4		g -Werte					Paschen
	J_1	J_2		K_2	R' u. R''	Schema 1	Schema 2	Schema 3	Schema 4	Beob.	
1	1	1	3P_0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	s_3
1	1	1	3P_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,33	1,33	1,50	1,50	1,46	s_4
2	2	1	1P_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,17	1,17	1,00	1,00	1,03	s_2
2	2	1	3P_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	s_5
1	1	1	3P_0	0	0	0	0	0	0	0	p_3
1	1	2	3P_1	0	0	1,50	1,17	1,50	1,00	1,34	p_2
1	1	1	3D_1	0,67	1,00	0,67	1,00	0,50	1,00	0,67	p_7
1	1	2	3D_2	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,00	1,23	p_6
2	2	2	1S_0	0	0	0	0	0	0	0	p_1
2	2	2	1P_1	1,33	1,08	1,33	1,08	1,00	1,25	1,00	p_5
2	2	1	3S_1	1,50	1,75	1,50	1,75	2,00	1,75	1,98	p_{10}
2	2	2	3P_2	1,33	1,42	1,33	1,42	1,50	1,42	1,30	p_4
2	2	1	1D_2	1,17	1,08	1,17	1,08	1,00	1,25	1,14	p_8
2	2	2	3D_3	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	p_9

1) H. N. Russell and F. A. Saunders, *Astrophys. Journ.* **61**, 38, 1925; vgl. S. Goudsmit, *ZS. f. Phys.* **32**, 794, 1925; F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

2) E. Back, *Ann. d. Phys.* **76**, 317, 1925.

rechneten. Wir geben hier nochmals¹⁾ eine Zusammenstellung der berechneten und gemessenen g -Werte.

Man beachte aber, daß die Zuordnung dieser g -Werte zueinander teilweise noch willkürlich ist.

Leiden, Instituut voor theoretische Natuurkunde, 20. Nov. 1925.

Nachschrift bei der Korrektur. In der obenstehenden Arbeit haben wir die vorliegenden Fragen nur rein formell behandelt, unabhängig von der physikalischen Bedeutung der benutzten Quantenvektoren. Man kann aber die Schemata auch interpretieren mit der Comptonschen Hypothese des quantisiert rotierenden Elektrons²⁾. Nach dieser bezeichnet K den Bahnimpuls, R ($= 1$) den Rotationsimpuls des Elektrons und J ($= K \pm \frac{1}{2}$) die Resultante von R und K .

Nach diesem Modell wird man zum Beispiel das erste Schema $\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\}$, wobei die Wechselwirkung klein sein muß, nur erwarten können, wenn K_2 des hinzugefügten Elektrons genügend groß ist.

Das am häufigsten vorkommende dritte Schema $\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\}$ wird bedeuten, daß die Elektronen einander so nahe kommen, daß ihre Rotationsimpulse sich zueinander einstellen und nicht mehr zu den zugehörigen Bahnimpulsen, welche letzte auch wieder untereinander gekoppelt sind.

Das Modell liefert auch die richtige relative Lage der Terme. Z. B. bei einem einzelnen äußeren Elektron erwartet man, daß das Dublettniveau mit dem größten J auch die größte Energie hat, während die Landésche Vorstellung im Gegensatz zur Erfahrung gerade das Umgekehrte liefert.

Ferner erwartet man bei mehreren äußeren Elektronen, daß bei übrigens gleichen Quantenzahlen das Niveau mit dem größten \bar{K} die kleinste Energie hat. Diese Regel ist schon empirisch von Hund gefunden.

Weil beim Aufbau jedes neue Elektron außer seinem Bahnimpuls auch noch seinen einquantigen Rotationsimpuls mit sich bringt, so bekommt man ohne „Verzweigung“ immer die richtige Anzahl von Niveaus.

¹⁾ F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925; S. Goudsmit, Physica **5**, 419, 1925.

²⁾ Für die Verwertung dieser Hypothese für Spektralfragen, siehe unsere Notiz in Naturw. 20. Nov. 1925. Wir bedauern sehr, daß wir die Comptonsche Arbeit (Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1921) dort nicht zitiert haben, weil sie uns erst später bekannt wurde.