

*Boscha*

S. A. GOUDSMIT  
ATOOMMODEL EN STRUCTUUR  
DER SPECTRA



*afgedrukt*

INSTITUUT LORENZ  
voor theoretische natuurkunde  
Nieuwsteeg 18-Leiden-Nederland



NIZI B  
NIXE4

BIJLONHEIK  
LASUS LABORATORIA  
Box 9502  
2300 RA LEIDEN  
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 481 093 6





ATOOMMODEL EN STRUCTUUR  
DER SPECTRA

INSTITUUT-LORENZ  
voor theoretische natuurkunde  
Nieuwsteeg 18-Leiden-Nederland



# ATOOMMODEL EN STRUCTUUR DER SPECTRA

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE, AAN DE RIJKS-  
UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR  
MAGNIFICUS Mr E. M. MEIJERS, HOOGLEERAAR IN DE  
FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, VOOR DE FACUL-  
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP  
DONDERDAG 7 JULI 1927, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

SAMUEL ABRAHAM GOUDSMIT

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE

H. J. PARIS  
AMSTERDAM MCMXXVII



VERGEMENDE RECHTER  
DIREKTOR

VERGEMENDE RECHTER  
DIREKTOR

VERGEMENDE RECHTER  
DIREKTOR



AAN MIJN OUDERS EN AAN MIJN VROUW





Op verzoek van mijn promotor, Professor Dr. P. EHRENFEST, volgt hier een korte levensschets in plaats van de gebruikelijke dankzeggingen. Maar ook zoo blijkt zeer duidelijk, hoeveel dank ik bepaalden personen en instellingen verschuldigd ben, vóór allen Professor EHRENFEST.

Ik, SAMUEL ABRAHAM GOUDSMIT, ben 11 Juli 1902 te 's-Gravenhage geboren, waar ik de Openbare Lagere School onder leiding van den Heer C. W. VALKEN bezocht. Daarna bezocht ik van af September 1915 de driejarige H.B.S., waar ik mijn eerste onderricht in Natuurkunde ontving van Dr. T. VAN LOHUIZEN. Vooral ook de door hem ingerichte schoolbibliotheek voor Natuurkunde heeft veel invloed gehad op de latere keuze van mijn studie. Het onderwijs op deze H.B.S. was zoo goed, dat het mij, evenals een aantal andere leerlingen dezer school, mogelijk was om reeds in 1919 het eindexamen vijfjarige H.B.S. af te leggen, na slechts acht maanden de vierde klas eener vijfjarige H.B.S. gevolgd te hebben. Ook hierbij ontving ik grooten steun van Dr. T. VAN LOHUIZEN. Toen ik October 1919 mijn studie in Leiden begon, was ook hij het weer, die me deed kennis maken met dat gebied van de Natuurkunde, waarover dit proefschrift handelt.

In Leiden bezocht ik de colleges in Natuurkunde van wijlen Professor Dr. J. P. KUENEN, later die van Professor Dr. H. A. LORENTZ en van Professor Dr. P. EHRENFEST. Verder volgde ik de colleges in Wiskunde van Professor Dr. J. C. KLUIJVER, Professor Dr. W. VAN DER WOUDE, Dr. J. DROSTE; in Sterrekunde van Dr. J. WOLTJER. Sedert 1921 bezocht ik het Natuurkundig Colloquium van Professor Dr. P. EHRENFEST. De vele voordrachten van binnen- en buitenlandsche vakgenooten en vooral de heldere discussies hebben zeer veel tot mijn vorming bijgedragen.

Op aanraden van Professor EHRENFEST bezocht ik in 1921 gedurende ongeveer twee maanden de Universiteit te Tübingen (Württemberg), waar ik bij Professor Dr. F. PASCHEN voor het eerst kennis maakte met de experimenteele spectroscopie.

In Juli 1923 deed ik het Candidaatsexamen. Sedert September 1924 was ik assistent aan het Laboratorium „Physica” van de Universiteit van Amsterdam, waar ik onder leiding van Professor Dr. P. ZEEMAN de experimenteele optica leerde. Hetgeen ik daar geleerd heb, is voor mijn verder werk van zeer veel nut gebleken. Gedurende deze periode studeerde ik echter nog eenige dagen per week in Leiden.

In December 1925 deed ik het Doctoraalexamen. Op initiatief van Professor EHRENFEST maakt ik daarna een korte studiereis van zes weken naar het Instituut van Professor Dr. N. BOHR in Kopenhagen. De middelen hiertoe werden mij verstrekt door het Fonds van mr. H. Vollenhoven (Leiden). — Teruggekeerd hervatte ik mijn werk in Amsterdam en Leiden.

Van October 1926 tot April 1927 bezocht ik het Physikalische Institut te Tübingen, dat nu onder leiding van Professor Dr. W. GERLACH staat. Hier werkte ik voornamelijk gemeenschappelijk met Professor Dr. E. BACK. Tot Juli 1927 verbleef ik wederom in Kopenhagen in het Instituut van Professor Dr. N. BOHR. Deze studiereizen werden mij mogelijk gemaakt door een Stipendium van The International Education Board.

De omgang met mijn vriend en studiegenoot G. H. DIEKE en later ook met G. E. UHLENBECK heeft grooten invloed op mijn werk gehad.



## INHOUD

|  | Bladz. |
|--|--------|
| INLEIDING . . . . .  | I      |
| § 1. — DE MODELVOORSTELLING VAN HET ATOOM. DE QUANTUM-<br>MECHANISCHE CORRECTIES . . . . . | 3      |
| § 2. — HET ALKALIATOOM. DE „TAUCHBAHNEN” . . . . .   | 5      |
| § 3. — HET HOOFDQUANTUMGETAL . . . . .   | 8      |
| § 4. — DE TERMREEKSEN . . . . .  | 9      |
| § 5. — DE FREQUENTIEFORMULE VAN BOHR . . . . .   | 10     |
| § 6. — DE BEPERKINGSREGELS . . . . .   | 11     |
| § 7. — HET ABSORBTIESPECTRUM. LIJNENSERIES . . . . .                                       | 11     |
| § 8. — HET CORRESPONDENTIE PRINCIPE . . . . .  | 12     |
| § 9. — DE BEWEGINGSFREQUENTIES. FOURIERONTWIKKELING  | 13     |
| § 10. — HET NIVEAUSHEMA . . . . .  | 15     |
| § 11. — RESONNANTIELIJNEN . . . . .  | 15     |
| § 12. — ELECTRONENSTOOTPROEVEN . . . . .   | 16     |
| § 13. — DE DOUBLETSTRUCTUUR . . . . .  | 17     |
| § 14. — HET ROTEERENDE ELECTRON . . . . .  | 18     |
| § 15. — HET TOTALE IMPULSMOMENT $j$ . . . . .  | 18     |
| § 16. — DE ENERGIEVERANDERING DOOR HET ROTEERENDE ELEC-<br>TRON . . . . .                  | 20     |
| § 17. — DE BEPERKINGSREGELS VOOR $j$ . . . . .   | 23     |
| § 18. — DE SPECTRA VAN H EN $H_c^+$ . . . . .  | 23     |
| § 19. — HET VECTORMODEL . . . . .  | 26     |
| § 20. — HET MAGNETISCH MOMENT. DE SPLITSINGSFACTOR $g$ . . . . .                           | 26     |
| § 21. — HET ZEEMANEEFFECT. HET MAGNETISCH QUANTUMGETAL $m$ . . . . .                       | 27     |
| § 22. — DE BEPERKINGSREGEL VOOR $m$ . . . . .  | 28     |
| § 23. — DE POLARISATIETREGELS . . . . .  | 28     |
| § 24. — DE GELE Na-LIJNEN ALS VOORBEELD . . . . .  | 28     |
| § 25. — HET PASCHEN-BACK-EFFECT . . . . .  | 29     |
| § 26. — DE OVERGANG TUSSCHEN ZWAK EN STERK MAGNEET-<br>VELD . . . . .                      | 32     |



INHOUD

|  | Bladz. |
|--|--------|
| § 27. — HET VECTORMODEL VOOR MEER ELECTRONEN . . . . .   | 33     |
| § 28. — TWEE <i>s</i> -ELECTRONEN. RESONNANTIENERGIE . . . . .   | 33     |
| § 29. — EEN <i>s</i> - EN EEN WILLEKEURIG ANDER ELECTRON . . . . .   | 35     |
| § 30. — TWEE WILLEKEURIGE ELECTRONEN. TERMSYMBOLLEN . . . . .  | 36     |
| § 31. — BEPERKINGSREGELS VOOR <i>l</i> EN <i>s</i> . . . . .   | 37     |
| § 32. — ANDERE KOPPELINGSMOGELIJKHEDEN . . . . .   | 37     |
| § 33. — KOPPELINGSSCHEMATA . . . . .   | 40     |
| § 34. — MEER DAN TWEE ELECTRONEN . . . . .   | 42     |
| § 35. — HET KOPPELINGSSCHEMA VAN RUSSELL EN SAUNDERS<br>MULTIPLETS . . . . .   | 42     |
| § 36. — INTENSITEITSFORMULES VOOR MULTIPLETS . . . . .   | 43     |
| § 37. — INTENSITEITSFORMULES VOOR HET ZEEMANEFFECT . . . . .   | 46     |
| § 38. — HET ZEEMANEFFECT BIJ MEER ELECTRONEN . . . . .   | 47     |
| § 39. — ALGEMEENE <i>g</i> -FORMULE . . . . .  | 48     |
| § 40. — HET ZEEMANEFFECT VOOR HET SCHEMA VAN RUSSELL EN<br>SAUNDERS . . . . .  | 49     |
| § 41. — HET ZEEMANEFFECT VOOR SCHEMA B BIJ TWEE ELEC-<br>TRONEN. . . . .   | 50     |
| § 42. — KOPPELING VAN ATOOMRESTEN EMITTEERENDE ELECTRON. . . . .   | 50     |
| § 43. — SOMMENREGEL DER <i>g</i> -WAARDEN . . . . .  | 51     |
| § 44. — HET PASCHEN-BACK-EFFECT BIJ MEER ELECTRONEN . . . . .  | 51     |
| § 45. — WISSELWERKINGSENERGIE TUSSEN BAAN- EN ROTATIE-<br>MAGNETISME BIJ MEER ELECTRONEN. INTERVAL-<br>REGEL . . . . . | 53     |
| § 46. — HET EQUIVALENTIEVERBOD . . . . .   | 56     |
| § 47. — DE BEZETTINGSGETALLEN VAN HET PERIODIEK SYSTEEM. . . . .   | 57     |
| § 48. — TOESTANDEN MET EQUIVALENTE ELECTRONEN . . . . .  | 58     |
| § 49. — PERMANENTIE DER <i>g</i> -SOMMEN . . . . .   | 60     |
| § 50. — RÖNTGENDOUBLETS . . . . .  | 61     |
| KORT HISTORISCH OVERZICHT VAN HET VECTORMODEL . . . . .  | 65     |

INLEIDING

De bedoeling van de volgende samenvatting is geenszins om een volledige theorie te geven van de structuur der spectra, doch ze geeft slechts een overzicht over de tot nu toe bekende regels, welke den bouw van de spectra beheerschen en die deels empirisch, deels theoretisch gevonden zijn. Deze regels worden behandeld aan de hand van de modelvoorstelling, die men van het atoom heeft. Sedert de ontwikkeling van de Nieuwe Quantummechanica weet men, dat deze modelvoorstelling slechts een benadering van de werkelijkheid kan zijn, evenwel heeft deze voorstelling voor ons doel door hare aanschouwelijkheid zeer groote voordeelen. Evenzoo als men bij de behandeling van de eigenschappen van verrekijkers de geometrische optica zal gebruiken en niet de golftheorie van het licht, zoo moet men ook bij de eigenschappen der spectra in hoofdzaak de modelvoorstelling van het atoom benutten en niet de Nieuwe Quantummechanica. Zelfs krijgt men hierdoor op vele punten een juister inzicht, waar de Nieuwe Quantummechanica ingrijpt. Zooals bekend is laten zich verschillende quantitative resultaten niet exact uit de modelvoorstelling afleiden, de verandering, die de nieuwe Quantummechanica in de uitkomsten aanbrengt is echter gering en bijna overal van denzelfden aard, zoodat dit geen reden kan zijn om de modelvoorstelling hier niet te gebruiken.

Voor het volgende worden de beginselen van de theorie van BOHR bekend verondersteld.



§ 1. Zoals reeds in de inleiding werd opgemerkt, heeft de nieuwste ontwikkeling der atoomtheorie geleerd, dat een modelvoorstelling slechts benaderd de eigenschappen der atomen kan weergeven. Omgekeerd kan men dit ook zoo opvatten, dat de eigenschappen der atomen geen bepaald atoommodel streng definieeren. Men doet het beste, indien men zich aan deze laatste wijze van uitdrukken houdt.

Wij denken ons, zooals in de theorie van BOHR, het atoom opgebouwd uit een positieve kern, waaromheen de negatief geladen electronen in banen loopen. Deze banen laten zich, wat hun vorm en andere eigenschappen betreft, niet meer zoo scherp bepalen, als bij BOHR het geval was. Vraagt men b.v. naar het moment van hoeveelheid van beweging of impulsmoment van het electron in zijn baan, dan kan men hiervoor, zelfs in een volkomen bepaald geval, niet steeds hetzelfde antwoord geven. Neemt men een experiment, waarbij men dit impulsmoment direct kan meten, b.v. door meting van het magnetische moment van het atoom en vindt men in dit geval b.v.  $l \frac{h}{2\pi}$ , dan leeren de berekeningen der nieuwe Quantummechanica, dat men in de formules, die op de energie van de baan betrekking hebben, overal, waar volgens het model  $l$  zou moeten staan, inplaats hiervan  $l + \frac{1}{2}$  moet schrijven. Verder moet men daar waar  $l^2$  staat hiervoor  $l(l + 1)$  substitueeren, en voor  $l^3$  zette men  $l(l + \frac{1}{2})(l + 1)$ . Vóór de nieuwe Quantummechanica was dat reeds gedeeltelijk uit de ervaring gebleken. Men noemt deze correcties wel de „verscherpingen” der formules.

Dit quantumgetal  $l$  moet evenals in de theorie van BOHR een geheel getal zijn, het kan alle geheele waarden, ook nul, hebben. Verder is, precies als bij BOHR, de baan nog gekarakteriseerd door een tweede quantumgetal, het hoofdquantumgetal  $n$ . Dit doorloopt alle geheele waarden, echter van 1 af. Tusschen  $l$  en  $n$  bestaat de betrekking

$$l \leq n-1.$$



Men herkent hieruit, dat  $l$  in de Quantummechanica 1 kleiner is, dan het zoogenaamde azimuthale quantumgetal  $k$  bij de baanvoorstelling van BOHR en SOMMERFELD, want voor  $k$  geldt de betrekking

$$k \leq n.$$

Door de bovenbesproken onbepaaldheid in de waarde van het moment van hoeveelheid van beweging, is het nu natuurlijk ook niet meer mogelijk den vorm van de electronenbaan aan te geven. Wil men toch nog somtijds van de baanvoorstelling gebruik maken (hoewel deze volgens de Nieuwe Quantummechanica slechts een benadering is) dan doet men het best, indien men voor het baanmoment  $(l + \frac{1}{2}) h/2\pi$  neemt. Approximative berekeningen der energieën voor verschillende banen, hebben aangetoond, dat men met deze waarde van het baanmoment de beste uitkomsten verkrijgt.

Voor het geval van een Kepplerbaan heeft deze dus de volgende afmetingen:

$$a = a_H \cdot n^2 / Z^2 \quad b = a \cdot (l + \frac{1}{2}) / n$$

Hierin stelt  $a$  de groote en  $b$  de kleine halve as van de Kepplerellips voor.  $Z$  is het kernladingsgetal, eventueel verminderd met de afscherming door de andere electronen,  $a_H$  is de groote halve as van de eerste Waterstofellips, n.l. als  $n = 1$  en  $Z = 1$ . Uitgedrukt in de natuurconstanten  $e$  en  $m$ , lading en massa van het electron,  $h$  constante van PLANCK, is deze

$$a_H = h^2 / 2\pi^2 m e^2 = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Afgezien van Relativiteitscorrecties is de energie van de Kepplerellips

$$E = -Rch Z^2/n^2 \quad R = 2\pi^2 m e^4 / h^3 c = 109737,1 \text{ cm}^{-1} \dots 1$$

waarin  $R$  de Rydberg constante voorstelt,  $c$  de lichtsnelheid. Hierin is de potentieele energie nul gesteld, als het electron oneindig ver van de kern weg is.

Verder brengen wij nog in herinnering, dat het impulsmoment der baan samenhangt met de z.g. azimuthale werkingsintegraal

$$l \cdot h = \int p_\varphi d\varphi.$$

De radiale werkingsintegraal bepaalt het verschil  $(n-l)$ , dat vroeger wel radiaal quantumgetal genoemd werd,

$$(n-l) \cdot h = \int p_r dr.$$

In deze integralen is  $p_\varphi$  de azimuthale,  $p_r$  de radiale impulscoördinaat, gegeven door

$$p_\varphi = \frac{\delta E_{kin}}{\delta \dot{\varphi}}, \quad p_r = \frac{\delta E_{kin}}{\delta \dot{r}}.$$

Hierin denkt men zich de kinetische energie in de poolcoördinaten  $r$  en  $\varphi$  en hun flucties  $\dot{r}$  en  $\dot{\varphi}$  uitgedrukt. Voor het speciale geval van de Kepplerellips is

$$p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} \quad p_r = m \dot{r}$$

Daar nu volgens de perkenwet van KEPLER  $m r^2 \dot{\varphi}$  constant is (het is massa  $\times$  vlakteconstante), wordt de eerste integraal eenvoudig

$$l \cdot h = p_\varphi \cdot 2\pi \quad \text{dus} \quad p_\varphi = l \cdot h / 2\pi$$

§ 2. Met behulp van de modelvoorstelling is het mogelijk een kwalitatief overzicht te geven van den bouw van een alkalispectrum. Men neme dan aan, dat de electronen van het alkaliion, hetwelk in bouw overeenkomt met een edelgas, zoodanig symmetrisch gerangschikt zijn, dat men ze als ruwe benadering voor een deel door een homogeen geladen bolschil mag vervangen<sup>1)</sup>. De banen van het valentie electron zullen dan in het algemeen gedeeltelijk binnen deze bolschil verlopen.

De energie van het electron in zijn baan laat zich voor dit zeer geidealiseerde model gemakkelijk approximatief berekenen.

Zij  $Z_i$  de effectieve kernlading binnen de bolschil,  $\sigma$  de lading van de bolschil (eveneens in electroneneenheden),  $\rho a_H$  de radius van de schil. Verder zij van de baan gegeven het hoofdquantumgetal  $n$  en het moment van hoeveelheid van beweging  $(l + \frac{1}{2}) \cdot h/2\pi$ .

De baan bestaat nu uit twee stukken, waarvan men het buitenste benaderd kan beschouwen als een volledige Kepplerellips in het veld  $(Z_i - \sigma)$ . Evenzoo is het binnenste gedeelte bij benadering een Kepplerbaan in het veld van de lading  $Z_i$ . Ook de radiale integraal kan men benaderd in twee gedeelten splitsen, één voor het binnen- en één voor het buitenste stuk van de baan. Men kan deze beide ellipsen hoofdquantumgetallen toekennen, welke nu niet geheel behoeven te zijn; dit moet alleen voor het hoofdquantumgetal van de

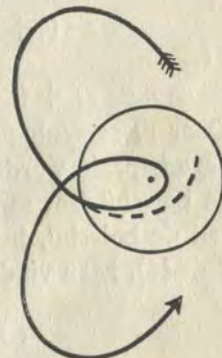


Fig. 1.

1) E. SCHRÖDINGER. ZS. f. Phys. 4, 347, 1921.



geheele baan. Zij voor de binnenlus dit hoofdquantumgetal  $n_i$  en voor het buitengedeelte  $n_a$ , bedenke men verder, dat het baanmoment langs de geheele baan constant gelijk  $(l + \frac{1}{2}) \cdot h/2\pi$  is, dan volgt voor de radiale integraal van de binnenellips,

$$n_i - (l + \frac{1}{2}) = \frac{1}{h} \int_i p_r dr,$$

en voor het buitengedeelte

$$n_a - (l + \frac{1}{2}) = \frac{1}{h} \int_a p_r dr.$$

Daar voor de geheele beweging

$$n - (l + \frac{1}{2}) = \frac{1}{h} \int_{i+a} p_r dr,$$

volgt dus de betrekking

$$n - (l + \frac{1}{2}) = n_i - (l + \frac{1}{2}) + n_a - (l + \frac{1}{2})$$

of

$$n_a = n - n_i + (l + \frac{1}{2}) = n - \Delta_l \quad (\Delta_l \text{ heet quantumdefect}) \quad 2$$

Daar  $n_i$  samenhangt met de groote as van de binnenste ellips en deze bepaald wordt, doordat men het aphelium bij benadering met de bolschil laat samenvallen, kan men  $n_i$  uitdrukken in de radius van de bolschil, het veld  $Z_i$  binnen den bol en het impulsmoment  $(l + \frac{1}{2})$ . Men vindt dan <sup>1)</sup>

$$n_i = \frac{eZ_i}{\sqrt{2eZ_i - l(l + 1)}}$$

Hierin is volgens § 1 voor het kwadraat van het baanmoment  $l(l + 1)$  geschreven. De energie van de buitenste Keplerellips en dus van de geheele baan is, analoog aan form. 1:

$$E = -Rhc (Z_i - \sigma)^2 / n_a^2 = -Rhc (Z_i - \sigma)^2 / (n - \Delta_l)^2 \dots \quad 3$$

Het heeft natuurlijk weinig zin, deze benadering zoo ver door te voeren en men kan dan ook van deze ruw afgeleide formule geen werkelijke quantitative overeenstemming met de ervaring verwachten. Dat de benadering desondanks beter is dan men verwacht, hangt wel daarmee samen, dat het hier gebruikte geidealiseerde model zich beter bij de uitkomsten van de Nieuwe Quantummechanica aansluit, dan de vroegere voorstelling. Dit geldt vooral voor het vervangen der Edelgas-electronenconfiguratie door een homo-

1) A. TH. VAN URK. ZS. f. Phys. 13, 268, 1923.

geen verdeelde lading en het behandelen van het valentie-electron als onafhankelijk van de overige electronen.

Neemt men als voorbeeld Natrium. De kernlading is 11. De beide binnenste electronen (de *K*-schaal) denkt men zich bij benadering met de kern samengevallen en de volgende 8 electronen (de *L*-schaal) homogeen over een bol verdeeld. Dan is in dit voorbeeld  $Z_i = 9$  en  $\sigma = 8$ . Voor de banen waarvoor  $n$  groot is en waar men dus van ons model de beste benadering zou kunnen verwachten, vindt men uit het spectrum:

$$\text{bij } l + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}: \Delta_l = 1,34, \text{ dus } \varrho = 0,754,$$

$$l + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}: \Delta_l = 0,85, \text{ dus } \varrho = 1,104.$$

De banen met  $l + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$  blijken niet meer in de bolschil binnen te dringen, waaruit voor  $\varrho$  een maximale waarde 3 volgt (periheliumafstand voor ellips met  $l + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$  en  $n$  zeer groot). Uit den afstand der ionen in kristallen vindt men als grootst mogelijke waarde voor den ionenradius (want dat is eigenlijk de beteekenis van  $\varrho$ ), voor Na 2,4. Dat de gevonden waarde bij  $l + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$  niet overeenstemt met die bij  $l + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ , komt wellicht, doordat de banen met  $l + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$  ook nog in het gebied der beide binnenste electronen doordringen, welke hier als samengevallen met de kern aangenomen werden.

In plaats van genoeg te nemen met de hier uiteengezette ruwe benadering, heeft men ook omgekeerd uit de waargenomen energieën het atomaire veld berekend, onder de veronderstelling dat dit bij benadering centraal symmetrisch en zonder discontinuïteiten is. De langs dezen weg verkregen resultaten zijn zeer bevredigend <sup>1)</sup>.

Hoewel dus de quantitative resultaten van het bolschil model zooals te verwachten was, niet zoo goed zijn, geeft het toch een zeer juist kwalitatief overzicht van den bouw van een Alkalispectrum. Het voornaamste resultaat is wel, dat het quantumdefect  $\Delta_l$  in eerste benadering onafhankelijk van het hoofdquantumgetal  $n$  blijkt te zijn en dus voor een gegeven atoom alleen een functie van  $l$  is. Dit resultaat werd echter door BOHR op een zeer algemeene wijze verkregen, onafhankelijk van een speciale modelvoorstelling. De

1) E. FUES. ZS. f. Phys. 11, 364; 12, 314; 13, 211, 1923. R. HARTREE Proc. Cambridge. Phil. Soc. 21, 625, 1923. In lateren tijd: Y. SUGYURA and H. C. UREY. Kgl. Danske. Vid. Selsk. 7, 13, 1926 Ll. H. THOMAS. Proc. Cambridge. Phil. Soc. 23, 542, 1927.



eenige daarbij gebruikte veronderstelling was, dat de afmetingen van het ion klein zijn ten opzichte van de baan van het emitterende electron <sup>1)</sup>.

§ 3. De beweging, die het electron in een baan van den bovenbehandelde vorm, een z.g. „Tauchbahn”, uitvoert, kan men ongeveer als volgt beschrijven. Het electron doorloopt een baan, welke uit twee „Keplerlussen” bestaat, terwijl tegelijkertijd deze geheele figuur nog een eenparige precessie volvoert. Immers bij iedere indringing in het ion, komt het electron weer op een andere plaats naar buiten, steeds eenzelfde stuk verder, dit is dus inderdaad een eenparige precessie.

Ook banen, die niet in het ion binnen dringen, vertoonen eene dergelijke precessie. Deze wordt dan echter veroorzaakt door de relativistische massaverandering van het electron gedurende de beweging. De hierdoor ontstane precessie of periheliumdraaiing is heel veel kleiner dan die van de „Tauchbahnen”, zoodat men bij deze laatste de relativistische precessie geheel verwaarloozen mag.

Door de grootte van de bolschil wordt een kleinst mogelijke waarde van  $n$  van het emitterende electron gegeven. Immers voor iedere baan geldt volgens § 1  $n - 1 \geq l$ , dus ook voor de buitenlus moet

$$n_a - 1 \geq l \quad \text{of} \quad n - \Delta_l - 1 \geq l,$$

Hieruit volgt, dat  $n \geq \Delta_l + l + 1$ . Men kan uit de waargenomen  $n_a$  voor een bepaald geval de werkelijke hoofdquantumgetallen  $n$  berekenen, deze laten zich echter ook op eenvoudiger wijze en in overeenstemming met dergelijke approximative berekeningen afleiden uit de later (§ 47) te behandelen regels voor den opbouw van het Periodiek Systeem der Elementen.

Voor de Alkali-atomen zijn de kleinste waarden van het hoofdquantumgetal  $n$  van het valentie-electron:

|           |         |
|-----------|---------|
| <i>Li</i> | $n = 2$ |
| <i>Na</i> | $= 3$   |
| <i>K</i>  | $= 4$   |
| <i>Rb</i> | $= 5$   |
| <i>Cs</i> | $= 6$   |
| „87”      | $= 7$   |

1) Gepubliceerd in MAX BORN, Atommechanik p. 198. SPRINGER, Berlin 1925.

Kleinere waarden van  $n$  beteekenen in het bolschil-model banen, die geheel binnen den bol liggen. Zooals wij in § 47 zullen zien, zijn het de banen, die door de electronen van het ion reeds „volbezet” zijn.

§ 4. Wij zullen nu nagaan, hoe de energieën der verschillende banen van een Alkali-atoom ten opzichte van elkaar liggen. Nemen wij, om de gedachte te bepalen, weer *Na* als voorbeeld. De baan met de kleinste energie is, volgens het bolschil-model, in aansluiting aan de formules 2, 3 en § 4, die met de quantumgetallen  $n = 3$  en  $l = 0$ . Het gaat er n.l. om, te onderzoeken, voor welke waarden van  $n$  en  $l$  de noemer van formule 3 (Men lette op het — teeken voor deze formule)

$$n_a^2 = (n - \Delta_l)^2 = (n - n_i + l + \frac{1}{2})^2$$

zoo klein mogelijk is. Nu is  $n_i$  volgens § 2 slechts weinig veranderlijk,  $n$  heeft voor *Na* de minimumwaarde 3 en de kleinste waarde van  $l$  is 0. Dit is in overeenstemming met de langs andere wegen verkregen resultaten. In het *Na*-atoom draagt dus het laagste energieniveau (den meest stabielen toestand, den grond- of normaaltoestand, de rustbaan van het electron) de quantumgetallen  $n = 3$  en  $l = 0$ . Voor de normaaltoestanden der andere Alkali-atomen is eveneens  $l = 0$  en heeft  $n$  de waarden van de tabel uit § 3.

De energie van dit grondniveau is juist de energie, welke noodig is om het electron uit zijn rustbaan naar het oneindige te brengen, dus de energie, noodig om het atoom te ioniseeren. Men noemt deze dan ook de ionisatie-energie.

Aan dezen normaal- of grondtoestand van het atoom sluit zich een reeks van toestanden aan, die alle  $l = 0$  hebben en dus in de eerste benadering door een gemeenschappelijke formule

$$E = - \frac{Rhc Z_{eff}^2}{(n - \Delta_0)^2} \quad n = 3, 4, \dots \infty$$

kunnen worden voorgesteld. Deze benaderde formule heet Rydberg-formule, nauwkeuriger is de formule van RITZ, welke den vorm heeft:

$$E = - \frac{Rhc Z_{eff}^2}{(n - \Delta_0 + \delta E)^2} \quad 4$$

Men noemt deze reeks van energietoestanden, die allen  $l = 0$  heb-



ben, de *s*-reeks, in aansluiting aan oudere empirische onderzoeken der spectra.

Op dezelfde wijze vormen ook de energieniveaux met  $l = 1$  een reeks, de z.g. *p*-reeks. De banen van de *p*-reeks zullen alle een iets grotere energie hebben, dan die met gelijke  $n$  uit de *s*-reeks, daar  $\Delta_l$  hier kleiner is. Hier volgen de benamingen van de verschillende reeksen:

|         |                 |        |
|---------|-----------------|--------|
| $l = 0$ | <i>s</i> -reeks |        |
| $= 1$   | <i>p</i> -      | „      |
| $= 2$   | <i>d</i> -      | „      |
| $= 3$   | <i>f</i> -      | „      |
| $= 4$   | <i>g</i> -      | „      |
| $= 5$   | <i>h</i> -      | „ enz. |

In het vervolg zal blijken, dat de meeste fysische eigenschappen der energietoestanden van de waarde van  $l$  afhangen, daardoor heeft de bovengegeven samenvatting in reeksen een veel diepere betekenis, dan tot nu toe uiteengezet kon worden.

§ 5. Het is bekend dat de emissie van een spectraallijn samenhangt met den overgang van het atoom van één energietoestand in een anderen. De nieuwste ontwikkeling der Quantummechanica heeft geleerd, dat men zich hierover voorzichtig moet uitdrukken en b.v. niet, zooals vroeger, mag beweren, dat een spectraallijn bij den overgang van één toestand in een anderen uitgezonden wordt. Toch laten zich vele eigenschappen der spectra nog het eenvoudigst op deze wijze beschrijven. De frequentie van een spectraallijn is bepaald door de bekende frequentie-formule van BOHR,

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} \quad 5$$

Hierin is  $E_1$  de energie van den „aanvangstoestand”,  $E_2$  die van den „eindtoestand” van het atoom. De frequentie  $\nu$  is dan uitgedrukt in  $\text{sec.}^{-1}$ . Wil men het trillingsaantal per cM. hebben, de in de spectroscopie gebruikelijke frequentie  $\nu'$ , dan moet men nog door de lichtsnelheid  $c$  deelen. In verband ook met het empirische materiaal heeft men voor de door  $-hc$  gedeelte energieën der quantumtoestanden de benaming term of termwaarde  $T$  ingevoerd, dus (men lette op de verandering van het teeken!):

$$T = -\frac{E}{hc}, \quad T_2 - T_1 = \nu' (\text{cm.}^{-1}). \quad 6$$

Het laagste stabielste energieniveau heeft dus de grootste termwaarde. Dit geldt echter alleen voor spectra, waarin men met voldoende zekerheid de termwaarden heeft kunnen berekenen. In vele spectra, waar deze berekening nog niet mogelijk was, heeft men de termwaarde van het laagste niveau gelijk nul gesteld, die van de hogere niveaux positief, gelijk aan het door  $+hc$  gedeelte energieverval met het grondniveau. Hierop diene men dus steeds te letten!

§ 6. Niet alle spectraallijnen, die men volgens het vorige zou kunnen verwachten, komen in het spectrum te voorschijn, niet ieder verschil van twee termwaarden geeft een waargenomen frequentie. Wel is omgekeerd de frequentie van elke spectraallijn het verschil van twee termwaarden van energietoestanden van het betreffende atoom.

Onder normale omstandigheden, d.w.z. als de atomen niet door uitwendige of onderlinge elektrische velden gestoord worden, treden slechts zeer bepaalde overgangen tusschen de energieniveaux op. Alleen die combinaties komen voor, waarbij het quantumgetal  $l$  met  $+1$  of  $-1$  verandert. Men noemt dit de beperkingsregel (Auswahlregel) voor het quantumgetal  $l$ . Voor  $n$  bestaat geen beperkingsregel.

Voor het spectrum beteekent dit dus, dat slechts overgangen van de toestanden uit de *s*-reeks naar die uit de *p*-reeks voorkomen, verder van de *p*-reeks zoowel naar de *s*- als naar de *d*-reeks, van de *d*-reeks naar de *p*- en de *f*-reeks enz.

§ 7. Van belang is, dat hierdoor vooral het absorbtiespectrum zeer eenvoudig van structuur wordt. Bij de absorbtie in de „koude” damp, (d.w.z. dat de temperatuur nog zoo laag is, dat de damp nog geen spectraallijnen emitteert), hebben alle absorbeerende atomen denzelfden begintoestand. Deze begintoestand is n.l. de normaaltoestand van het atoom, voor een Alkali dus de laagste *s*-term. Van dezen *s*-toestand uit kunnen alleen die frequenties geabsorbeerd worden, die met overgangen naar niveaux van de *p*-reeks verbonden zijn. Men krijgt dus één reeks van absorbtielijnen, waarvan men de frequenties symbolisch kan schrijven, b.v. voor  $Na$ ,

$$\nu = 3s - np \quad n = 3, 4, \dots \infty.$$

Een dergelijke opeenvolging van spectraallijnen werd vroeger veelal serie of spectraalreeks genoemd, men verwarre echter nooit



een reeks van spectraallijnen met de bovenbesproken reeksen van energieniveaux. In het emissiespectrum komen nog meer dergelijke spectraalreeksen voor. Zoo vormen b.v. alle overgangen van de  $s$ -niveaux naar het laagste  $p$ -niveau een serie met het symbool:

$$\nu = 3p - ns, \quad n = 4, 5, \dots \infty.$$

Vroeger droegen sommige dezer lijnenseries namen, welke men ook nu wel eens in publicaties tegenkomt, n.l. (weer voor  $Na$ , voor  $K$  is de eerste coefficient 4, voor  $Rb$  5, enz.):

- $3s - np$  Hoofdserie
- $3p - ns$  Tweede of scherpe nevenserie
- $3p - nd$  Eerste of diffuse nevenserie
- $3d - nf$  Bergmann of fundamentele serie.

Onder normale omstandigheden geven de overgangen tusschen de lager gelegen niveaux de intensiefste lijnen. Het allersterkst zijn hiervan de overgangen naar het grondniveau.

§ 8. Het is hier niet de plaats diep in te gaan op de afleiding der boven besproken beperkingsregels. Deze zijn oorspronkelijk afgeleid met behulp van het zoo belangrijke Correspondentie Principe van BOHR. In het gebied der zeer groote quantumgetallen liggen de verschillende quantumtoestanden heel dicht bij elkaar, bijna continu, zooals dit voor de energietoestanden in de klassieke theorie het geval is. Het Correspondentie Principe verlangt nu, dat in dit gebied ook alle uitkomsten der quantumtheorie, in de limiet voor oneindig groote quantumgetallen, met de uitkomsten der klassieke theorie zullen overeenstemmen. Volgens de klassieke theorie zou men b.v. verwachten, dat de frequentie van de uitgezonden spectraallijn overeenkomt met een in de omloopsbeweging van het electron voorkomende frequentie. Bij de quantumovergangen is dit echter niet het geval; de uitgezonden frequentie komt in het algemeen niet voor in de beweging van het electron, noch in den begin-, noch in den eindtoestand. In het gebied der zeer groote quantumgetallen, waar de frequenties van de verschillende quantumtoestanden onderling slechts weinig verschillen, komt ook de frequentie der uitgezonden spectraallijn met een dezer bewegings frequenties nagenoeg overeen; bij den limietovergang naar oneindig groote quantumgetallen, vallen de frequenties nauwkeurig samen. Dit resultaat wordt echter alleen dan verkregen, als men de boven gegeven beperkings-

regels voor de overgangen in acht neemt. BOHR neemt dan verder aan, dat deze regels algemeen ook in het gebied der kleine quantumgetallen geldig moeten zijn.

§ 9. Wij willen nog even nader ingaan op de frequenties van de beweging, die bij bepaalde overgangen in het gebied der groote quantumgetallen uitgezonden worden. Klassiek bevat een electronenbaan, zooals in § 3 beschreven werd, twee grondfrequenties, n.l. ten eerste de frequentie van de totale omloopsbeweging in de baan, ten tweede de frequentie waarmee de baan zelf een precessie volvoert. Wanneer de baanbeweging een eenparige cirkelbeweging was, zou de Fourierontwikkeling dezer beweging langs een assenkruis slechts één harmonische trilling geven, bij een meer algemeene beweging zullen echter behalve de grondfrequentie  $\nu_n$ , ook nog de boventonen  $2\nu_n$ ,  $3\nu_n$ ,  $4\nu_n$ , enz. te verwachten zijn. Ook zal in het algemeen deze Fourierontwikkeling nog een constanten term, dus  $\sigma\nu_n$  bevatten. De precessie van de baan daarentegen is juist een éénparige beweging. Hiervan treedt dus in de ontwikkeling alleen de grondfrequentie  $\nu_l$  zelf op. De samengestelde Fourierreeks, welke de baanbeweging met de daarop gesuperponeerde precessie voorstelt, bevat dus in het algemeen termen met frequenties:

$$\nu_n \pm \nu_l, \quad -\infty < \tau < +\infty. \quad 7$$

Beschouwt men nu in het gebied der groote quantumgetallen een overgang, waarbij het quantumgetal  $n$  met  $\tau$  springt en  $l$  b.v. met  $\sigma$ , dan kan men aantoonen, dat het door  $h$  gedeelte energieverschil, dus de uitgezonden frequentie, voldoet aan

$$\frac{\Delta E}{h} = \nu = \tau\nu_n + \sigma\nu_l. \quad 8$$

Dit geldt met dezelfde benadering als waarmee  $\nu_n$  en  $\nu_l$  van den begin-en-eindtoestand aan elkaar gelijk zijn. Wil men echter in de limiet exacte overeenstemming met de klassieke theorie hebben, dan ziet men, dat  $\sigma$  slechts de waarden  $+1$  en  $-1$  mag hebben, opdat formule 7 met formule 8 overeenkomt. Dit geeft dan de beperkingsregel voor  $l$ , n.l. dat bij een overgang  $l$  slechts één naar boven of naar beneden mag springen.

Uitwendige elektrische velden hebben echter tengevolge, dat de precessie niet meer eenparig is. In de Fourierontwikkeling komt



dan de frequentie der precessie ook nog met andere coëfficiënten voor. In dat geval zegt men dat de beperkingsregel doorbroken wordt, want er treden dan lijnen op, die onder normale omstandigheden verboden zijn.

Rekent men nauwkeuriger, dan vindt men, dat de waarde van

$$\frac{\Delta E}{h} = \nu$$

tusschen de waarden van

$$\nu'_n + \nu'_l \text{ en } \nu''_n + \nu''_l$$

voor den begin- en eindbaan inligt. Dit geldt ook nog in het gebied der kleine quantumgetallen. Het geeft ons dus een middel om met behulp van de uit het spectrum berekende energieverschillen de orde van grootte der bewegingsfrequenties te bepalen. Wil men b.v. de frequentie van de eenparige baanprecessie weten, dan neme men  $\Delta E/h$  van twee toestanden, waarvan  $n$  hetzelfde is en  $l$  één verschilt. Men krijgt dan immers

$$0 \cdot \nu_n + \nu_l$$

en wel een waarde, welke tusschen de werkelijke waarden van de beide toestanden inligt. Op dezelfde wijze kan men natuurlijk ook de orde van grootte van  $\nu_n$  bepalen. Van de hier beschreven methode om de frequenties te schatten, zullen wij in het volgende nog eenige malen gebruik maken (§§ 25, 32).

Men begrijpt uit het voorgaande ook, waarom men zegt, dat de frequentie van de baanprecessie  $\nu_l$  bij het quantumgetal  $l$  behoort, terwijl de omloopsfrequentie in de baan  $\nu_n$  aan het hoofdquantumgetal  $n$  is toegevoegd.

De intensiteit van een uitgezonden trilling is in de klassieke theorie evenredig met het kwadraat van de coëfficiënt, waarmee deze frequentie in de Fourierontwikkeling van de beweging voorkomt. In de quantumtheorie kan men niets anders doen, dan deze coëfficiënt voor den begin- en eindtoestand berekenen. De uitgestraalde intensiteit zal dan tusschen de waarden inliggen, die men uit den begin- en eindtoestand afzonderlijk verwacht zou hebben. Voor groote quantumgetallen, vallen deze waarden samen, evenals bij de frequenties. Later (§§ 36, 37) zal besproken worden, hoe men met behulp van het Correspondentie Principe, ook voor sommige gevallen in het gebied der kleine quantumgetallen, exacte intensiteitsformules kan opstellen.

§ 10. Om een duidelijk overzicht te krijgen van den bouw van een bepaald spectrum, maakt men gebruik van de in het volgende te beschrijven graphische voorstelling. Men stelt de verschillende energietoestanden voor, door strepen of punten op onderlinge afstanden, die evenredig zijn met de energie- of termverschillen. Meestal teekent men het zoo, dat het laagste energieniveau, de normaaltoestand, onderaan komt. Verder zet men dan alle niveaux, die dezelfde waarde van  $l$  hebben op een recht lijn. Figuur 2 geeft als voorbeeld de energieën van het  $Na$ -aatom aan. Op de as zijn naar beneden toe de termwaarden uitgezet. De eerste verticale lijn links draagt de  $s$ -termen. De tweede lijn geeft de  $p$ -reeks, enz. Alle niveaureeksen in dit spectrum convergeeren met groeiende waarde van  $n$  naar de termwaarde nul. Als voorbeeld is in de tekening nog de absorptiereeks van  $Na$  aangegeven, de overgangen van het laagste  $s$ -niveau naar de verschillende  $p$ -niveaux.

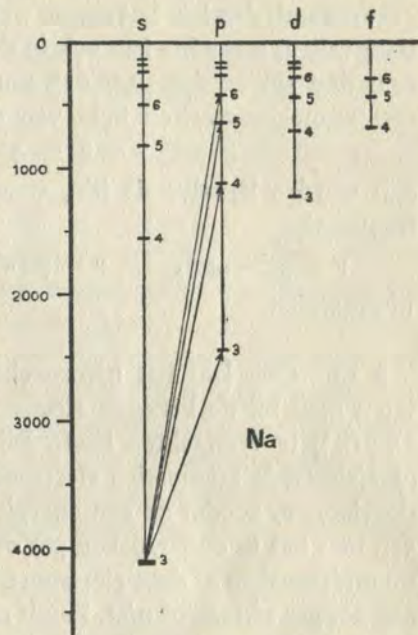


Fig. 2. Termschema van Natrium.

§ 11. Een dergelijke graphische voorstelling toont onmiddellijk alle bijzonderheden van het spectrum. Bestraalt men b.v.  $Na$ -damp met monochromatisch licht, dat juist de frequentie

$$\nu = 3s - 3p, \quad \lambda = 5890 \text{ \AA},$$

heeft, dan zal deze lijn geabsorbeerd worden en de atomen komen in toestand  $3p$ . Vandaar uit zullen deze weer naar lagere toestanden terugvallen. De eenige mogelijkheid hier is echter het direct terugvallen naar den normaaltoestand  $3s$ . Hierbij wordt dan weer precies dezelfde spectraallijn uitgezonden, als waarmede de damp bestraald werd. Een spectraallijn, die deze eigenschap heeft, noemt men een resonantielij. Men ziet aan het niveauschema, dat de hier be-



sproken overgang, de eenige is, welke resonnantie vertoont. Beschouwt men b.v. den overgang van den normaaltoestand naar den  $4p$ -toestand, dan kan het atoom wel direct naar den normaaltoestand terugvallen, maar het kan ook in den  $3d$ -toestand overgaan, vandaar naar den  $3p$ - en dan naar den normaaltoestand. Bestraalt men dus met monochromatisch licht van de frequentie

$$\nu = 3s - 4p, \quad \lambda = 3303 \text{ \AA},$$

dan worden behalve de lijn, waarmee men bestraalt, ook nog de frequenties

$$\nu = 3d - 4p, \quad \nu = 3p - 3d, \quad \text{en} \quad \nu = 3s - 3p$$

uitgezonden.

§ 12. Ook laat het niveauschema duidelijk zien, welke resultaten men bij de bekende electronenstoot-proeven van FRANCK en HERTZ <sup>1)</sup> te verwachten heeft. Bij deze proeven laat men van een gloeielectrode afkomstige electronen eerst een potentiaalverschil  $V$  doorlopen, zoodat ze een energie  $e.V$  krijgen en stuurt ze dan in een met het te onderzoeken gas of damp gevulde ruimte. Men kan nu onderzoeken of deze electronen hun energie geheel of gedeeltelijk aan het gas afstaan of niet. Zendt men nu in niet lichtende  $Na$ -damp langzaam bewegende electronen, waarvan de energie kleiner is dan het energieverschil  $3s - 3p$ , dan behouden deze hun geheele energie. Eerst wanneer men het doorlopen potentiaalverschil zoo groot maakt, dat het electron juist energie genoeg heeft om het atoom uit den normaaltoestand in den eerstvolgenden toestand te brengen, dan staat het bij een botsing met een  $Na$ -atoom al zijn energie af. Het te doorlopen potentiaalverschil is dan gegeven door

$$e \cdot V = h\nu' = hc\nu = hc(3s - 3p)$$

( $\nu'$  in  $\text{sec.}^{-1}$ ,  $\nu$  in  $\text{cm.}^{-1}$ ,  $3s$  en  $3p$  in termwaarden).

Bij het terugvallen geven de atomen weer de resonnantielijn  $\lambda 5896$ .

Geeft men de electronen nog iets meer energie, dan wordt steeds weer hetzelfde gedeelte  $hc \cdot (3s - 3p)$  afgestaan, totdat men ze juist het daaropvolgende energieverschil n.l.  $3s - 3d$  geeft. Dan wordt weer alle energie afgegeven, de atomen komen van den nor-

1) Vergelijk over dit gebied: J. FRANCK und P. JORDAN. Anregung von Quantensprünge durch Stösse. SPRINGER, Berlin 1926.

maaltoestand in den  $3d$  — toestand en zenden bij het terugvallen, in dit voorbeeld, twee spectraallijnen uit:

$$\nu = 3p - 3d \quad \text{en} \quad \nu = 3s - 3p.$$

Men lette erop, dat bij deze overgangen door electronenstooten, de bovenbesproken beperkingsregels voor  $l$  niet gelden, althans niet streng. Wel blijkt uit de proeven dat het rendement bij geoorloofde overgangen grooter is, dan bij verbodene.

Laat men de stotelectronen een potentiaalverschil doorlopen, dat gegeven is door

$$eV = hc \cdot 3s,$$

dan is dus de energie juist voldoende om het emitteerende electron van het atoom van den normaaltoestand naar een toestand met  $n = \infty$ , dus naar het oneindige, te brengen. Het atoom wordt dan geioniseerd. Men noemt daarom dit te doorlopen potentiaalverschil de ionisatiepotentiaal, de energie  $eV_{\text{ion}}$  heet ionisatie-energie.

In verband met deze experimenten van FRANCK en HERTZ drukt men de energieën en energieverschillen in de niveauschemata soms wel in „Volts” uit en bedoelt dan de energiehoeveelheid  $e.V$ . Dit aantal Volts is dus gegeven door de betrekkingen

$$V = \frac{h\nu}{e} \quad \text{of} \quad V = \frac{hc\nu}{e} \quad 9$$

al naar men  $\nu$  in  $\text{sec.}^{-1}$  of in  $\text{cm.}^{-1}$  uitdrukt.

§ 13. Tot nu toe hebben we gezien, dat het gebruikte atoommodel een zeer goed kwalitatief en tot op zekere hoogte ook een kwantitatief beeld van den bouw van eenvoudig spectrum gaf en ook van enkele andere eigenschappen van het atoom, die hiermede in verband staan. Een nauwkeuriger beschouwing van het spectrum toont echter, dat er nog verschillende dingen onverklaard gebleven zijn. Het is bekend, dat de boven eenige malen als voorbeeld gebruikte gele  $Na$ -lijn, de resonnantielijn  $3s - 3p$ , geen enkelvoudige lijn is, maar een doublet. Deze lijn bestaat uit twee componenten met de golflengten  $5890,19 \text{ \AA}$  en  $5896,16 \text{ \AA}$ . De doublet-grootte bedraagt in frequentie-eenheden  $\Delta\nu = 17,2 \text{ cm.}^{-1}$ . Evenzoo is de lijn  $3s - 4p$ ,  $\lambda 3303$  een dubbele lijn met  $\Delta\nu = 5,5 \text{ cm.}^{-1}$  en  $3s - 5p$  ook, met  $\Delta\nu = 2,5 \text{ cm.}^{-1}$ , enz. Hieruit volgt noodzakelijk, dat de niveaus  $3p$ ,  $4p$ ,  $5p$ , enz. dubbel moeten zijn met de hier gegeven doublet-grootten als niveaustand (in  $\text{cm.}^{-1}$ ).



De verdere analyse der lijnen leert, dat alle niveaus van de  $s$ -reeks enkelvoudig, die van  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -, en verdere reeksen alle dubbel zijn.

§ 14. Om van deze splitsing der energietoestanden en van nog vele later te bespreken spectrale eigenschappen der atomen rekenschap te kunnen geven, moet aan het tot nu toe gebruikte atoommodel nog iets toegevoegd worden. Deze toevoeging bestaat daarin, dat we alle electronen een eigenrotatie toekennen <sup>1)</sup>. Het blijkt voldoende te zijn, als wij alle electronen dezelfde rotatie geven en wel met het rotatiemoment  $\frac{1}{2} \cdot h/2\pi$ . Door deze rotatie krijgen de electronen nu ook een eigen magnetisch moment. Hoe groot dit is, kan men niet vooruit weten, zonder heel speciale veronderstellingen over den bouw van het electron zelf te maken. Het verderop te bespreken empirische materiaal der spectra en magnetische eigenschappen der atomen, toont ons, dat ook dit magnetische moment voor alle electronen hetzelfde is n.l.  $\frac{1}{2} \cdot h/2\pi \cdot e/mc$ . Een electron is dus niet meer een puntvormige bouwsteen der atomen, maar heeft behalve zijn lading en massa ook nog het empirisch bepaalde mechanisch en magnetisch moment:

|                   |  |
|-------------------|--|
| Lading            | $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ e.s.e.   |
| Massa             | $m = 0,90 \cdot 10^{-27}$ g.   |
| Mechanisch moment | $\frac{1}{2} h/2\pi = 0,520 \cdot 10^{-27}$ erg. sec.                            |
| Magnetisch moment | $\frac{1}{2} h/2\pi \cdot e/mc = 0,921 \cdot 10^{-20}$ erg. gauss. <sup>-1</sup> |

Het ligt voor de hand de vraag te stellen, hoe men het electron opgebouwd moet denken, opdat het al deze eigenschappen bezit. De pogingen om dit na te gaan stuiten op zeer groote moeilijkheden. Wellicht hangt ook dit weer samen met het feit, dat de hier ontwikkelde modelvoorstelling van het atoom volgens de Nieuwe Quantummechanica slechts benaderde geldigheid heeft en dat het onmogelijk is een dergelijk electron in den zin onzer voorstellingen te construeeren.

§ 15. Wij zullen nu nagaan, welke eigenschappen van het atoom door de invoering van de eigenrotatie van het electron verklaard

<sup>1)</sup> G. E. UHLENBECK en S. GOUDSMIT. Naturwissenschaften 13, 953, 1925; Nature 107, 264, 1926.

kunnen worden. Eerst moet onderzocht worden, hoe de in § 2 behandelde baanvoorstelling gewijzigd wordt. Het resultaat is, dat de baan van het electron niet meer vlak blijft, maar dat het baanvlak een eenparige precessie in de ruimte uitvoert. Deze precessie heeft plaats om het totale impulsmoment van het atoom, dat in grootte en richting constant moet blijven. Dit totale moment, dat door het quantumgetal  $j$  aangegeven wordt, is de resultante van het baanmoment  $l$  en het moment der eigenrotatie, dat men met  $s$  aanduidt <sup>1)</sup>.

Gaat men de mogelijke waarden van  $j$ ,  $l$  en  $s$  na, dan stoot men weer op een moeilijkheid, die met de beperkte geldigheid van onze modelvoorstelling samenhangt. De uiterste waarden die  $j$  als resultante van  $l$  en  $s$  kan hebben is  $l + s$  en  $l - s$ . Verder moeten voor een bepaald geval de waarden van  $j$  alle geheel of alle „halfgeheel” zijn. Daar nu het eigenmoment van het electron  $\frac{1}{2} h/2\pi$  is, dus  $s = \frac{1}{2}$ , heeft  $j$  alleen de twee mogelijke waarden  $l + \frac{1}{2}$  en  $l - \frac{1}{2}$ . Maar in dit geval is dus  $l$  parallel met  $j$  en zou men denken, dat ook  $j$  evenals  $l$ , loodrecht op het baanvlak staat. De zoeven genoemde precessie om het totaalmoment  $j$  heeft dus toch in het baanvlak zelf plaats, in tegenstelling met wat boven werd beweerd. Bij deze redeneering heeft men echter de reeds meergenoemde correcties van de Nieuwe Quantummechanica nog niet toegepast. Het handelt zich hier om den hoek tusschen  $j$  en  $l$ . Bepaalt men b.v.

$$lj \cos(lj) = - \frac{s^2 + l^2 - j^2}{2}$$

dan is dit werkelijk nul voor de bovengegeven waarden van  $l$ ,  $j$  en  $s$ . Maar de Nieuwe Quantummechanica leert, dat men deze uitdrukking moet wijzigen in

$$lj \cos(lj) = - \frac{s(s+1) + j(j+1) + l(l+1)}{2}$$

en dit is ongelijk nul. Daar dergelijke moeilijkheden in het volgende

<sup>1)</sup> Men verwarre het rotatiequantumgetal  $s$  niet met den naam  $s$ -term of  $s$ -toestand!

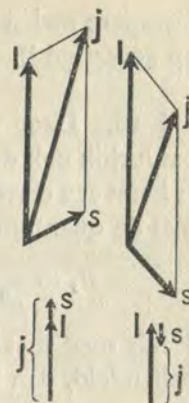


Fig. 3. Samenstelling der quantumvectoren.



meerdere malen zullen voorkomen, wordt hier speciaal de aandacht op gevestigd <sup>1)</sup>).

§ 16. Door de invoering van het magnetisch electron wordt natuurlijk ook de uitdrukking voor de energie eenigszins gewijzigd, er komt een correctieterm bij. Deze term luidt voor een Keplerellips met de quantumgetallen  $n$  en  $l$  in het veld van een kernlading  $Z$ .

$$E_s = \frac{Rhc \alpha^2 Z^4}{n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)} \cdot ls \cos(ls) \quad 10$$

Heeft men met een indringende baan te doen, zooals in § 2 werd behandeld, dan is de correctieterm

$$E_s = \frac{Rhc \alpha^3 Z_i^2 Z_a^3}{n_a^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)} \cdot ls \cos(ls) \quad 11$$

Vult men in den correctieterm van de energie de waarde van  $\cos(ls)$  in dan krijgt men in het tweede geval

$$E_s = \frac{Rhc \alpha^2 Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \quad 12$$

Zooals boven reeds werd beschreven, kan  $j$  slechts de twee waarden  $l + \frac{1}{2}$  en  $l - \frac{1}{2}$  hebben, zoodat

$$E_s = \frac{Rhc \alpha^2 Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)} \cdot \frac{\pm (l + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}}{2} \quad 13$$

Ieder der vroeger beschreven energietoestanden van het atoom wordt dus nu in twee toestanden gesplitst, die een klein energieverval vertoonen. De toestanden echter, waarvoor  $l = 0$  is, worden niet gesplitst, doch ondergaan slechts een verschuiving. Voor  $l = 0$  levert de correctieterm alleen een eindig energiebedrag als  $j = l + \frac{1}{2}$ . Het geval  $j = l - \frac{1}{2}$  geeft een oneindig grooten correctieterm, een dergelijke toestand bestaat dus niet. Dit resultaat is volkomen in overeenstemming met de in § 13 besproken feiten: bij de Alkali-spectra werd gevonden, dat de  $s$ -niveaux enkelvoudig, alle andere niveaux echter dubbel waren.

Uit de formule leest men ook af, dat de toestand met  $j = l - \frac{1}{2}$  een kleinere energie heeft dan die met  $j = l + \frac{1}{2}$ , dus dat het niveau met de grootere waarde van  $j$  boven ligt.

<sup>1)</sup> Figuur 3a is zoo geteekend, dat de hoeken juist worden, fig. 3b met de juiste lengten der quantumvectoren.

De afleiding der correctieterm van de energie voor het roteerende electron schijnt op het eerste gezicht niet moeilijk. Het electron beweegt zich met de snelheid  $v$  in het electrisch veld  $E$  van de kern, dus ondervindt het volgens de relativiteitstheorie een magnetisch veld  $H$

$$H = \frac{1}{c} [E v].$$

Is de effectieve kernlading  $Z$ , dan is het electrische veld ter plaatse van het electron

$$E = \frac{Ze}{r^3} r;$$

hierin is  $r$  de radiusvector.

Deze formule volgt natuurlijk ook direct uit de wet van BIOT en SAVART. Ten opzichte van het electron beweegt de kern met de snelheid  $v$ , representeert dus een stroom  $Zv$ , die op de plaats van het electron een magnetisch veld van de boven gegeven grootte veroorzaakt.

Bedenkt men nu verder nog, dat het moment van hoeveelheid van beweging van het electron juist gelijk is aan

$$\mu [r v] = l \frac{h}{2\pi},$$

waarin  $\mu$  de massa van het electron voorstelt (om geen verwarring te veroorzaken met het magnetische quantumgetal  $m$  § 21), dan is dus

$$H = l \frac{h}{2\pi\mu c} \frac{Ze}{r^3}$$

In dit magneetveld, dat dus evenwijdig met  $l$  is, zal het magnetische electron een Larmorprecessie om de veldrichting uitvoeren, waarvan volgens het theorema van LARMOR de hoeksnelheid gelijk is aan het product van veldsterkte en de verhouding tusschen magnetisch en mechanisch moment van het roteerende electron, dus

$$\omega_H = \frac{e^2}{\mu^2 c^2} \cdot \frac{lh}{2\pi} \cdot \frac{Z}{r^3}$$

Nu is echter door L. H. THOMAS <sup>1)</sup> opgemerkt, dat een strenge relativistische behandeling van de beweging van het roteerende electron, behalve de hier gegeven magnetische precessie, nog een door de relativiteitstheorie gevorderde precessie van de electronenas

<sup>1)</sup> L. H. THOMAS. Nature 107, 514, 1926.



oplevert. Deze Thomasprecessie is juist half zoo groot, maar tegengesteld aan de hier gegeven magnetische precessie. Op de afleiding van deze relativistische precessie kan hier niet nader ingegaan worden. De werkelijke hoeksnelheid van de electronen wordt dus

$$\omega = \omega_H + \omega_T = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\mu^2 c^2} \cdot \frac{l\hbar}{2\pi} \cdot \frac{Z}{r^3}$$

De energie  $E_s$  van een dergelijke precessiebeweging is evenals in de theorie van het Zeeman-effect gelijk aan het product van de hoeksnelheid en de projectie van het mechanisch moment van het precesseerende systeem op de precessie-as, dus op  $H$  of  $l$ :

$$E_s = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\mu^2 c^2} \cdot \frac{l\hbar}{2\pi} \cdot \frac{Z}{r^3} \cdot \frac{s\hbar}{2\pi} \cos(sl). \quad 14$$

Echter is de factor  $Z/r^3$  in het algemeen niet constant langs de baan. Daar het geheel slechts een zeer klein gedeelte van de geheele energie van het bewegende electron is, verkrijgt men, volgens de storingstheorie, de werkelijke energie van deze kleine correctie door hiervan over de ongestoorde beweging het gemiddelde te nemen. In ons geval moet men dus het tijdgemiddelde bepalen van  $Z/r^3$ . Voor een zuivere Keplerbaan is  $Z$ , de effective kernlading, langs de geheele baan constant, dus moet men het tijdgemiddelde van  $1/r^3$  berekenen. Hiervoor vindt men

$$\left(\frac{1}{r^3}\right) = \frac{1}{b^3} \quad b = ln \frac{\hbar^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z}, \text{ de korte halve as (§ 1).}$$

Ook voor het geval, dat men met een indringende baan te doen heeft van den benaderden vorm van § 2, laat zich het tijdgemiddelde eenvoudig berekenen. Men vindt dan in eerst benadering <sup>1)</sup>:

$$\left(\frac{Z}{r^3}\right) = \frac{64\pi^6 \mu^3 e^6}{\hbar^6} \frac{Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}.$$

Dit geeft dus de beide boven gegeven formules 10 en 11.

Ook quantitatief geeft de laatste formule, die echter slechts in eerste benadering geldt, goede resultaten. Voor de Alkalispectra kan men uit de doublet-grootte, welke volgens formule 13

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E_s}{hc} = \frac{R\alpha^2}{n_a^3} \frac{Z_i^2 Z_a^2}{l(l + 1)} \quad 15$$

moet zijn, de waarde van  $Z_i$  berekenen. Want immers  $Z_a = 1$  en  $n_a$

verkrijgt men uit de termwaarde volgens § 2. Men vindt dat bij benadering geldt voor alle  $p$ -banen:

$$Z_i = Z - 4.$$

Dit beteekent, dat in alle alkaliatomen de  $p$ -banen tot op een afstand van de kern indringen, waar de effective kernlading ongeveer 4 is <sup>1)</sup>. Voor  $Li$  geldt dit natuurlijk niet. Ook voor niet-alkaliatomen, die men zoo ver geïoniseerd heeft, tot ze evenveel electronen hebben als een alkali, geldt het bovenstaande.

§ 17. Voor het nieuwe quantumgetal  $j$ , dat vroeger door Sommerfeld „innere Quantenzahl” genoemd werd, geldt als beperkingsregel, dat het zoowel 0 als +1 en -1 mag springen. Evenals vroeger bij den beperkingsregel voor  $l$  werd gedaan, (§ 8), moet men ook nu weer de beweging van het electron op assen projecteeren en die geprojecteerde beweging in een Fourierreeks ontwikkelen. Daar de beweging niet meer vlak is, moet men nu op drie onderling loodrechte assen projecteeren, één langs  $j$  en de twee andere in een vlak loodrecht op  $j$ . Bij de Fourierontwikkeling der projectie in het vlak loodrecht op  $j$ , geldt precies hetzelfde als in § 8. De precessiefrequentie om  $j$  komt in de Fourierontwikkeling wegens de eenparigheid slechts met de coëfficiënten +1 en -1 voor. In de projectie van de beweging op de as langs  $j$ , merkt men echter in het geheel niets van een precessie om die as. In deze beweging zal dus de frequentie der precessie alleen met de coefficient 0 voorkomen. Hierdoor is dus aangetoond, dat  $j$  met 0, +1 en -1 mag springen, volkomen in overeenstemming met de ervaring. Uitwendige elektrische velden oefenen geen invloed uit op de precessie om  $j$ , deze blijft eenparig. Door storende elektrische velden kan dus de beperkingsregel voor  $j$  niet worden doorbroken, zooals dit bij  $l$  het geval was. Later (§ 26) zal besproken worden, dat dit wel door uitwendige magnetische velden gebeuren kan. Men vergelijkte verder § 36.

§ 18. Het is nu de plaats om nader in te gaan op de allereenvoudigste spectra, waarbij het atoom, slechts uit een kern en één

<sup>1)</sup> De formule werd reeds voor de invoering van het roteerend electron langs formeelen weg door LANDÉ afgeleid en toegepast ZS. f. Phys. 25, 46, 1924.



electron bestaat. De banen zijn dan zuivere Kepplerellipsen en dus is de hoofdterm van de energie, volgens § 1,

$$E_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2}.$$

In § 3 werd meegedeeld, dat ook de zuivere Kepplerbanen een precessie vertoonen, evenals de „Tauchbahnen”, maar met een veel kleinere hoeksnelheid. Bij deze banen wordt de precessie volgens SOMMERFELD door de relativistische verandering der electronen-massa bij de omloopsbeweging veroorzaakt. Deze precessie geeft in de energie een correctieterm <sup>1)</sup>

$$E_l = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right) \quad 16$$

Ten slotte komt dan nog de correctieterm voor de eigenrotatie van het electron

$$E_s = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \cdot \frac{\pm(l + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}}{2} \quad 17$$

Dus is de totale energie

$$E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} + \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} + \frac{\pm(l + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}}{2l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \right) \quad 18$$

Figuur 4 geeft de uitkomst van deze formule voor het geval  $n = 3$  weer. De gestippelde lijnen geven de fijnstructuur aan, als men alleen de relativiteitscorrectie toepast, de dikke lijnen geven de niveaus aan volgens de volledige formule. De in werkelijkheid samenvallende niveaus zijn voor het overzicht nog gescheiden geteekend.

Figuur 5 geeft de overgangen van  $n = 4$  naar  $n = 3$ . Dit is het geval van de lijn  $\lambda$  4686 van geïoniseerd Helium, welke lijn door PASCHEN werd opgelost. De waarnemingen bevestigen volkomen de hier gegeven theoretische beschouwingen. Men bedenke, dat deze fijnstructuren uiterst klein zijn. Bij waterstof kan men alleen het niveau met  $n = 2$  oplossen. Bij de eerste lijn van de Balmerserie, den overgang van  $n = 3$  naar  $n = 2$ , vindt men een schijnbaar te

1) Zonder toepassing der Nieuwe Quantummechanica zou er  $l$  in plaats van  $l + \frac{1}{2}$  staan. Formule 16 werd het eerst door PAULI afgeleid met behulp der Nieuwe Mechanica, formule 17 door HEISENBERG en JORDAN (ZS. f. Phys. 37, 266, 1926). G. E. UHLENBECK en S. GOUDSMIT hadden echter uit formeele overwegingen de juistheid dezer uitdrukkingen reeds tevoren vermoed en ze toegepast.

kleine doublet-grootte, voor het niveau  $n = 2$ . Deze afwijking laat zich echter volledig verklaren door het feit, dat ook het niveau met  $n = 3$  een fijnstructuur heeft. Volgens formule 17 neemt deze fijnstructuur met aangroeiende  $n$  zeer snel af. Het gevolg hiervan is, dat in overeenstemming met de verwachting, de doublet-grootte van de ver-

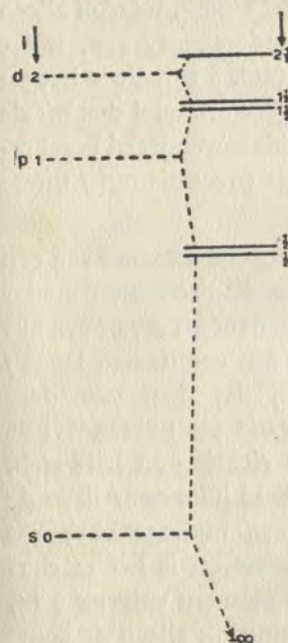


Fig. 4. Fijnstructuur van het niveau met  $n = 3$  van H en He+.

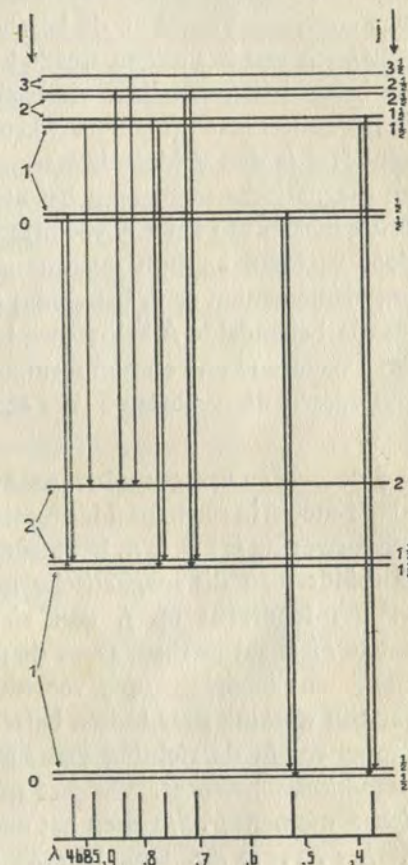


Fig. 5. Overgang van  $n = 4$  naar  $n = 3$ . He  $\lambda$  4686.

dere lijnen der Balmerserie, de overgangen van  $n = 4, 5, 6$ , enz. naar  $n = 2$ , steeds nauwkeuriger het doubletverschil van het niveau  $n = 2$  vertoonen <sup>1)</sup>.

1) Dat men de fijnstructuur dezer spectra op de hier gegeven wijze als samengestelde doubletstructuur opvatten moet, in tegenstelling met de vroegere verklaring door SOMMERFELD, werd reeds formeel vóór de theorie van het roteerend electron aangeetoond door J. C. SLATER (Proc. Nat. Acad. of Amer. 11, 732, 1925) en S. GOUDSMIT en G. E. UHLENBECK (Physica 5, 266, 1925).



§ 19. De invoering van het roterende electron heeft de voorstelling, die men zich van de electronenbeweging moet maken, te gecompliceerd gemaakt, om deze beweging in alle gevallen te kunnen overzien. Vooral bij de beschrijving van de magnetische eigenschappen van het atoom wordt het geheel veel te ingewikkeld. Bij de behandeling van deze eigenschappen komt het gelukkig echter in het geheel niet op een nauwkeurige beschrijving van de beweging aan! Het is dan voldoende wanneer men weet, welke mechanische en magnetische momenten het atoom bevat. Men kan daarom gebruik maken van het z.g. vectormodel van het atoom, waarbij alleen door vectoren en hun quantumgetallen wordt aangegeven, welke impulsmomenten er in het atoom optreden (vgl. § 15). Voor het tot nu toe behandelde Alkali-atoom bestaat dit vectormodel dus uit de twee vectoren  $l$  en  $s$  en hun resultante  $j$ . Zoals boven werd beschreven voeren die vectoren  $l$  en  $s$  een eenparige precessie om  $j$  uit.

§ 20. Men vraagt nu b.v. naar het magnetische moment van een Alkali-atoom in een bepaalden toestand. Het mechanische moment der baanbeweging is  $l \cdot h/2\pi$ , het magnetische moment is  $l \cdot h/2\pi \cdot e/2mc$ . Ontbindt men dit magnetische moment in een component langs  $j$  en een loodrecht op  $j$ , dan ziet men in, dat men van deze laatste niets zal merken. Door de precessie van  $l$  om  $j$  verandert de component loodrecht op  $j$  voortdurend van richting en heft zich, wat zijn werking naar buiten betreft, gemiddeld juist op. Alleen de component in de richting van  $j$  geeft dus een bijdrage voor het magnetische moment. Van het roterende electron is het mechanische moment  $s \cdot h/2\pi$  en het magnetische moment volgens § 14,  $s \cdot h/2\pi \cdot e/2mc$ . Ook hiervan levert natuurlijk alleen de component langs  $j$  een bijdrage voor het magnetische moment van het atoom. Dit magnetische moment is dus:

$$j \frac{h}{2\pi} \cdot g \frac{e}{2\mu c} = [l \cos(lj) + s \cos(sj)] \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2\mu c} \quad 19$$

Hier in is  $g$  de splitsingsfactor van LANDÉ, bij definitie het getal, dat de verhouding aangeeft tusschen het magnetische en mechanische moment als beide in de quantumeenheden  $h/2\pi \cdot e/2mc$  resp.  $h/2\pi$  zijn uitgedrukt. Het invullen van de cosinussen en het aanbrenge van de correcties der Nieuwe Quantummechanica geeft

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad 20$$

Om de magnetische eigenschappen te beschrijven kan men het atoom dus vervangen door een magnetische tol met het mechanische moment  $j$  en het magnetische moment  $j \cdot g$ , beide in quantumeenheden.

§ 21. In een uitwendig magneetveld  $H$  zal een dergelijke tol, volgens het theorema van LARMOR een precessie om de veldrichting uitvoeren. De hoeksnelheid  $\omega$  van deze precessie is gelijk aan het product van veldsterkte en de verhouding van het magnetische tot het mechanische moment:

$$\omega = H \cdot g \cdot \frac{e}{2\mu c}$$

De energie van deze precessie wordt gegeven door het product van deze hoeksnelheid met de projectie van het mechanische moment op de as van precessie, de veldrichting:

$$E_m = \omega \cdot j \frac{h}{2\pi} \cdot \cos(jH).$$

De projectie van  $j$  op de veldrichting is weer een nieuw quantumgetal, het magnetische quantumgetal  $m$ . De uiterste waarden zijn  $+j$  en  $-j$ , in het geheel kan  $m$  ( $2j+1$ ) verschillende waarden hebben, overeenkomend met de  $2j+1$  mogelijke hoeken tusschen  $j$  en  $H$ . Uitgedrukt met behulp van  $m$  wordt de energie

$$E_m = H \cdot g \cdot \frac{e}{2\mu c} \cdot j \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{m}{j} \quad 21$$

Het is gebruikelijk, om ter vereenvoudiging de grootheid  $\frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2\mu c} \cdot H$  als eenheid te kiezen, de LORENTZ-eenheid en dus wordt dan de energie

$$E_m = m \cdot g.$$

Men bedenke, dat in de eenheid de proportionaliteit der magnetische energie met de veldsterkte is opgenomen.

De formules 19 en 21 geven dus voor ieder niveau van een alkalia-

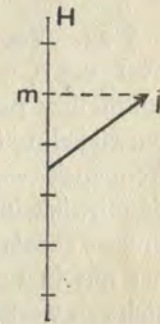


Fig. 6.

Instelling in een zwak uitwendig magneetveld.



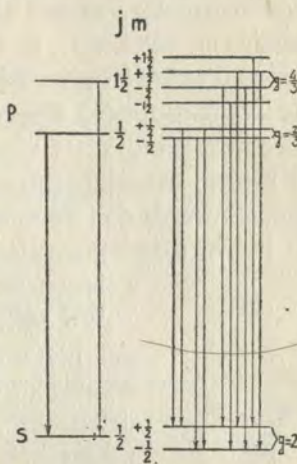
toom de wijze waarop het zich in een uitwendig magneetveld splitst. Wij merken nog eens op, dat deze splitsing alleen van de in het atoom voorkomende mechanische en magnetische momenten afhangt en onafhankelijk is van de hoofdbeweging van het electron, van het hoofdquantumgetal  $n$ . Dit maakt, dat alle niveaus van een niveaureeks dezelfde splitsing hebben en dat daardoor ook alle lijnen van een lijnenserie hetzelfde Zeeman-effect vertoonen. Dit laatste is de empirisch gevonden regel van PRESTON.

§ 22. Voor  $m$  geldt als beperkingsregel, dat dit getal bij een overgang 0, + 1 en - 1 mag springen. Er is n.l. weer een nieuwe ruimtelijke precessie bijgekomen, om de veldrichting. De Fourier-ontwikkeling in een vlak loodrecht op  $H$  of  $m$  bevat dus de nieuwe frequentie weer alleen met de coëfficiënten + 1 en - 1, terwijl de ontwikkeling langs  $m$  deze frequentie met de coëfficiënt 0 bevat, precies zooals bij de precessie om  $j$  het geval was. Men ziet nu ook het nut in van de invoering van het vectormodel, want wil men zich een werkelijk beeld van de beweging maken, dan zou men zich de omloopsbeweging plus nog de drie precessies om  $l$ , om  $j$  en om  $m$  moeten kunnen voorstellen! (Vergelijk § 37).

§ 23. De overgangen, waarbij  $m$  0 springt geven spectraallijnen, die lineair, parallel met  $H$  zijn gepolariseerd. Als  $m + 1$  of  $- 1$  verandert, is de uitgezonden lijn circulair gepolariseerd in een vlak loodrecht op  $H$ . Ook dit kan men met behulp van het Correspondentie Principe inzien (§§ 36, 37). Indien zulke polarisatieregels voor de sprongen van  $m$  gelden, moet dit natuurlijk ook het geval zijn bij de sprongen van  $j$ . Indien b.v.  $j$  0 springt, moet de gemitteerde lijn parallel met  $j$  gepolariseerd zijn. In een lichtbron heeft echter het totaalmoment  $j$  van ieder atoom een andere richting, zoodat het van vele atomen afkomstige waargenomen licht ongepolariseerd is. Zoo-dra echter een uitwendig magnetisch veld wordt aangebracht, richten alle atomen zich ten opzichte van deze bevoorrechte richting, maken alle een precessie om deze zelfde richting en dus merkt men in dit geval de polarisatie wel.

§ 24. Figuur 7 geeft als voorbeeld het Zeeman-effect van de gele Na-lijnen. Dit is de overgang van een  $p$ -toestand naar een

$s$ -toestand. Voor den  $p$ -toestand is  $l = 1$  en heeft  $j$  de beide waarden  $\frac{3}{2}$  en  $\frac{1}{2}$ . Voor den eersten van dezen beiden toestanden is  $g = \frac{4}{3}$  en doorloopt  $m$  de waarden van  $-\frac{3}{2}$  tot  $+\frac{3}{2}$ . Voor het andere niveau vindt men  $g = \frac{2}{3}$  en kan  $m$  de waarden  $-\frac{1}{2}$  en  $+\frac{1}{2}$  hebben. De  $s$ -toestand heeft  $g = 2$  en heeft  $m$  de waarden  $-\frac{1}{2}$  en  $+\frac{1}{2}$ . Met behulp van deze getallen verkrijgt men de niveaus van fig. 7. In deze figuur is de afstand van de  $p$ -niveaus tot het  $s$ -niveau natuurlijk relatief veel te klein geteekend. Onderaan is geteekend, wat men in een spectraalapparaat ziet, de gestippelde lijnen zijn parallel met het magneetveld gepolariseerd, de anderen loodrecht erop.



§ 25. Gaan we weer terug naar het vectormodel van het atoom. Bij de hier gegeven behandeling van het Zeeman-effect werd meegedeeld, dat het totale moment  $j$  een precessie om het magne-

Fig. 7. De gele Na-lijnen met en zonder Zeeman-effect.

tisch veld  $H$  maakt. Vroeger werd aangetoond dat de vectoren  $s$  en  $l$ , de eigenrotatie en het baanmoment, een dergelijke precessie om  $j$  maken. Bij de bovengegeven afleiding van het Zeeman-effect is nu stilzwijgend gebruik gemaakt van de veronderstelling, dat die precessie om  $j$  veel sneller gaat dan de precessie van  $j$  om het veld  $H$ . Bij de afleiding der formules voor  $g$  werd immers beweerd, dat de precessie om  $j$  zoo snel ging, dat men naar buiten niets kon merken van de magnetische componenten van  $s$  en  $l$  loodrecht op  $j$ . Door de precessie zouden deze zich gemiddeld opheffen. Is echter de precessie van  $j$  om het uitwendig veld van dezelfde grootte, of grooter dan de inwendige precessie van  $s$  en  $l$  om  $j$ , dan kan er van zulk een opheffen der magnetische werking geen sprake meer zijn. In dat geval mag men het atoom niet meer vervangen door een enkele magnetische tol met het mechanisch moment  $j$  en het magnetisch moment  $j \cdot g$ , maar men moet er wel degelijk rekening mede houden, dat het atoom uit twee magneten bestaat, n.l. het eigenmagne-



tisme van het electron en het magnetisme van de baanbeweging.

Op de wijze als in § 9 uiteengezet, kan men aantoonen, dat de doublet-grootte van een niveau een maat is voor de inwendige precessie van  $s$  en  $l$  om  $j$ , in dit geval geeft het door  $h$  gedeelde energieverschil exact de precessiefrequentie. Evenzoo geeft de grootte van de Zeemansplitsing van een niveau exact de frequentie van de Larmorprecessie om het uitwendig veld. Door het veld nu zoo sterk te kiezen, dat de Zeemansplitsing van dezelfde orde van grootte of grooter wordt dan de doublet-afstand der beide niveaus, komt men in het hier te behandelen geval. Men heeft dan te doen met het Paschen-Backeffect.

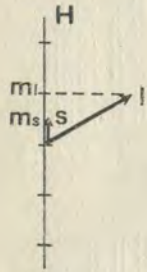


Fig. 8.  
Instelling in een sterk uitwendig magnetisch veld.

Wij zullen hier alleen nader ingaan op het geval, dat het uitwendige veld veel sterker is dan het inwendige. Dit beteekent, dat men het electron behandelen kan, alsof het van de baanbeweging geen magnetisch veld ondervindt, men kan het althans verwaarlozen tegen het uitwendige. Evenzoo zal de baan zich gedragen alsof het electron zelf niet magnetisch was en eveneens alleen op het uitwendig veld reageeren. Dit beteekent dat de electrontronenimpuls  $s$  en de baanimpuls  $l$  zich, elk onafhankelijk van elkaar, ten opzichte van het uitwendige veld zullen instellen. Het baanmoment zal op de veldrichting de projecties  $m_l$  hebben, loopend van  $-l$  tot  $+l$  en evenzoo zal  $s$  als magnetisch quantumgetal  $m_s$  hebben, dat alleen de waarden  $+\frac{1}{2}$  en  $-\frac{1}{2}$  kan hebben. Verder zullen  $l$  en  $s$  elk een eigen Larmorprecessie om de veldrichting uitvoeren en wel  $s$  twee maal zoo snel als  $l$ . Want de verhouding tusschen het magnetisch en het mechanisch moment is volgens § 14 voor  $s$  twee maal zoo groot als voor  $l$ . Daar dus de baanbeweging van het electron in dit geval vrijwel onafhankelijk is van de precessie van de electronen om het uitwendig veld, zal de frequentie van deze precessie niet, of bijna niet, in de beweging voorkomen. De Fourierontwikkeling van de baanbeweging bevat dus deze frequentie niet, wat beteekent, dat bij een overgang het bij deze frequentie behorende quantumgetal  $m$  niet mag springen. De baanbeweging bevat natuurlijk wel de precessie van  $l$ , van de baan zelf om het veld. Voor  $m_l$  gelden dan ook de gewone beperkings- en polarisatieregels.

De magnetische energie van het atoom bestaat nu uit twee gedeelten, die van de baanprecessie en die van de precessie van het electron.

$$E_m = m_l \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2\mu c} \cdot H + m_s \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot 2 \cdot \frac{e}{2\mu c} \cdot H,$$

of weer in de gebruikelijke quantumeenheden

$$E_m = m_l + 2 m_s.$$

De wisselwerking tusschen  $s$  en  $l$  heeft de energie

$$E_s = a l s \cos(sl)$$

waarin (§ 16) volgens formule 10

$$a = \frac{R h c a^2 Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)}.$$

Nu is echter  $\cos(sl)$  geen constante meer en om de energie te bepalen, moet men het gemiddelde van  $\cos(sl)$  berekenen. Men vindt gemakkelijk, dat bij algemeenen stand van  $s$  en  $l$  ten opzichte van  $H$ ,

$$\overline{\cos(sl)} = \cos(sH) \cdot \cos(H \cdot l)$$

dus

$$sl \cos(sl) = m_s \cdot m_l.$$

De som van de magnetische- en wisselwerkings energie, welke samen de splitsing van het niveau bepalen, is dus <sup>1)</sup>

$$E_m + E_s = m_l + 2 m_s + a m_s \cdot m_l \quad 22$$

Wij merken nog eens op, dat deze uitdrukking alleen streng geldt, wanneer het uitwendig veld zoo groot is, dat  $E_s$  klein is ten opzichte van  $E_m$ .

Figuur 9 geeft de splitsing in een sterk veld. Het beeld onderaan is bijna een gewoon triplet, een normaal triplet, zooals dit volgens de klassieke theorie van het Zeeman-effect verwacht werd. Twee componenten van het triplet zijn echter zelf weer gesplitst, welke splitsing van den term  $E_s$  afkomstig is, en in dit voorbeeld  $\frac{2}{3}$  van de oorspronkelijke doublet-grootte bedraagt. Had men alleen  $E_m$  in aanmerking genomen, dan had men inderdaad een enkelvoudig triplet gekregen. De weinige overgangen, waarbij  $m_s$  springt geven aanleiding tot zeer zwakke componenten op dubbel normalen afstand van het midden.

1) De laatste term van deze formule is hier in andere eenheden, dan de beide andere. Gewoonlijk drukt men  $a$  in  $cm^{-1}$  uit, om de termsplitsingen direct in frequentie-eenheden te krijgen, men deelt dus form 10 door  $hc$ .



Experimenteel kan men het Paschen-Backeffect slechts bij zeer enge doublets waarnemen, omdat de te bereiken veldsterkte van

maximaal  $43000 \text{ Gauss}$  slechts een splitsing van  $\Delta \nu = 2,21 \text{ cm}^{-1}$ , voor  $g = 1$ , veroorzaakt.

Ook voor de gevallen, die tusschen de hier behandelde inliggen, dus vanaf dat het uitwendig veld veel zwakker is, tot aan het geval dat het veel sterker is dan het inwendige, kan men het probleem van de beweging der quantumvectoren  $s$  en  $l$  streng behandelen. Wij kunnen er echter hier niet nader op ingaan.

Fig. 9. Het Paschen-Back-effect voor de gele Na-lijnen.

Men kan inzien, dat een uitwendig veld van dezelfde orde van grootte als het inwendige maakt, dat de precessie van  $s$  en  $l$  om  $j$  niet meer eenparig blijft. Dit heeft ten gevolge, dat er spectraallijnen optreden, die onder gewone omstandigheden verboden zijn; d.w.z. de beperkingsregel voor  $j$  wordt doorbroken.

§ 26. Het aantal niveaus, waarin een gegeven toestand gesplitst wordt, is in een zwak veld precies even groot als in een sterk. Men noemt dit aantal het „gewicht” van den toestand. In een zwak veld wordt een niveau met het quantumgetal  $l$  totaal gesplitst in

$$2(l + \frac{1}{2}) + 1 + 2(l - \frac{1}{2}) + 1 = 4l + 2$$

niveaus. Een toestand met het quantumgetal  $l$  bestaat immers uit twee niveaus, een met  $j = l + \frac{1}{2}$  en een met  $j = l - \frac{1}{2}$ , die elk  $2j + 1$  instellingen in een uitwendig magneetveld kunnen hebben. In een sterk veld heeft  $l$  alleen  $2l + 1$  verschillende standen en bij

elk van dezen heeft  $s$  nog  $2s + 1$  mogelijke instellingen, zoodat men in totaal eveneens vindt

$$(2l + 1)(2s + 1) = 4l + 2$$

verschillende toestanden.

In een zwak veld is elk dezer toestanden gekarakteriseerd door de quantumgetallen  $j$  en  $m$ , de overige hebben voor al deze termen gelijke waarden. In een sterk veld echter, wordt elk dezer magnetische toestanden bepaald door de quantumgetallen  $m_s$  en  $m_l$ . Men kan nu vragen, welke van de toestanden met  $j$  en  $m$  overgaat in een bepaalden toestand met gegeven  $m_s$  en  $m_l$ . En ook omgekeerd, als van een toestand  $j$  en  $m$  in een zwak veld gegeven zijn, wat zijn dan  $m_s$  en  $m_l$  voor dienzelfden toestand in een sterk veld?

Als eerste regel geldt, dat bij dezen overgang de totale projectie van het mechanisch moment van het atoom niet verandert. In een zwak veld is deze projectie  $m$ , in een sterk veld  $m_s + m_l$ . Nu zijn er echter toestanden, welke dezelfde waarde van  $m$  hebben, b.v. één afkomstig van het niveau met  $j = l + \frac{1}{2}$  en één van het niveau met  $j = l - \frac{1}{2}$ . Voor deze toestanden met gelijke  $m$  geldt, dat de overgang zoo gebeurt, dat deze niveaus elkaar bij groeiende veldsterkte niet snijden. Ze kunnen hierbij wel niveaus met een andere waarde van  $m$  snijden. Volgens deze regels zijn ook de verbindingslijnen in fig. 9 getrokken. De afleiding van deze regels kan alleen met behulp van de Nieuwe Quantummechanica streng gebeuren; wij kunnen deze daarom hier niet geven.

§ 27. Bij de beschrijving van de eigenschappen der atomen met twee of meer electronen moeten wij bijna uitsluitend gebruik maken van het schematische vectormodel, waarin, zooals vroeger besproken werd, het baanmoment van het electron slechts door den vector  $l$  en het eigenrotatiemoment door den vector  $s$  aangeduid wordt. Het zou onnoodig gecompliceerd worden, wanneer men zich bij de volgende problemen de volledige baanbeweging zou willen voorstellen. Wij zullen echter tevens zien, dat zich nog andere moeilijkheden voordoen, welke weer het gevolg zijn van het feit, dat zoowel het door ons gebruikte vectormodel, als de baanvoorstelling volgens de Nieuwe Quantummechanica, slechts een benadering zijn.

§ 28. Ieder electron draagt twee quantumvectoren, den vector  $s$  en den vector  $l$ . Bij twee electronen heeft men dus reeds met vier



zulke vectoren en de noodige precessies te doen. Wij beginnen daarom met het eenvoudigste geval, waarbij voor beide electronen  $l = 0$  is. Beide electronen zijn dus in een  $s$ -toestand. Om later (§ 46) te bespreken redenen, zullen wij veronderstellen, dat het hoofdquantum getal  $n$  der baanbeweging voor de beide electronen verschillend is.

Het totale moment van het atoom, dat weer  $j$  wordt genoemd, ontstaat nu alleen uit de rotatiemomenten der beide electronen; het kan dus slechts in dit geval de waarden  $j = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  of  $j = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$  hebben. Het atoom kan dus twee verschillende toestanden aannemen; in den eenen zijn de beide  $s$ -vectoren parallel, in den anderen tegengesteld gericht <sup>1)</sup>. Nu leert de ervaring, dat deze beide toestanden in het algemeen zeer veel in energie verschillen. Dit is uit ons model niet te begrijpen, beide toestanden verschillen slechts in den stand van de electronenassen. De wisselwerkingsenergie tusschen de electronenrotatie en de eigen baanbeweging gaf in het geval van een enkel electron de grootte van de doubletsplitsing. De wisselwerkingsenergie tusschen de electronenrotatie van het eene en de baanbeweging en de rotatie van het andere electron zou men zeker kleiner verwachten, want een analoge berekening, als vroeger voor den doubletafstand werd gegeven, toont, dat deze laatste wisselwerking bij benadering met een lagere macht van de effectieve kernlading evenredig is. Het energieverval tusschen de beide mogelijke toestanden,  $j = 1$  en  $j = 0$ , verwacht men dus van dezelfde grootte-orde, als de doublets in de Alkalispectra.

Door HEISENBERG <sup>2)</sup> werd aangetoond, dat in het geval van twee valentie-electronen, resonantiewerkingen optreden tusschen de baanbewegingen der beide electronen. De invloed, die deze resonantie op den bouw van het spectrum heeft is slechts met behulp der Nieuwe Quantummechanica te verklaren. Wil men met de hier gebruikte modelvoorstelling verder werken, dat moet men aannemen, dat door een uit het model niet te begrijpen oorzaak, een groote wisselwerkingsenergie tusschen de beide electronenrotaties bestaat; met deze veronderstelling kan men dan verder een voldoende be-

1) We wijzen er nog eens op, dat men hier en in het volgende de uitdrukkingen „parallel” en „tegengesteld gericht” niet letterlijk mag opvatten. Vergelijk de opmerking en de figuren in § 15.

2) W. HEISENBERG ZS. f. Phys. 38, 411; 39, 499, 1926; 41, 239, 1927.

schrijving van den bouw der spectra geven. In werkelijkheid is echter deze groote wisselwerkingsenergie, de energie van de door HEISENBERG behandelde resonantievervalslijnen.

Deze schijnbare wisselwerkingsenergie tusschen de beide electronenrotaties is klein, wanneer de hoek tusschen de  $s$  der beide electronen klein is. In ons voorbeeld heeft dus de toestand met  $j = 1$ , waar beide  $s$  parallel staan, een kleinere energie, dan die met  $j = 0$ ; de toestand met  $j = 1$  is stabiel, dus ligt lager in het niveau-schema.

§ 29. Het volgende voorbeeld is een  $s$ -electron en een willekeurig ander electron, waarvoor nu  $l$  niet gelijk 0 is. Voor de vectoren van het eene electron schrijven wij  $s_1$  en  $l_1$  (hier gelijk 0), voor het andere  $s_2$  en  $l_2$ . Wij nemen nu aan, zooals boven gezegd werd, dat de wisselwerkingsenergie tusschen  $s_1$  en  $s_2$  veel grooter is, dan die tusschen  $s_2$  en  $l_2$ . Op het tweede electron heeft dit een analoge invloed als een sterk uitwendig magnetisch veld, zooals bij het vroeger besproken Paschen-Backeffect. De vector  $s_2$  zal in eerste benadering doen, alsof  $l_2$  in het geheel niet bestaat, hij ondervindt alleen den invloed van  $s_1$ . Dus zullen  $s_1$  en  $s_2$ , evenals in het vorige voorbeeld (waar  $l_2$  gelijk 0 was) samen een resultante vormen, die de waarde 1 of 0 kan hebben en die we  $s$  (zonder index) zullen noemen. Het totale moment  $j$  van de beide electronen wordt gevormd door de resultante  $s$  met het moment  $l_2$  van het tweede electron. Voor het geval, dat de resultante  $s$  gelijk 1 is, kan de totale resultante  $j$  de waarden hebben:

$$j = l_2 - 1, l_2 \text{ of } l_2 + 1.$$

Deze drie toestanden verschillen in de oriëntatie van  $l_2$  ten opzichte van  $s_2$  en  $s_1$ , en hiervoor laat zich het energieverval weer op dezelfde wijze berekenen als bij de alkalidoublets. Wij zullen verderop (§ 45) zien, dat het triplet van dezelfde orde van grootte wordt als die doublets.

Als de resultante  $s$  gelijk 0 is, dan kan de totale resultante  $j$  slechts één waarde hebben, n.l.

$$j = l_2.$$

Dit geeft dus een enkelvoudigen toestand. Het energieverval tusschen dezen enkelvoudigen toestand en den vorigen drievoudigen is echter groot, want deze verschillen in oriëntatie van  $s_1$  en  $s_2$  ten



opzichte van elkaar en dit geeft, zooals wij moeten veronderstellen, een groot energieverschil. Verder kunnen wij nog zeggen, dat het triplet lager ligt of kleinere energie heeft dan het singulet, want in het geval van het triplet is de hoek tusschen  $s_1$  en  $s_2$  het kleinst.

§ 30. Beschouwen wij nu het algemeene geval, dat zoowel  $l_1$  als  $l_2$  ongelijk 0 is. Behalve de groote wisselwerkingsenergie, die  $s_1$  met  $s_2$  koppelt, is er nu ook een sterke koppeling tusschen  $l_1$  en  $l_2$ . Dat er een groote wisselwerkingsenergie tusschen de baanmomenten is, kan men met onze modelvoorstelling wel begrijpen, de banen loopen immers gedeeltelijk door elkaar en storen elkaar dus sterk. Voor de vectorsamenstelling beteekent dit dus, dat  $l_1$  en  $l_2$  een resultante zullen vormen, die  $l$  (zonder index) wordt genoemd. Evenals boven vormen ook  $s_1$  en  $s_2$  een resultante  $s$ , terwijl dan het totale moment  $j$  der beide electronen uit die resultanten  $s$  en  $l$  is samengesteld.

De resultante  $s$  kan natuurlijk weer alleen de beide waarden 1 en 0 aannemen. De resultante  $l$  doorloopt de waarden:

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2.$$

Voor het geval  $s = 1$  is, krijgt men weer triplets. De totaalresultante  $j$  kan dan weer in het algemeen drie waarden hebben, n.l.

$$j = l - 1, l \text{ en } l + 1.$$

Alleen wanneer toevallig  $l = 0$  heeft men slechts één resultante,  $j = s = 1$ . Toch spreekt men ook in dit geval van een triplettoestand of tripletterm, omdat de waarde van  $s$  gelijk 1 is, ook wanneer de toestand in werkelijkheid niet drievoudig is.

Als de resultante  $s = 0$  is, zijn alle toestanden enkelvoudig en spreekt men van singulets.

Verder gebruikt men de symbolen  $S, P, D, F$ , enz. voor de termen, waarvoor de resultante  $l$  de waarden, 0, resp. 1, 2, 3, 4, enz. heeft. Men lette er dus vooral op, dat deze symbolen ons niets zeggen over de werkelijke toestanden, waarin zich de electronen zelf bevinden. Bevindt zich b.v. het eene electron in een  $p$ -baan ( $l_1 = 1$ ) en het ander in een  $d$ -baan ( $l_2 = 2$ ) dan kan o.a.  $l = 3$  zijn en duidt men den toestand met  $F$  aan, en wel  ${}^3F$  als  $s = 1$  (triplet  $F$ ) en  ${}^1F$  als  $s = 0$  (singulet  $F$ ). Rechts onderaan schrijft men zoo noodig nog een index, welke de waarde van  $j$  aangeeft. De combinatie van een  $p$ - en een  $d$ -electron geeft dus de volgende toestanden:

| $pd$ | $s = 0$ singulets |           |           | $s = 1$ triplets |           |           |           |           |           |
|------|-------------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|      | $l \backslash j$  | 1         | 2         | 3                | 0         | 1         | 2         | 3         | 4         |
| 1    |                   | ${}^1P_1$ |           |                  | ${}^3P_0$ | ${}^3P_1$ | ${}^3P_2$ |           |           |
| 2    |                   |           | ${}^1D_2$ |                  |           | ${}^3D_1$ | ${}^3D_2$ | ${}^3D_3$ |           |
| 3    |                   |           |           | ${}^1F_3$        |           |           | ${}^3F_2$ | ${}^3F_3$ | ${}^3F_4$ |

Wil men speciaal aangeven, dat deze toestanden ontstaan zijn uit twee electronen, een in een  $p$ - en het andere in een  $d$ -baan, dan schrijft men nog  $pd$  voor de bovengegeven symbolen, b.v.  $pd^1D$ ,  $pd^3F$ , enz.

§ 31. Voor de resultante  $l$  geldt een andere beperkingsregel, dan in het geval van een enkel electron. De baanbewegingen der electronen hebben nu wèl een projectie op de richting langs  $l$  zoodat nu  $l$  bij een overgang, o.a. ook onveranderd mag blijven. Voor de  $l_i$  der afzonderlijke electronen geldt echter nog steeds de oude beperkingsregel, dat  $l_i$  alleen  $+1$  of  $-1$  mag springen. Het kan voorkomen, dat bij een overgang twee electronen tegelijk springen. Voor dat geval heeft HEISENBERG <sup>1)</sup> aangetoond, dat van het eene electron  $l_i$  0 of  $\pm 2$ , en van het andere  $l_i + 1$  of  $-1$  mag springen.

De wisselwerking tusschen  $l$  en  $s$  uit zich in de grootte van de triplets. Is deze klein ten opzichte van de andere wisselwerkingen, dan beteekent dit dus, dat de koppeling van  $l$  met  $s$  slechts naar verhouding weinig invloed uitoefent op de baanbeweging van de electronen. Hieruit volgt, dat men in eerste benadering moet verwachten, dat bij een overgang  $s$  niet springt. Alleen bij die gevallen waar de grootte van het triplet niet veel kleiner is dan b.v. den afstand tusschen triplet- en singuletoestand, kan men overgangen krijgen, waarbij ook  $s$  springt.

§ 32. In het voorafgaande werd ervan gebruik gemaakt, dat de schijnbare wisselwerking tusschen de beide electronenrotaties,  $s_1$  en  $s_2$ , veel grooter was dan de wisselwerking tusschen het eigen-

1) W. HEISENBERG ZS. f. Phys. 32, 841, 1925.



magnetisme en baanbeweging van elk electron, d.i. tusschen  $s_1$  en  $l_1$  en tusschen  $s_2$  en  $l_2$ . De Nieuwe Quantummechanica leert weliswaar, dat de wisselwerkingsenergie tusschen  $s_1$  en  $s_2$  veel grooter is, dan men volgens ons benaderd model zou kunnen verwachten, maar daarom hoeft deze nog niet altijd grooter te zijn, dan de wisselwerkingsenergie tusschen  $s_1$  en  $l_1$  of  $s_2$  en  $l_2$ . Inderdaad zijn er gevallen, waar de bovengegeven behandeling haar geldigheid verliest. Wij zullen dit weer met een eenvoudig voorbeeld trachten duidelijk te maken.

Wij denken ons het eene electron in een  $p$ -, het andere in een  $s$ -baan, en wel kiezen wij een sterk gebonden  $p$ -baan, dus klein hoofdquantumgetal  $n$ , en een  $s$ -baan, welke een groot hoofdquantumgetal  $n$  heeft, dus slechts zwak gebonden is en voor een zeer groot gedeelte ver buiten de overige electronenbanen verloopt. In een dergelijk geval is het mogelijk, maar niet noodzakelijk, dat de wisselwerking tusschen de beide electronen kleiner is dan de wisselwerking tusschen het eerste electron en zijn baan.

De wisselwerking tusschen het eerste electron en zijn baan kan men aflezen uit de grootte van het doublet, dat men heeft, wanneer het eerste electron er alleen is. De wisselwerking tusschen  $s_1$  en  $s_2$  uit zich, in den afstand tusschen triplets en singulets als beide electronen aanwezig zijn (§ 28). Deze afstand nu neemt zeer sterk af, als men het hoofdquantumgetal  $n$  van een der beide electronen laat aangroeien, m.a.w. het electron meer naar buiten brengt. Zoo kan het dus gebeuren, dat de afstand tusschen den triplet- en singuletafstand kleiner zou zijn dan het doublet van het eerste electron alleen; in dat geval ontstaat er een andere koppeling tusschen de quantumvectoren.

Had men het binnenste electron in een  $s$ - en het buitenste in een  $p$ -baan, dan zal dit niet voorkomen, want met aangroeiend hoofdquantumgetal van het  $p$ -electron neemt zoowel de wisselwerking tusschen  $s_2$  en  $l_2$  af, alsook die tusschen  $s_2$  en  $s_1$ , en beide in eerste benadering met  $1/n^3$ . Dit geval komt b.v. voor bij de aardalkaliën, waar van de twee buitenste electronen in een aangeslagen toestand het binnenste meestal in zijn normale  $s$ -baan blijft. Hier vertoont het spectrum dus uitsluitend singulet en triplettoestanden. Bij de atomen van de vierde groep van het Periodiek Systeem, *C, Si, Ge, Sn* en *Pb*, is in een aangeslagen toestand het binnenste electron

meestal in een  $p$ -baan, hier kan men dus, behalve gewone singulet- en triplettoestanden, ook andere verwachten, waarvan wij den bouw nu nader zullen bespreken.

Wanneer de wisselwerkingsenergie tusschen het tweede electron en het eerste kleiner is dan tusschen het eerste en zijn baan, dan zal de toevoeging van het tweede electron op het eerste een invloed uitoefenen, die analoog is aan den invloed van een zwak uitwendig magnetisch veld. In het voorgaande geval hebben wij gezien, dat het daar analoog was aan een sterk uitwendig magnetisch veld, zooals bij het Paschen-Back-effect. De koppeling tusschen  $s_1$  en  $l_1$  van het eerste electron zal dus nu niet doorbroken worden, deze zullen samen de resultante  $j_1$  vormen, alsof het tweede electron niet aanwezig was. Nemen wij voor den eenvoud, dat het tweede electron in een  $s$ -baan is ( $l_2 = 0$ ), dan stelt het totale moment  $j$  van het atoom zich dus samen uit  $j_1$  van het eerste electron en  $s_2$  van het tweede. Symbolisch schrijft men deze koppeling aldus <sup>1)</sup>

$$\{(s_1 l_1) s_2\} = (j_1 s_2) = j$$

In deze symbolen wordt steeds door haken aangegeven welke vectoren met elkaar een resultante vormen. De andere koppeling moet men schrijven:

$$\{(s_1 s_2) l_1\} = (s l_1) = j$$

De vectoren, welke samen een resultante vormen, voeren steeds een precessie om deze resultante uit. De koppelingsschemata geven tevens aan, dat de vectoren in de binnenste haken de snelste precessie om elkaar hebben, daar anders hun koppeling door den invloed der volgende precessie doorbroken zou worden. Ook hier geldt weer, zooals in § 9 algemeen werd uiteengezet, dat de precessiesnelheden ten nauwste samenhangen met de wisselwerkingsenergieën.

Ook bij de koppeling

$$\{(s_1 l_1) s_2\} = (j_1 s_2) = j$$

kan men het een en ander over de onderlinge ligging der energieniveaux zeggen. Indien het tweede electron niet aanwezig was, zou men alleen het doubletniveau van het eerste electron hebben, met  $j_1 = l_1 + s_1$  boven liggend, en onder het niveau met  $j_1 = l_1 - s_1$ . Daar  $s_2 = \frac{1}{2}$  is, kan het tweede electron twee standen hebben ten opzichte van het totaalmoment van het eerste, zoodat het totale moment van beide electronen de waarden  $j = j_1 + \frac{1}{2}$  en  $j = j_1 - \frac{1}{2}$

1) S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK. ZS. f. Phys. 35, 618, 1925.



aannemen kan. Elk der beide doublet-toestanden van het eerste electron splitst zich dus door de toevoeging van het tweede in twee toestanden. Daar wij den invloed van het tweede electron op het eerste kleiner verondersteld hebben, dan die van het eerste op zijn eigen baan, zoo zal die splitsing ook kleiner moeten zijn, dan de doubletgrootte. Wij krijgen dus in totaal weer vier verschillende toestanden, welke echter nu niet een triplet en een singulet vormen, maar twee doublets. We vestigen er echter de aandacht op, dat men zulke toestanden niet met den naam doublets aanduidt; dezen naam gebruikt men alleen voor de gevallen waarin de resultante  $s = \frac{1}{2}$ .

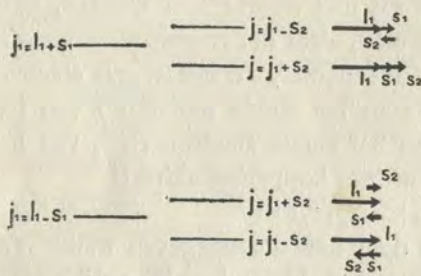


Fig. 10. Niveauschema van een  $s$ -electron en een willekeurig electron, gekoppeld volgens schema B.

Van elk dezer dubbele niveaus kunnen wij weer precies aangeven, welke toestand de meeste energie heeft. De wisselwerking tusschen het tweede en het eerste electron zal in hoofdzaak bestaan uit de bovenbehandelde schijnbare wisselwerking, tusschen de beide eigenrotaties  $s_1$  en  $s_2$ . Hiervan was volgens de ervaring de energie het kleinst, wanneer de hoek tusschen  $s_1$  en  $s_2$  klein was. Men ziet nu gemakkelijk in, dat als  $j_1 = l_1 + \frac{1}{2}$ , dat dan voor het geval  $j = j_1 + s_2$   $s_1$  parallel met  $s_2$  is, terwijl dan bij  $j = j_1 - s_2$  ze juist tegengesteld zijn. Dus ligt dan het eerste niveau onder. Bij het andere doublet-niveau, waarvoor  $j = l_1 - \frac{1}{2}$ , gaat het juist andersom. De figuur geeft het resultaat aan.

§ 33. Dit alles was nog een eenvoudig geval, n.l.  $l_2 = 0$ , het tweede electron was in een  $s$ -baan aangenomen. Zoodra men het algemeene geval wil beschouwen, doen zich allerlei mogelijkheden voor. De vroeger besproken koppeling schrijft men voor het algemeene geval symbolisch:

A  $\{(s_1 s_2) (l_1 l_2)\} = (s l) = j$

Dit koppelingsschema A noemt men naar de ontdekkers ervan algemeen het schema van RUSSELL en SAUNDERS <sup>1)</sup>.

1) H. N. RUSSELL and F. A. SAUNDERS. Astroph. Journ. 61, 38, 1925.

Wordt nu de koppeling tusschen eigenrotatie en baanbeweging van het eerste electron door de toevoeging van het tweede niet doorbroken, dan kunnen de volgende koppelingsschemata voorkomen:

B  $\{(s_1 l_1) (s_2 l_2)\} = (j_1 j_2) = j$   
 C  $[\{(s_1 l_1) s_2\} l_2] = \{(j_1 s_2) l_2\} = j$   
 D  $[\{s_1 (l_1 l_2)\} s_2] = \{(j_1 l_2) s_2\} = j$

Schema B beteekent, dat ook van het tweede electron de koppeling tusschen eigenrotatie en baan nog bestaat. In schema C is deze doorbroken en is er een sterke koppeling van  $s_2$  met het eerste electron,  $s_2$  vormt met  $j_1$  een resultante en deze vormt met  $l_2$  het totale moment  $j$ . Iets dergelijks heeft men bij schema D. Of werkelijk al deze schemata voorkomen is nog niet vast gesteld; er zijn enkele feiten, die er op wijzen kunnen, dat alleen de schemata A en B bestaan, maar zeker is dit nog geenszins. Men ziet, dat voor het geval  $l = 0$  de schemata B, C en D samenvallen en het bovenbesproken geval

$$\{(s_1 l_1) s_2\} = (j_1 s_2) = j$$

opleveren.

Wij moeten er speciaal den nadruk opleggen, dat deze schemata slechts ideaalgevallen zijn. Evenzoo als men bij het Zeeman-effect de theorie voor de zwakke en die voor sterke velden als grensgevallen moet beschouwen en in werkelijkheid alle tusschenstadia voorkomen, zoo moet men ook verwachten, dat er toestanden zijn, waarbij geen van de hier gegeven schemata streng geldig is, maar die een soort tusschentoestand vormen.

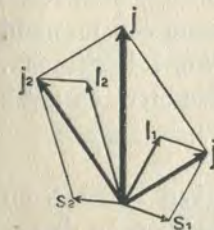


Fig. 12. Vectorkoppeling volgens schema B.

Hoe in het algemeene geval de ligging van de energieniveaus zal zijn, is niet meer in alle details na te gaan. Voor de schemata B, C en D moet men verwachten, dat de niveaus in twee groepen uiteenvallen, wier afstand met den doublet-afstand van het eerste electron overeenkomt. Bij deze schemata werd immers verondersteld, dat de doublet-afstand, welke een maat voor de koppeling  $(s_1 l_1)$  is, grooter zou zijn, dan de wisselwerkingsenergie tusschen het eerste en tweede electron, die zich in de verdere splitsing van elk der doubletniveaus uit.

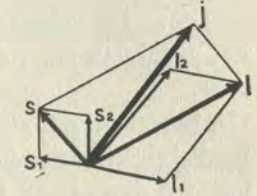


Fig. 11. Vectorkoppeling volgens RUSSELL en SAUNDERS.



In het geval van het schema A echter, hebben wij boven gezien, dat de termen in een aantal singulets en triplets uiteenvallen.

§ 34. De schemata laten zich nu natuurlijk ook uitbreiden op het geval van meer dan twee electronen. Het schema A wordt dan:

$$A \quad |(s_1 s_2 s_3 \dots) (l_1 l_2 l_3 \dots)| = (s l) = j$$

Dit beteekent dat alle  $s_i$  met elkaar een resultante  $s$  vormen en onafhankelijk hiervan alle  $l_i$  een resultante  $l$ . De beide vectoren  $s$  en  $l$  vormen dan samen het totale moment  $j$ .

In schema B is van ieder electron de eigenrotatie nog met de baanbeweging gekoppeld en wordt door de wisselwerking met de andere electronen niet doorbroken:

$$B \quad |(s_1 l_1) (s_2 l_2) (s_3 l_3) \dots| = (j_1 j_2 j_3 \dots) = j$$

Elk electron heeft dus nog een eigen totaalresultante  $j_i$  en alle  $j_i$  samen vormen dan de totaalresultante  $j$ .

Behalve deze eenvoudige schemata kan men zich tusschen al deze vectoren nog een groot aantal andere koppelmogelijkheden denken, die met de schemata C en D voor het geval van twee electronen analoog zijn.

Is voor ieder der electronen de waarde van  $l_i$  gegeven, ( $s_i$  is voor ieder electron altijd  $\frac{1}{2}$ ) dan levert elk der bovengegeven schemata precies hetzelfde aantal verschillende energietoestanden. Ook zijn de waarden van  $j$  voor deze toestanden steeds dezelfde, onverschillig volgens welk schemata men deze bepaalt. Het is voor een niet te gecompliceerd geval gemakkelijk na te gaan; een algemeen bewijs te leveren is echter niet zoo eenvoudig. Door HUND <sup>1)</sup> is speciaal onderzocht in welken toestand van een der schemata een toestand uit een ander schema bij verandering der koppeling zal overgaan. Dit probleem is analoog aan den overgang tusschen sterk en zwak veld bij het Zeeman-effect (§ 26).

§ 35. Van deze schemata komt het schema van RUSSELL en SAUNDERS, schema A, het allermeele in de spectra voor. In de gevallen, waar dit schema niet optreedt, heeft men gewoonlijk een tusschentoestand tusschen schema A en een van de andere schemata. Er zijn betrekkelijk slechts weinig gevallen, waar een der andere schemata streng geldt.

1) F. HUND. ZS. f. Phys. 34, 296, 1925.

In het geval van een enkele electron was  $s = \frac{1}{2}$ , bij twee electronen 1 of 0. Men ziet nu dat bij meer electronen  $s$  vele waarden kan aannemen. Voor drie electronen b.v. kan  $s = \frac{1}{2}$  en  $1\frac{1}{2}$  zijn, bij vier electronen 0, 1, en 2. Is  $s = 2$ , dan spreekt men van quintettoestanden, want wanneer  $l$  dan groot genoeg is, ( $l \geq 2$ ), kan de totaalresultante  $j$  bij gegeven  $s$  en  $l$  vijf verschillende waarden aannemen:

$$|l - s| \leq j \leq l + s$$

en heeft men dus een vijfvoudigen toestand. Is echter  $l$  kleiner dan  $s$ , dan verkrijgt men door de samenstelling der beide vectoren minder dan vijf toestanden, die men echter toch nog quintettermen noemt. De namen singulet, doublet, triplet, quartet, enz. geven dus niet altijd de werkelijke veelvoudigheid van een toestand aan, maar bepalen de waarde van de resultante  $s$ :

|                |      |          |
|----------------|------|----------|
| $s = 0$        | heet | singulet |
| $\frac{1}{2}$  | „    | doublet  |
| 1              | „    | triplet  |
| $1\frac{1}{2}$ | „    | quartet  |
| 2              | „    | quintet  |
| $2\frac{1}{2}$ | „    | sextet,  |
|                |      | enz.     |

Algemeen spreekt men van multiplettoestanden. Het lijnen complex, dat ontstaat bij den overgang van één multiplettoestand naar een anderen heet „Multiplet.”

Verder ziet men, dat bij een even aantal electronen de resultante  $s$  altijd geheel is, bij een oneven aantal „halfgeheel”.

Bij het bepalen van de mogelijke multipliciteiten in een of ander spectrum, behoeft men alleen rekening te houden met de electronen, welke geen volledige afgesloten groep vormen, meestal alleen de buitenste electronen. De gronden hiervoor zullen in § 52 worden uiteengezet, waarin we noemens hier op terug zullen komen.

§ 36. In aansluiting aan § 17 zullen wij nu het probleem der intensiteiten in het geval van schema A nader beschouwen.

Wij denken ons de baanbeweging der electronen geprojecteerd langs de resultante  $l$  en op een vlak loodrecht hierop. Deze projecties denken wij in Fourierreeksen ontwikkeld. Wij willen echter weten, wat de Fourierontwikkeling is langs en loodrecht op de totaalresultante  $j$ , waaromheen  $l$  een eenparige precessie maakt.



Nemen wij nu eerst één der vele Fouriertermen, b.v. een langs  $l$  en gaan wij na, wat deze wordt langs en loodrecht op  $j$ . Langs  $j$  geprojecteerd zal deze harmonische trilling haar frequentie niet veranderen, wel haar amplitude. De amplitude wordt n.l.  $\cos(lj)$  maal de oorspronkelijke.

De projectie van dezen Fourierterm op het vlak loodrecht op  $j$  geeft een Lissajou-figuur, als gevolg van de oorspronkelijke trilling en de eenparige precessie om  $j$ . Deze Lissajou-figuur kan men opgebouwd denken uit twee eenparige circulaire bewegingen, de eene met als frequentie de oorspronkelijk plus, de andere met de oorspronkelijke min de precessiefrequentie. Deze zijn tegengesteld circulair en hebben dezelfde amplitude, n.l.  $\frac{1}{2} \sqrt{2} \sin(lj)$  maal de oorspronkelijke amplitude langs  $l$ .<sup>1)</sup>

Gaan wij nu na, wat dit voor de quantsprongen beteekent. Wij gingen uit van een Fourierterm langs  $l$ , welke dus verbonden is met een overgang, waarbij  $l$  niet verandert. De projectie langs  $j$  vertelt ons iets van een overgang, waarbij ook  $j$  constant blijft. In dit geval vonden wij een lineair langs  $j$  gepolariseerde trilling met een intensiteit welke evenredig is met de  $\cos^2(lj)$ . De projectie loodrecht op  $j$  gaf twee tegengesteld circulair gepolariseerde trillingen, beide met de intensiteit  $\frac{1}{2} \sin^2(lj)$ . De eene had als frequentie de oorspronkelijke plus één maal de precessiefrequentie en hangt dus samen met een overgang, waarbij  $j$  met 1 toeneemt. De andere hangt samen met een overgang, waarbij  $j$  met 1 afneemt.

De behandeling der Fouriercomponenten loodrecht op  $l$  is ingewikkelder. Elk der Fouriertermen langs een der assen loodrecht op  $l$ , denkt men zich eerst ontbonden in twee tegengestelde circulaire bewegingen om  $l$  met gelijke frequentie en amplitude. De eene hangt samen met een overgang, waarbij  $l$  met 1 toeneemt, de andere met een overgang, waarbij  $l$  met 1 afneemt. Onderzoekt men nu van elk dezer cirkelbewegingen de projecties langs en loodrecht op  $j$ , dan vindt men:

Langs  $j$  een trilling met onveranderde frequentie en met de amplitude  $\sin(lj)$  maal de oorspronkelijke.

Loodrecht op  $j$  een samengestelde beweging, die zich weer in twee circulaire bewegingen ontbinden laat, de eene met de amplitude

1) Vergelijk echter § 23 betreffende de polarisatie!

$\frac{1}{2} \sqrt{2} (\cos(lj) + 1)$ , de andere met  $\frac{1}{2} \sqrt{2} (\cos(lj) - 1)$ . In het geval dat wij die cirkelbeweging om  $l$  genomen hadden, welke met een toename van  $l$  is verbonden, behoort de eerste dezer amplituden bij de toename van  $j$ , de andere bij de afname. De eerste cirkelbeweging heeft als frequentie weer de som, de andere het verschil van oorspronkelijke en precessiefrequentie.

De moeilijkheid is nu weer, wat men voor deze cosinussen en sinussen moet invullen. Deze zullen voor begin- en eindtoestand in het algemeen verschillend zijn en verder moet men weer aan de correcties van de Nieuwe Quantummechanica denken. Deze laatste geeft het exacte antwoord<sup>1)</sup>. Hier volgen de formules:

$$\text{Overgang } l \rightarrow l, j \rightarrow j + 1 : I \sim \frac{1}{2} \sin^2(lj),$$

$$I = A \frac{(l+j+s+2)(l+j-s+1)(l-j+s)(l-j-s-1)}{(j+\frac{1}{2})(j+1)},$$

$$j \rightarrow j : I \sim \cos^2(lj),$$

$$I = 2A \frac{\{l(l+1)+j(j+1)-s(s+1)\}^2}{j(j+1)},$$

$$j \rightarrow j - 1 : I \sim \frac{1}{2} \sin^2(lj),$$

$$I = A \frac{(l+j+s+1)(l+j-s)(l-j+s+1)(l-j-s)}{j(j+\frac{1}{2})}.$$

$$\text{Overgang } l \rightarrow l+1, j \rightarrow j+1 : I \sim \frac{1}{2} (\cos(lj) + 1)^2,$$

$$I = B \frac{(l+j+s+3)(l+j+s+2)(l+j-s+2)(l+j-s+1)}{(j+\frac{1}{2})(j+1)},$$

$$j \rightarrow j : I \sim \sin^2(lj)$$

$$I = 2B \frac{(l+j+s+2)(l+j-s+1)(l-j+s+1)(l-j-s)}{j(j+1)},$$

$$j \rightarrow j - 1 : I \sim \frac{1}{2} (\cos(lj) - 1)^2$$

$$I = B \frac{(l-j+s+2)(l-j+s+1)(l-j-s+1)(l-j-s)}{j(j+\frac{1}{2})}.$$

De intensiteiten zijn hier uitgedrukt in de quantumgetallen van den begintoestand. Laat men de getallen binnen de haakjes weg, dan krijgt men die formules, die ontstaan als men de cosinussen en sinussen gewoon invult en die dus voor groote quantumgetallen gelden.

1) P. A. M. DIRAC. Proc. Roy. Soc. London 111, 281, 1926.



Men heeft deze formules echter ook reeds met eenige kunstgrepen kunnen afleiden, voordat men over de Nieuwe Mechanica beschikte <sup>1)</sup>. Men ging dan uit van het feit, dat volgens het Correspondentie Principe de intensiteitsformules van de bovengegeven vorm moesten zijn, en maakte verder gebruik van de belangrijke door BURGER, DORGELO en ORNSTEIN <sup>2)</sup> gevonden intensiteitsregels. Deze kan men als volgt formuleeren:

Bij een overgang van een multiplettoestand naar een anderen, neme men de som der intensiteiten van alle lijnen, welke naar een van de niveaux van den eindtoestand gaan. Voor de verschillende niveaux van den eindtoestand verhouden deze sommen zich als de gewichten dezer niveaux, d.i., als het aantal toestanden, waarin het zich in een uitwendig veld splitst, dus  $2j + 1$  (§ 26). Hetzelfde geldt ook, als men de som neemt der lijnen welke van een der niveaux van den begintoestand komen.

§ 37. Op analoge wijze kan men ook de intensiteiten in het geval van het Zeemaneffect bepalen. De richting van het magneetveld neemt dan de rol van  $j$  over en wat boven  $l$  was, wordt nu  $j$ . De hoek tusschen  $j$  en  $l$  wordt dus bij het Zeemaneffect de hoek tusschen de veldrichting en  $j$ . De formules worden nu eenvoudig:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Overgang } j \rightarrow j, m \rightarrow m \pm 1 : I \sim \frac{1}{2} \sin^2(jm), \text{ polarisatie } \perp H, \\ I = A (j \pm m + 1) (j \pm m), \\ \quad m \rightarrow m : I \sim \cos^2(jm), \text{ polarisatie } // H, \\ I = 2Am^2. \\ \text{Overgang } j \rightarrow j+1, m \rightarrow m \pm 1 : I \sim \frac{1}{2} (\cos(jm) \pm 1)^2, \\ \quad \text{polarisatie } \perp H, \\ I = B (j \pm m + 1) (j \pm m + 2), \\ \quad m \rightarrow m : I \sim \sin^2(jm), \text{ polarisatie } // H, \\ I = 2B (j + m + 1) (j - m + 1). \end{array} \right\} 24$$

Deze formules gelden voor alle koppelingsschemata.

Bij het Zeemaneffect luiden de regels van BURGER en ORNSTEIN <sup>3)</sup>:

1) Voornamelijk R. DE L. KRONIG. ZS. f. Phys. 33, 261, 1925.  
2) ZS. f. Phys. 23, 258; 24, 41, 1924.  
3) L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER. ZS. f. Phys. 28, 135 en 29, 241, 1924.

De som der intensiteiten van de overgangen, welke van een der niveaux uitgaan, waarin de begintoestand door het veld is gesplitst, is voor al deze niveaux hetzelfde. Dit geldt evenzoo voor de niveaux, waarin de eindtoestand gesplitst is.

Men lette er op, dat men van de circulair om de veldrichting gepolariseerde lijnen slechts de halve intensiteit krijgt, wanneer men loodrecht op de veldrichting waarneemt, terwijl men van de lineaire componenten alles ziet. Bij waarnemen in de richting van het veld, ziet men de rest der uitgestraalde intensiteit der circulaire componenten en ziet niets van de lineaire.

Verder geldt nog de regel, dat zoowel bij waarneming loodrecht op, als in de richting van het magneetveld, het beeld bij samenvallen der lijnen ongepolariseerd moet zijn.

In het geval van het Paschen-Back-effect verwacht men, dat dezelfde formules gelden, alleen moet men dan  $j$  vervangen door  $l$ . Het Paschen-Back-effect beteekent immers, dat de beweging gebeurt, alsof  $s$  niet bestond (§§ 25, 44). Er bestaan natuurlijk betrekkingen tusschen de intensiteiten in een zwak en in een sterk veld, evenals er betrekkingen zullen bestaan tusschen de intensiteiten voor de verschillende koppelingen, wij zullen er echter hier niet nader op ingaan.

§ 38. Bij de behandeling der verschillende koppelingsschemata bleek duidelijk het groote nut van de invoering van het schematische vectormodel. Het zou nagenoeg onmogelijk zijn geweest, deze uiteenzettingen te geven met behulp van de baanvoorstelling. Bij al deze vectorschemata was er een totaal impulsmoment  $j$ , dat samengesteld was uit twee of meer vectoren, die er een precessie omheen uitvoerden. Elk van deze vectoren was in het algemeen weer een resultante van andere vectoren, welke om deze eveneens precesseerden. De precessie om de totaalresultante  $j$  was langzamer dan de precessies om de gedeeltelijke resultanten.

Het aanbrenge van een uitwendig magnetisch veld vertoont eenige analogie met het aanbrenge van een nieuwen quantumvector. Is het uitwendig veld zwak, dan zal het geheele vectorsysteem een gezamenlijke Larmorprecessie om de veldrichting uitvoeren, m.a.w. de totaalvector  $j$  behoudt niet meer een vaste richting in de ruimte, maar precesseert om het veld. Het veld is „zwak”, beteekent eigen-



lijk, dat deze precessie om het veld langzamer gebeurt, dan die van de gedeeltelijke resultanten om  $j$ , want evenals bij het geval van een enkel electron, wordt de koppeling tusschen deze vectoren doorbroken, zoodra de precessie om het veld van dezelfde grootte wordt als die der vectoren om elkaar. De snelheid en de energie van deze Larmorprecessie hangt ook hier weer af van de verhouding tusschen magnetisch en mechanisch moment van het geheele atoom. Wij zullen nu eenige algemeene regels geven voor de berekening van deze verhouding, welke ook hier weer met de letter  $g$  aangeduid wordt.

Wij denken ons het totale impulsmoment uit een aantal momenten  $x_i$  opgebouwd, die dus ten deele van de baanbeweging en ten deele van de eigenrotaties der electronen afkomstig zijn. De momenten  $x_i$  mogen ook zelf weer samengesteld zijn uit electronen en baanmomenten. Het magnetisch moment van elk dezer vectoren zij bekend verondersteld en gelijk aan  $x_i \cdot g(x_i)$ . Hierin is dus  $g(x_i)$  weer de splitsingsfactor van LANDÉ, die de verhouding tusschen magnetisch en mechanisch moment aangeeft, wanneer beide in de gebruikelijke eenheden,  $h/2\pi \cdot e/2mc$ , resp.  $h/2\pi$ , zijn uitgedrukt. Men kan nu gemakkelijk opschrijven, wat het totaal magnetisch moment van het atoom,  $j \cdot g(j)$ , zijn moet:

$$j \cdot g(j) = \sum x_i \cdot g(x_i) \cdot \overline{\cos(x_{ij})},$$

$$\text{of } g(j) = \sum \frac{x_i}{j} \cdot g(x_i) \cdot \overline{\cos(x_{ij})}. \quad 25$$

De beteekenis van deze formule is duidelijk; elke vector  $x_i$  heeft een gemiddelde projectie op de richting van  $j$  en evenzoo elk magnetisch moment  $x_i \cdot g(x_i)$ . In de experimenten merkt men alleen de magnetische momenten in die richting, de componenten loodrecht op  $j$  neemt men naar buiten niet waar, tengevolge van de precessie om  $j$ , waardoor deze zich gemiddeld in den tijd opheffen. Ook hier geldt dit laatste weer alleen voor zulke experimenten, waarbij men de precessie om  $j$  als snel mag beschouwen, dus b.v. niet in het geval van een „sterk” uitwendig magnetisch veld.

§ 39. In de voornaamste gevallen is het mogelijk met behulp van deze formule  $g(j)$  in de gegeven quantumgetallen uit te drukken. Veronderstellen wij, dat wij voor de verschillende  $x_i$  de baanmomenten  $l_i$  en de rotatiemomenten  $s_i$  der electronen gekozen hebben.

Voor de eerste weten wij, dat  $g(l_i) = 1$  is, terwijl voor de eigenrotaties was aangenomen, dat  $g(s_i) = 2$  is. Formule 25 wordt dan:

$$g(j) = \sum \frac{l_i}{j} \overline{\cos(l_{ij})} + 2 \sum \frac{s_i}{j} \overline{\cos(s_{ij})} \quad 26$$

Het totale moment  $j$  is de som van de projecties van alle momenten op de richting van  $j$ , dus:

$$j = \sum l_i \overline{\cos(l_{ij})} + \sum s_i \overline{\cos(s_{ij})}$$

$$\text{of } 1 = \sum \frac{l_i}{j} \overline{\cos(l_{ij})} + \sum \frac{s_i}{j} \overline{\cos(s_{ij})} \quad 27$$

Gecombineerd met de vorige formule geeft dit dus:

$$g(j) = 1 + \sum \frac{s_i}{j} \overline{\cos(s_{ij})} = 2 - \sum \frac{l_i}{j} \overline{\cos(l_{ij})} \quad 28$$

Men verifieert gemakkelijk, dat deze formule voor het geval van een enkel electron de in § 20 afgeleide formule 20 geeft.

§ 40. Voor de gevallen, waarin het koppelingsschema van RUSSELL en SAUNDERS, ons schema A, streng geldig is, is het mogelijk de waarden van  $g(j)$  exact te berekenen.

Alle  $s_i$  precesseeren in dat geval om een resultante  $s$ , welke zelf een precessie om  $j$  maakt. Men ziet gemakkelijk in, dat dan de gemiddelde projectie van  $s_i$  op  $j$  gelijk is aan zijn gemiddelde projectie op  $s$ , maal den cosinus tusschen  $s$  en  $j$ . Hetzelfde geldt voor de  $l$  ten opzichte van hun resultante  $l$ . Dus krijgt men:

$$g(j) = 1 + \sum \frac{s_i}{j} \overline{\cos(s_{is})} \cos(sj) = 2 - \sum \frac{l_i}{j} \overline{\cos(l_{il})} \cos(lj)$$

Daar  $s$  de resultante is van alle  $s_i$  geldt:

$$s = \sum s_i \overline{\cos(s_{is})}$$

en analoog:

$$l = \sum l_i \overline{\cos(l_{il})}$$

Ingevuld in de formule voor  $g(j)$  geeft dit:

$$g(j) = 1 + \frac{s}{j} \cos(sj) = 2 - \frac{l}{j} \cos(jl) \quad 29$$

Deze formule is dus bijna geheel dezelfde, als die voor een enkel electron, alleen staan in deze de resultanten  $s$  en  $l$  van alle rotatiemomenten en van alle baanmomenten. Zijn deze dus bekend, dan



kan men  $g(j)$  voor de verschillende waarden der totaalresultante  $j$  berekenen, of omgekeerd kan men uit de waargenomen waarde van  $g(j)$  bepalen wat  $s$  en  $l$  zijn. Wij kunnen nog de cosinussen invullen, waarbij wij weer aan de Quantummechanische correcties moeten denken en vinden dan hetzelfde als in § 20:

$$g(j) = \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad 30$$

§ 41. Voor de andere schemata is het niet mogelijk een algemeen geldige formule af te leiden; in de meeste gevallen weet men niet, welke waarden de in de formule optredende cosinussen hebben. Deze weet men echter altijd, wanneer zich steeds slechts twee vectoren tegelijkertijd tot een resultante vereenigen. Dit is b.v. het geval, als we met slechts twee electronen te doen hebben. Nemen wij als voorbeeld het koppelingsschema B:

$$\{(s_1 l_1) (s_2 l_2)\} = (j_1 j_2) = j.$$

Hier ziet men weer gemakkelijk in, dat de gemiddelde projectie van b.v.  $s_1$  op  $j$  gelijk is aan zijn projectie op  $j_1$ , maal de cosinus tusschen  $j_1$  en  $j$ . Dus wordt de  $g$ -formule:

$$g(j) = \frac{s_1}{j} \cdot \cos(s_1 j_1) \cdot \cos(j_1 j) + \frac{s_2}{j} \cdot \cos(s_2 j_2) \cdot \cos(j_2 j) + \frac{l_1}{j} \cdot \cos(l_1 j_1) \cdot \cos(j_1 j) + \frac{l_2}{j} \cdot \cos(l_2 j_2) \cdot \cos(j_2 j).$$

Men kan deze termen ook zoo samen nemen (1e. met 3e. en 2e. met 4e.), dat er komt:

$$g(j) = \frac{j_1}{j} \cdot g(j_1) \cdot \cos(j_1 j) + \frac{j_2}{j} \cdot g(j_2) \cdot \cos(j_2 j) \quad 31$$

waarin  $g(j_1)$  en  $g(j_2)$  de  $g$ -waarden zijn, wanneer het eerste, resp. het tweede electron alleen aanwezig is en die wij dus kennen uit de  $g$ -formule voor een enkel electron.

§ 42. De voor het geval van twee electronen gegeven beschouwingen hebben ook nog een algemeenere toepassing. In plaats, dat men de quantumgetallen  $s_1$ ,  $l_1$  en  $j_1$  als de impulsvectoren van een enkel electron beschouwt, kan men deze ook als de resultanten der  $s$ ,  $l$  of  $j$ , van de electronen der „atoomrest” — d.i. het atoom zon-

der het emitteerende electron — opvatten. Tusschen het buitenste electron en de atoomrest kunnen dan weer dezelfde koppelingmogelijkheden optreden als tusschen twee electronen. Ook de waarden van  $g$  worden op dezelfde wijze berekend. Het spreekt vanzelf, dat men dit niet kan gebruiken, wanneer de wisselwerking tusschen atoomrest en het nieuw toegevoegde electron zoo groot is, dat het koppelingsschema van de atoomrest er geheel door wordt veranderd.

§ 43. De getallen  $g$  hebben een voor de praktijk belangrijke eigenschap. Reeds boven werd medegedeeld, dat men voor gegeven  $l_i$  van elk der electronen, voor de mogelijke toestanden met alle schemata steeds hetzelfde stel waarden voor het totaalmoment  $j$  vindt. Elk koppelingsschema geeft in dat geval meestal een ander stel getallen  $g(j)$ . Neemt men echter de som van die  $g(j)$ , die bij toestanden met eenzelfde waarde van  $j$  behooren, dan is deze som bij alle schemata dezelfde <sup>1)</sup>. Ook wanneer geen der schemata streng geldt en dus de berekende  $g$ -waarden in het algemeen niet werkelijk voorkomen, blijft deze somregel geldig. Wanneer een der schemata streng geldig is, kan men meestal uit de in het Zeeman-effect waargenomen waarde van  $g$  en  $j$  een en ander over de quantumvectoren van den toestand besluiten. Bij het niet streng gelden van een schema is dit niet zoo gemakkelijk, doch dan moet deze somregel helpen om de bij elkaar behorende toestanden op te zoeken.

Heeft men b.v. weer twee electronen, één in een  $p$ - en één in een  $d$ -baan (verg. § 30), dan kan dus  $j$  een groot aantal waarden hebben als resultante van  $l_1 = 1$ ,  $l_2 = 2$ ,  $s_1 = \frac{1}{2}$  en  $s_2 = \frac{1}{2}$ :

$$\begin{array}{rcl} j = 0 & \dots & \Sigma g = 0 \\ & 1 & = 3 \\ & 2 & = \frac{1}{2} \\ & 3 & = \frac{4}{1} \\ & 4 & = \frac{5}{4} \end{array}$$

De  $j$ -waarden, die slechts één maal voorkomen, behouden dus in alle schemata dezelfde waarde van  $g(j)$ .

§ 44. Door een sterk uitwendig magnetisch veld, zoo sterk dat de Larmorprecessie van het totaalmoment  $j$ , grooter zou zijn dan

1) W. PAULI. ZS. f. Phys. 16, 155, 1923.



de precessie der vectoren om  $j$  zelf, worden de koppelingen weer doorbroken. Evenals bij een enkel electron, verliest in een sterk veld  $j$  zijn beteekenis. De vectoren, welke zonder veld samen de resultante  $j$  vormden, maken in het sterke veld, onafhankelijk van elkaar, elk hun eigen Larmorprecessie. Ook hier geldt weer, dat in een sterk veld  $m_s$  niet zal springen. Want wanneer de koppeling tusschen  $s$  en  $l$  doorbroken is, zal de baanbeweging der electronen, die met  $l$  samenhangt, geen frequenties meer bevatten, die met de precessie van  $s$  te maken hebben. Het eenige verschil tusschen dit geval en dat van een enkel electron, is dus, dat  $m_s$  niet is gebonden aan de waarden  $+\frac{1}{2}$  en  $-\frac{1}{2}$ .

Door C. G. DARWIN<sup>1)</sup> zijn onlangs formules gegeven om de energieniveaux voor iedere willekeurige veldsterkte te bepalen. Voordien kende men deze formules alleen voor doublets<sup>2)</sup>. We kunnen hier niet op de afleiding der Darwinsche formules ingaan. Hier volgt alleen zijn voorschrift.

Beschouw de vergelijking:

$$\begin{aligned} & -x(m_l - 1, m_s + 1) \cdot \frac{a}{2} (l - m_l + 1) (s + m_s + 1) + \\ & + x(m_l, m_s) \cdot [E - am_l m_s - \omega (m_l + 2m_s)] - \\ & - x(m_l + 1, m_s - 1) \cdot \frac{a}{2} (l + m_l + 1) (s - m_s + 1) = 0. \end{aligned}$$

Hierin is  $a$  dezelfde constante als in formule 32,  $\omega$  is onze eenheid van het Zeeman-effect,  $\frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2mc} H$ , en bevat dus de veldsterkte. Schrijf nu bij gegeven  $m = m_s + m_l$  alle mogelijke vergelijkingen op. Deze zijn begrensd, doordat  $|m_s| \leq s$  en  $|m_l| \leq l$  moet zijn.

De determinant van het zoo verkregen stel homogene vergelijkingen geeft de gevraagde waarden van de energie  $E$ . De grootste waarde van  $E$  behoort dan bij de grootste waarde van  $j$ , en verder regelmatig afnemend<sup>3)</sup>.

Op deze wijze vindt men dus bij iedere waarde van  $m$  een stel vergelijkingen en het is mogelijk de energieën geheel te volgen van een zwak tot een sterk veld. Het is niet moeilijk na te gaan, dat inderdaad als  $\omega$  veel grooter is dan  $a$ , deze vergelijkingen hetzelfde

1) C. G. DARWIN. Proc. Roy. Soc. June 1927.  
2) A. SOMMERFELD. ZS. f. Phys. 8, 257, 1922.  
3) Als  $a$  negatief is, gaat het juist andersom.

leveren als formule 32. Voor  $\omega$  veel kleiner dan  $a$  krijgt men de formules voor een zwak veld.

Men kan zich nu het veld nog sterker denken, zoodat niet alleen de koppeling wordt doorbroken tusschen de gedeeltelijke resultanten, die het totaalmoment  $j$  vormen, maar ook de vectoren, waaruit deze resultanten zijn samengesteld, hun samenhang verliezen. Ten slotte wordt het veld zoo sterk, dat van elk electron in het atoom het baanmoment zoowel als het eigenmoment, onafhankelijk van alle andere vectoren, om het veld precesseeren. Symbolisch zou men dit schrijven:

$$(s_1 H) (s_2 H) \dots (l_1 H) (l_2 H) \dots$$

§ 45. Van de verschillende wisselwerkingsenergieën tusschen de vele quantumvectoren in een atoom, is het alleen mogelijk die tusschen de  $l_i$  en hun  $s_i$  eenvoudig te behandelen. Zooals in § 16 werd uiteengezet is de wisselwerkingsenergie tusschen het eigenmagnetisme en de baanbeweging van een electron gelijk aan (form. 11).

$$a_i l_i s_i \overline{\cos(l_i s_i)}.$$

Een dergelijke berekening als in § 16 leert, dat de magnetische wisselwerkingsenergie tusschen het eigenmagnetisme van een electron en het baan- of eigenmagnetisme van een ander electron in eerste benadering evenredig is met de gemiddelde waarde van  $\left(\frac{1}{r^3}\right)$  en niet met  $\left(\frac{Z}{r^3}\right)$ , terwijl de evenredigheidsfactor van dezelfde grootte is als boven<sup>1)</sup>. In het algemeen kan men dus in dergelijke benaderingsberekeningen deze wisselwerkingsenergieën weglaten<sup>2)</sup>.

Heeft men nu energietoestanden, welke slechts verschillen in de orientatie van de  $s_i$  ten opzichte van de  $l_i$ , dan kan men iets van het energieverschil zeggen. Daar wij alleen de wisselwerking tusschen het electronenmagnetisme en het magnetisme van de eigen baan beschouwen is deze wisselwerkingsenergie:

$$E_s = \sum a_i s_i l_i \cos(l_i s_i).$$

33

1) Vergelijk b.v. A. LANDÉ. ZS. f. Phys. 24, 88, 1924.  
2) Een interessant voorbeeld, waar dit niet mag, vindt men bij W. HEISENBERG. ZS. f. Phys. 39, 499, 1926.



In het koppelingsschema van RUSSELL en SAUNDERS is deze gemiddelde cosinus (verg. b.v. § 40):

$$\cos(l_i s_i) = \cos(l_i l) \cdot \cos(l s) \cdot \overline{\cos(s s_i)},$$

en wordt de energie:

$$E_s = \cos(l s) \sum a_i s_i l_i \overline{\cos(l_i l)} \overline{\cos(s s_i)},$$

wat men kan schrijven:

$$E_s = a s l \cos(s l) = a \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \quad 34$$

Dit resultaat levert de bekende intervalregel van LANDÉ: Bij gegeven  $s$  en  $l$  zijn de energiever verschillen tusschen de toestanden met verschillende  $j$  evenredig met de verschillen van  $j(j+1)$ . Heeft men b.v. een  ${}^5D$ -toestand, dus  $s=2$  en  $l=2$ , dan heeft  $j$  de waarden, 4, 3, 2, 1 en 0 en verhouden de opvolgende energiever verschillen zich als:

$$\{4(4+1) - 3(3+1)\} : \{3(3+1) - 2(2+1)\} : \dots \text{ enz.}$$

of 4 : 3 : 2 : 1.

In sommige gevallen, waar het mogelijk is de gemiddelde cosinussen van form. 33 te berekenen, kan men iets naders over den factor  $a$  zeggen, in het algemeen is dit echter niet mogelijk.

Het schema van RUSSELL en SAUNDERS neemt dus volgens het bovenstaande wel een bijzondere plaats in ten opzichte van de andere schemata, ten eerste omdat dit het meeste voorkomt en ten tweede door de groote analogie met het geval van een enkel electron.

Voor het geval, dat men slechts met twee electronen te doen heeft en het schema van RUSSELL en SAUNDERS geldt, kan men den factor  $a$  berekenen. Immers:

$$a = \sum a_i \frac{s_i}{s} \frac{l_i}{l} \cos(l_i l) \cdot \cos(s_i s).$$

Deze cosinussen zijn bekend, omdat men hier maar twee electronen heeft. Men vindt uit figuur 8:

$$\text{b.v. } \frac{l_2}{l} \cos(l_2 l) = \frac{l_2^2 + l^2 - l_1^2}{2l^2}$$

Evenzoo voor de andere cosinus. Invullen en aanbrengen der Quantummechanische correcties<sup>1)</sup> geeft:

1) Het is in dit geval geenszins zeker, of men op de uitdrukking  $s_i/s \cdot \cos(s_i s)$  de Quantummechanische correcties werkelijk moet toepassen. In het hier behandelde geval verandert dit aan de uitkomst echter niets. Volgens een ar-

$$a = a_1 \frac{l_1(l_1+1) + l(l+1) - l_2(l_2+1)}{2l(l+1)} \cdot \frac{s_1(s_1+1) + s(s+1) - s_2(s_2+1)}{2s(s+1)} +$$

$$+ a_2 \frac{l_2(l_2+1) + l(l+1) - l_1(l_1+1)}{2l(l+1)} \cdot \frac{s_2(s_2+1) + s(s+1) - s_1(s_1+1)}{2s(s+1)}. \quad 35$$

Men kan deze formule gemakkelijk op verschillende gevallen toepassen (verg. ook § 42). Bij de aardalkali-spectra b.v., waar een der beide buitenste electronen in een  $s$ -baan is, vindt men dat de totaal grootte van het triplet, dat in dit geval kan ontstaan, aan dezelfde formule voldoet, als de doublets der alkalispectra.

Als voorbeeld voor de verschillende koppelingsschemata geeft nog figuur 13 de laagste  $s$ -toestanden van  $Si$ ,  $Ge$ ,  $Sn$  en  $Pb$ . Hier

is het eerste electron in een  ${}_{p_5}^1P_1$  —

$p$ -baan, het tweede in een  $s$ -

baan. Bij  $Si$  geldt vrijwel het

schema van RUSSELL en SAUN-

DETERS, hoewel het triplet niet

erg aan de intervalregel vol-

doet. Bij  $Pb$  geldt schema B.

Formule 35 leert, dat ook voor

dit geval de totale tripletaf-

stand met den doubletstand

van het  $p$ -electron alleen over-

een moet komen. Dit is, vol-

gens § 32 ook het geval met

den afstand tusschen beide

dubbele niveaus bij de andere

koppeling. Daarom zijn in de

figuur voor de verschillende ele-

menten de toestanden met  $j=0$  en die met  $j=2$  op gelijke hoogte

geteekend<sup>1)</sup>.

Het ion van een edelgas vormt ook een doublettoestand (er ont-

breekt een electron aan een volledige  $p$ -groep, dus heeft men, even-

als bij de Röntgentoestanden, een verkeerd liggend  $p$ -doublet (zie

§§ 48, 50). De laagste  $s$ -toestanden van het laatste electron van het

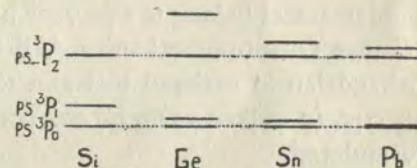


Fig. 13. Overgang van koppelingsschema A naar B voor een  $p$ - en een  $s$ -electron.

tikel van J. C. SLATER (Phys. Rev. 28, 291, 1926) krijgt men bij meer electronen alleen de juiste waarden voor  $a$ , wanneer men op deze uitdrukking die correcties niet toepast.

1) S. GOUDSMIT u. E. BACK. ZS. f. Phys. 40, 530, 1926.



neutrale edelgas zijn met het ion volgens schema A gekoppeld, de hoogere volgens schema B. Inderdaad is bij *Ne* en *Ar* de triplet-grootte van de laagste *s*-toestanden nagenoeg precies gelijk aan den afstand der dubbele niveaus voor de hoogere termen en dus gelijk aan het doubletverschil van het ion <sup>1</sup>).

Hier volgen nog de waargenomen *g*-waarden voor deze laagste *s*-toestanden bij *Ne*, *Sn*, *Pb* en die, berekend volgens schema A en B. Men ziet ook hierin duidelijk den geleidelijken overgang.

| <i>j</i> | Schema<br>A                      | <i>Ne</i> | <i>Sn</i> | <i>Pb</i> | Schema<br>B |
|----------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 2        | <sup>3</sup> P <sub>2</sub> 1,50 | 1,50      | 1,500     | 1,501     | 1,50        |
| 1        | <sup>3</sup> P <sub>1</sub> 1,50 | 1,46      | 1,375     | 1,350     | 1,33        |
| 1        | <sup>1</sup> P <sub>1</sub> 1,00 | 1,03      | 1,125     | 1,150     | 1,17        |

§ 46. Een buitengewoon belangrijke door PAULI ontdekte regel is het z.g. „Pauli-Verbot” of equivalentieverbod der quantumtoestanden <sup>2</sup>). De uitbreiding en toepassing van dezen regel bleek van fundamenteel belang te zijn voor het wezen en de ontwikkeling der Nieuwe Quantummechanica. Wij zullen dezen regel echter alleen behandelen in verband met zijn toepassingen op de structuur der spectra, in welken vorm hij ook oorspronkelijk door PAULI werd geformuleerd.

Wij denken ons een atoom in een zeer sterk uitwendig magnetisch veld, zoo sterk, dat alle koppelingen tusschen de verschillende electronen zijn doorbroken en dus elk electron zich onafhankelijk van de andere in het veld instelt. Of voor ieder electron de koppeling tusschen eigenrotatie en baanbeweging is doorbroken of niet, is voor dit geval onverschillig. De eenige voorwaarde is, dat de verschillende electronen onafhankelijk van elkaar zijn (verg. § 44).

De beweging van elk electron draagt in dat geval een aantal quantumgetallen, n.l.:

$$n_i, l_i, j_i, m_i \text{ of } n_i, l_i, m_i, m_{s_i}$$

Men zou hier nog het rotatiequantumgetal *s<sub>i</sub>* aan kunnen toevoegen, maar dit is voor ieder electron altijd  $\frac{1}{2}$ . Het eerste stel quan-

1) S. GOUDSMIT u: E. BACK. ZS: f. Phys. 40, 530, 1926:

2) W. PAULI. ZS. f. Phys. 31, 765, 1925.

tumgetallen heeft men als de koppeling tusschen *s<sub>i</sub>* en *l<sub>i</sub>* niet, het tweede stel, wanneer deze wel doorbroken is.

De regel van PAULI luidt nu, dat er in een atoom geen twee electronen mogen voorkomen, die een identiek stel quantumgetallen hebben.

§ 47. De regel levert automatisch den opbouw van het Periodiek Systeem der elementen en verklaart volkomen de verderop te bespreken eigenschappen van de grondtoestanden veler spectra.

Vraagt men b.v. hoeveel electronen kunnen er in een atoom hoogstens voorkomen met een gegeven hoofdquantumgetal *n<sub>i</sub>*. Bij gegeven *n<sub>i</sub>* kan *l<sub>i</sub>* de waarden hebben:

$$l_i = 0, 1, 2, \dots, (n_i - 1)$$

Voor elk dezer *l<sub>i</sub>* kan *m<sub>l<sub>i</sub></sub>* de waarden van  $-l_i$  tot  $+l_i$  doorloopen, dus  $(2l_i + 1)$  waarden aannemen. Bij elk dezer waarden kan *m<sub>s<sub>i</sub></sub>*  $+\frac{1}{2}$  of  $-\frac{1}{2}$  zijn. Dus bij elke *l<sub>i</sub>* heeft men  $(4l_i + 2)$  verschillende mogelijkheden. Bij gegeven *n<sub>i</sub>* zijn er dus:

$$\sum_0^{n_i-1} (4l_i + 2) = 2n_i^2$$

verschillende stellen quantumgetallen en kan men dus ook even zoovele electronen hebben, zonder dat twee ervan dezelfde quantumgetallen dragen. Is zowel *n<sub>i</sub>* als *l<sub>i</sub>* gegeven, dan zijn er

$$4l_i + 2$$

electronen mogelijk.

Deze formules leveren inderdaad de bezettingsgetallen der electronengroepen uit het Periodiek Systeem. Voor *n<sub>i</sub>* = 1 is de groep vol met 2 electronen, *n<sub>i</sub>* = 2 heeft 8 electronen, waarvan 2 in banen met *l<sub>i</sub>* = 0 en 6 in banen met *l<sub>i</sub>* = 1. Het aantal electronen met *n<sub>i</sub>* = 3 is totaal 18, waarvan 2 met *l<sub>i</sub>* = 0, 6 met *l<sub>i</sub>* = 1 en 10 met *l<sub>i</sub>* = 2, enz.

Men kan bij gegeven *l<sub>i</sub>* de electronengroep nog onderverdeelen in tweeën <sup>1</sup>), een ondergroep met *j<sub>i</sub>* = *l<sub>i</sub>* +  $\frac{1}{2}$  en een met *j<sub>i</sub>* = *l<sub>i</sub>* -  $\frac{1}{2}$ . Van de  $(4l_i + 2)$  electronen zijn er in elke groep  $2j_i + 1$ , dus in de eerste  $(2l_i + 2)$  en in de andere  $2l_i$ . In den laatsten tijd heeft men van verschillende zijden erop willen wijzen, dat deze indeeling in ondergroepen geen zin heeft. Zoodra er meerdere electronen in een

1) E. C. STONER. Phil. Mag. 48, 719, 1925.



groep zijn, meende men, dat men niet meer kon aangeven, wat  $j_i$  voor elk electron is. Uit al het voorafgaande blijkt echter duidelijk, dat dit afhangt van het koppelingsschema. Indien het schema van RUSSELL en SAUNDERS zou gelden, had het inderdaad geen zin om van  $j_i$  van elk electron te spreken. Het onderzoek der Röntgenspectra maakt het echter waarschijnlijk, dat voor volledige electronengroepen, vooral in het binnenste van het atoom, dit schema niet geldt maar juist ons schema B. In dat geval heeft dus ieder electron nog een eigen totaal moment  $j_i$  en heeft het wel degelijk zin van ondergroepen te spreken.

§ 48. Men ziet nu in, dat de vroeger behandelde vectorschemata (§§ 27, 33) alleen geheel geldig zijn, wanneer men niet met equivalente electronen te doen heeft. Indien er in het atoom een aantal electronen voorkomen, die zowel  $n_i$  als  $l_i$  hetzelfde hebben, treden niet alle toestanden op, die men volgens de vectorsamenstelling zou verwachten. Wij zullen hier nagaan, hoe men in dat geval de mogelijke toestanden bepaalt.

Men denke zich het atoom weer in een sterk magnetisch veld, waarin alle electronen onafhankelijk van elkaar zijn. Men schrijft nu op, welke combinaties van quantumgetallen volgens het „Pauli-Verbot” zijn toegelaten en veronderstelt, dat deze alle zullen voorkomen. Daarna maakt men gebruik van den reeds vroeger genoemden regel, dat bij den overgang van een sterk veld naar een zwak, de totale projectie van het impulsmoment van het atoom (in een zwak veld  $m$ ) niet verandert. Dit levert dan een aantal mogelijke waarden voor  $m$ , waaruit men, door ze geschikt samen te nemen, de mogelijke waarden van  $j$  kan bepalen. In het geval van het RUSSELL-SAUNDERS-schema geldt deze overgangsregel ook afzonderlijk voor  $m_l$  en  $m_s$ . Men vindt in dat geval een aantal mogelijke waarden voor deze quantumprojecties, waaruit men de waarden van  $s$  en  $l$  kan bepalen. Het volgende is een voorbeeld van dit laatste geval. Nemen wij hiervoor twee  $p$ -electronen, die dezelfde  $n$  hebben. De volgende tabel geeft aan, welke de toegelaten waarden der quantumgetallen zijn, dus zoodanig uitgezocht, dat de twee electronen nooit al hun quantumgetallen hetzelfde hebben. Verder is aangegeven, wat de totale projectie van de electronenrotaties is en evenzoo voor de baanmomenten.

| $m_{s_1}$      | $m_{s_2}$      | $m_{l_1}$ | $m_{l_2}$ | $m_s =$<br>$m_{s_1} + m_{s_2}$ | $m_l =$<br>$m_{l_1} + m_{l_2}$ |
|----------------|----------------|-----------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|
| $+\frac{1}{2}$ | $+\frac{1}{2}$ | $+1$      | $0$       | $+1$                           | $+1$                           |
|                |                | $+1$      | $-1$      |                                | $0$                            |
|                |                | $0$       | $-1$      |                                | $-1$                           |
| $+\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $+1$      | $+1$      | $0$                            | $+2$                           |
|                |                | $+1$      | $0$       |                                | $+1$                           |
|                |                | $+1$      | $-1$      |                                | $0$                            |
|                |                | $0$       | $+1$      |                                | $+1$                           |
|                |                | $0$       | $0$       |                                | $0$                            |
|                |                | $0$       | $-1$      |                                | $-1$                           |
|                |                | $-1$      | $+1$      |                                | $0$                            |
|                |                | $-1$      | $0$       |                                | $-1$                           |
|                |                | $-1$      | $-1$      |                                | $-2$                           |
| $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $+1$      | $0$       | $-1$                           | $+1$                           |
|                |                | $+1$      | $-1$      |                                | $0$                            |
|                |                | $-1$      | $-1$      |                                | $-1$                           |

De eenige moeilijkheid is, om de verkregen quantumgetallen zoo samen te vatten, dat men ziet wat  $s$  en wat  $l$  zijn kan voor deze toestanden in een zwak veld. In dit geval heeft men een term met  $l = 1$  en  $s = 1$ , een met  $l = 0$  en  $s = 0$  en een met  $l = 2$  en  $s = 0$ . Dit zijn dus een  $^3P$ , een  $^1S$ - en een  $^1D$ -term. Het zijn dus vijf termen, drie van  $^3P$  met  $j = 2, 1$  en  $0$  en verder  $j = 0$  van  $^1S$  en  $j = 2$  bij  $^1D$ . Wanneer men nagaat, wat voor  $m_l$  en  $m_s$  deze termen in het geval van het Paschen-Back-effect hebben kunnen, zal men zien, dat dit dezelfde waarden zijn als onze tabel geeft. Een paar maal probeeren, kan beter dan eenige beschrijving leeren, hoe men in dergelijke gevallen de gevonden quantumgetallen samen moet nemen om het gewenschte resultaat te kunnen afleiden.

Geldt het schema van RUSSELL en SAUNDERS niet, dan vindt men toch steeds dezelfde vijf termen met dezelfde  $j$ -waarden. Ze zullen dan echter niet als een triplet en twee singulets beschouwd kunnen worden en ook anders zijn gerangschikt.

De hier gegeven methode kan men natuurlijk ook toepassen, wanneer de electronen geen quantumgetallen gemeen hebben. De tabel



wordt dan grooter, omdat dan de regel van PAULI, welke een groot aantal mogelijkheden uitsluit, niet toegepast hoeft te worden. Het resultaat, dat men dan verkrijgt, is precies hetzelfde, als wat men veel eenvoudiger met de vectorsamenstelling vindt. In het geval van b.v. twee  $p$ -electronen, wanneer nu niet  $n$  van beide hetzelfde is, vindt men dan  $s = 1$  met  $l = 0, 1$ , en  $2$  en  $s = 0$  met  $l = 0, 1$  en  $2$ . Dus  ${}^3S, {}^3P, {}^3D$ , en  ${}^1S, {}^1P, {}^1D$ , in totaal 10 toestanden.

Heeft men een volle electronengroep, dan is er voor elk electron, dat een bepaalde waarde van  $m_l$  en  $m_s$  heeft, ook een, dat juist de waarden  $-m_l$  en  $-m_s$  heeft. Bij een volle groep is dus zoowel de som van alle  $m_l$  als die van alle  $m_s$  gelijk nul, en heeft men maar één mogelijken toestand. Dus  $s = 0$  en  $l = 0$  en dus geeft een volledige groep altijd een  ${}^1S$ -term.

Indien een groep vol is op één electron na, krijgt men precies hetzelfde schema van quantumgetallen, als wanneer men slechts één electron in die groep had. Evenzoo is het ontbreken van twee electronen equivalent met het aanwezig zijn van slechts twee electronen. Indien dus een electronengroep met  $l_i = 1$ , vier electronen bevat, krijgt men dus ook een  ${}^3P$ , een  ${}^1S$  en een  ${}^1D$ -toestand, evenals bij het geval van twee  $p$ -electronen. Men begrijpt nu ook, waarom men bij de behandeling van de eigenschappen der spectra bijna steeds alleen op de buitenste electronen behoeft te letten. De volledige electronengroepen mag men weglaten, ze beïnvloeden wel de energie der toestanden, maar niet hun verderen opbouw en eigenschappen.

§ 49. Voor de volledigheid zij nog meegedeeld, dat men ook de waarden van  $g(j)$  langs dezen omweg over het sterke magneetveld kan berekenen. Hierbij maakt men gebruik van de eveneens door PAULI gevonden „Permanenz der  $g$ -Summen”. Deze regel luidt:

Beschouw bij gegeven  $l_i$  (en  $s_i$ ) der electronen een bepaalde waarde van de totale projectie van alle momenten. In een zwak veld is dit dus  $m$ , in een sterk veld  $\sum m_l + m_s$ .

Bepaal de som der magnetische energieën voor al die toestanden, welke deze waarde van de totale projectie hebben. In een zwak veld is dit:

$$\sum m g(j) \quad (\text{bij } m = \text{constant,})$$

in een sterk veld:

$$\sum 2m_{s_i} + m_{l_i} \quad (\text{bij } m_{s_i} + m_{l_i} = \text{dezelfde constante.})$$

Volgens PAULI is dan:

$$\sum m g(j) = \sum 2m_{s_i} + m_{l_i}.$$

Hiermee kan men ook de  $g$ -waarden berekenen en vindt dan hetzelfde als uit de vectormodellen.

Het spreekt vanzelf, dat er nog vele andere betrekkingen en verbandingen bestaan tusschen alle quantumgetallen,  $g$ -waarden, intervalvectoren in sterke- en zwakke velden, bij het eene en het andere schema, enz. Deze grootheden zijn zoo eng met elkaar verbonden, dat het niet moeilijk is voor bepaalde gevallen verschillende betrekkingen af te leiden. De hier in dit overzicht behandelde, zijn alleen die, welke voor de toepassingen op de spectra van nut zijn, onafhankelijk ervan of deze ook voor het theoretisch inzicht belangrijk zijn of niet.

§ 50. Als toepassing volgt hier nog iets over de Röntgendoublets.

Een Röntgentoestand of Röntgenterm heeft men, wanneer uit een der binnenste electronengroepen van een atoom een electron is verwijderd. Een Röntgenspectraallijn ontstaat dan, als de leege plaats door een electron uit een andere groep wordt ingenomen, zoodat nu deze een leege plaats krijgt. In aansluiting aan § 48 volgt dus hieruit, dat de bouw der Röntgenspectra eenige overeenstemming zal vertoonen met die der alkalispectra. Het ontbreken van één electron in een volledige groep geeft immers aanleiding tot evenveel toestanden, als wanneer er slechts één electron in dien toestand aanwezig was, zoodat dit bij de verschillende toestanden der alkalispectra het geval is. Behalve het aantal toestanden, zullen ook de quantumgetallen die ze dragen, dezelfde zijn voor Röntgen- en alkalispectra, de relatieve ligging der energieniveaux kan echter geheel anders zijn.

Zoodat in § 16 uitvoerig werd uiteengezet, vertoonen de spectra der alkalimetalen doublettoestanden. Ook de Röntgenspectra zullen dus, volgens het vorige, doubletstructuur vertoonen. In het geval, dat voor een electronengroep het koppelingsschema B geldt (§ 33), kan men iets van de grootte dezer doublets zeggen. Wij zullen zien, dat deze doublets ook quantitatief analoog zijn met de alkalidoublets.

Indien schema B geldt, beteekent dit, dat voor elk electron het eigenmagnetisme met het baanmagnetisme gekoppeld is; elk electron heeft nog een eigen totaalresultante  $j_i$ . In dat geval valt een door



$n_i$  en  $l_i$  gekarakteriseerde electronengroep volgens § 47 in twee Stonersche ondergroepen uiteen, de eene met  $j_i = l_i + \frac{1}{2}$  en de andere met  $j_i = l_i - \frac{1}{2}$ . In den Röntgentoestand kan dus een electron uit de eene ondergroep of uit de andere ondergroep ontbreken. Het energieverschil tusschen deze twee mogelijkheden is dus juist het energieverschil tusschen een toestand van een electron met  $j_i = l_i + \frac{1}{2}$  en  $j_i = l_i - \frac{1}{2}$ . Dit energieverschil is volgens § 16 evenredig met het gemiddelde van  $(Z/r^3)$ . In de Röntgenspectra is men veel dichter bij een zuivere Keplerbaan, dan bij de „Tauchbahnen“ van de alkaliatomen het geval was. Dit komt, doordat binnen in een atoom de effectieve kernlading zoo groot is, dat de veranderingen dezer effectieve kernlading langs de baan naar verhouding slechts klein zijn. Inplaats van form. 15 krijgt men daarom nu voor het doubletverschil tusschen beide toestanden:

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E_s}{hc} = \frac{Ra^2 Z_{eff}^4}{n_a^3 l(l+1)} = \frac{Ra^2 (Z-\sigma)^4}{n_a^3 l(l+1)} \quad 37$$

Hierin is  $\sigma$  de zgn. afschermingsconstante, die bij gegeven  $l$  voor alle atomen ongeveer hetzelfde is. Er is nog een belangrijk verschil met de alkalispectra. Het kost minder energie een electron met  $j_i = l_i + \frac{1}{2}$  te verwijderen, dan een uit de andere groep. Verwijderd men dus zoo een electron, dan heeft men een iets stabielere configuratie, dan wanneer men een met  $j_i = l_i - \frac{1}{2}$  wegneemt. Dit betekent dus, dat in de Röntgenspectra het energieniveau met  $j = l_i + \frac{1}{2}$  lager ligt, dan dat met  $j = l_i - \frac{1}{2}$ , in tegenstelling met de alkalispectra<sup>1)</sup>.

Dat voor de Röntgentoestanden in het algemeen schema B zal gelden is wel zeer waarschijnlijk. Vooral bij de elementen met groote kernlading is het energieverschil van het doublet zeer groot, dus de koppeling tusschen  $l_i$  en  $s_i$  zeer sterk. Maar ook in de gevallen waar men niet kan verwachten, dat het koppelingsschema B geldt, maar wellicht het schema van RUSSELL en SAUNDERS, leert de ervaring, dat de hier gegeven doubletformule nog geldig is. Een bevredigende verklaring is hiervoor nog niet gegeven. Vergelijk hiervoor de voetnoot bij § 45.

Het komt soms voor, dat uit het binnenste van een atoom twee

1) Daar één electron uit een volledige groep ontbreekt, is de totaalresultante  $j$  gelijk aan  $j$ , van dat eene electron, want de volle groep had  $j = 0$  (§ 48).

electronen tegelijk verwijderd zijn. Men spreekt dan van Röntgen-vonkspectra, analoog aan de optische vonkspectra. Men kan nu onderzoeken wat voor toestanden men krijgt wanneer beide electronen uit verschillende electronengroepen zijn, welke bij de Röntgenspectra in het algemeen slechts geringe wisselwerking met elkaar hebben. Wij zullen hier als voorbeeld het geval behandelen, dat beide electronen uit dezelfde groep verwijderd worden. Nemen wij als voorbeeld electronen met  $l_i = 1$  dus in een  $p$ -baan. Wij moeten nu weer de opbouwregels van PAULI met het equivalentieverbod toepassen, zooals dat in § 48 werd beschreven. Wij geven echter nu elk electron de quantumgetallen  $n_i$ ,  $l_i$ ,  $j_i$  en  $m_i$ . Twee  $p$ -electronen geven dan weer dezelfde vijf toestanden als in § 48. De energieniveaux liggen nu echter anders. Eerst heeft men de mogelijkheid dat voor beide electronen  $j_i = \frac{1}{2}$  is. Dit geeft aanleiding tot een toestand met  $j = 0$ . Dan kan één electron  $j_i = \frac{1}{2}$  en het andere  $j_i = 1\frac{1}{2}$  hebben. Dit geeft een toestand met  $j = 1$  en een met  $j = 2$ . Ten slotte kunnen beide  $j = 1\frac{1}{2}$  hebben en vindt men een toestand met  $j = 2$  en een met  $j = 0$ . Bij de Röntgenspectra zullen deze laatste twee niveaux het laagste liggen. Op een afstand, welke iets groter zal zijn dan de gewone doubletstand, volgen dan de voorlaatste twee niveaux en dan weer een evengrooten afstand hooger, het eerste niveau. Er doen zich bij dit voorbeeld nog eenige interessante questies voor in verband met de mogelijke overgangen; wij kunnen hier echter niet nader daarop ingaan.

Ongeveer hetzelfde geval, als hier voor de Röntgenspectra werd besproken, heeft men in de optische spectra bij den grondtoestand van Pb. Hier echter heeft men een groep waarin werkelijk twee  $p$ -electronen aanwezig zijn en deze dus niet aan een volledige groep ontbreken. De niveaux liggen dan ook in omgekeerde volgorde als

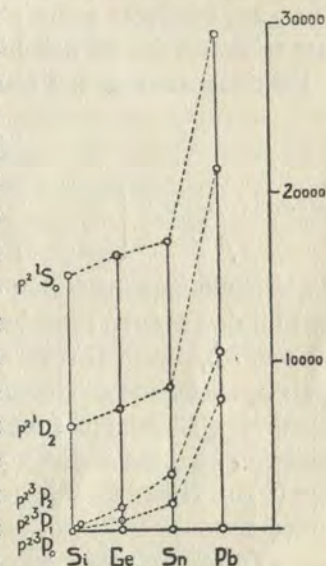


Fig. 14. Overgang van koppelingsschema A naar B voor twee equivalente  $p$ -electronen.



bij de Röntgenspectra. Overigens toonen de waargenomen waarden van den splitsingsfactor  $g$  (§ 41) dat hier het schema  $B$  nog niet volkomen streng geldt.

Geldt echter schema  $A$ , dan moet men voor den Röntgenvonktoestand verwachten, dat deze op de in § 48 aangegeven wijze in  $^3P$ , een  $^1S$  en een  $^1D$ -toestand uiteenvalt. Het eenige, wat men dan zeggen kan, is dat het triplet net omgekeerd zal liggen als bij de optische spectra en dat de totale tripletgrootte, volgens formule 35 van § 45, ongeveer gelijk aan den gewonen doubletafstand zijn zal. Het tripletniveau zal ook hier wel lager liggen dan de andere.

De totale energie van een Röntgentoestand is:

$$E = \frac{Rhc (Z - \sigma_1)^2}{n_1^2} \quad 38$$

$$- \frac{Rhc\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n_i^3} \left[ \frac{3}{4ni} - \frac{1}{l_i + \frac{1}{2}} + \frac{j(j+1) - s_i(s_i+1) - l_i(l_i+1)}{2 l_i(l_i + \frac{1}{2})(l_i+1)} \right]$$

De afschermingsconstanten  $\sigma_1$  en  $\sigma_2$  zullen verschillend zijn, omdat men bij den eersten term het gemiddelde van  $Z_{eff}^2$ , bij den anderen dat van  $Z_{eff}^4$  heeft. Dus verwacht men  $\sigma_1 > \sigma_2$ . Verder zullen zoowel  $\sigma_1$  als  $\sigma_2$  alleen van de electronenconfiguratie afhangen, dus in eerste benadering alleen een functie van  $n_i$  en  $l_i$  zijn. De niveaus met gelijke  $n_i$  en  $j$  maar met verschillende  $l_i$ , vielen bij  $H$  en  $H_e^+$  samen (§ 18). Hier echter liggen ze op een afstand, die aan de formule voldoet:

$$\sqrt{\frac{E(n_i, j, l_i')}{Rhc}} - \sqrt{\frac{E(n_i, j, l_i'')}{Rhc}} = \frac{\sigma_1(n_i, l_i') - \sigma_1(n_i, l_i'')}{n_i} \quad 39$$

Voor bepaalde waarden der quantumgetallen is dit verschil door het geheele periodiek systeem vrij constant. Men heeft hier te doen met de door G. HERTZ <sup>1)</sup> gevonden afschermingsdoublets.

1) G. HERTZ. ZS. f. Phys. 3, 19, 1920. Bij de afleiding van form. 39 uit form. 38 mag men natuurlijk den term met  $\alpha$  verwaarloozen.

## KORT HISTORISCH OVERZICHT VAN HET VECTORMODEL

De geschiedenis van het vectormodel is zoo ingewikkeld en bevatte oorspronkelijk zooveel onjuistheden, dat het onmogelijk is uit de litteratuur een duidelijk inzicht in dit onderwerp te krijgen. Wij geven daarom hier een korte historische schets van de ontwikkeling van het vectormodel. Hierin is alleen de aandacht gevestigd op hetgeen ook nu nog van belang is en waar men dus bij lezing der betreffende verhandelingen speciaal op moet letten.

Het eerst werd het vectormodel ingevoerd door A. LANDÉ <sup>1)</sup>. Het was toen nog in zijn eenvoudigsten vorm en bestond slechts uit de vectoren  $s$  en  $l$  en hun resultante  $j$ . Het oorspronkelijk door SOMMERFELD ingevoerde quantumgetal  $j$  werd door LANDÉ reeds met het totale impulsmoment van het atoom geïdentificeerd, zijn meening over de beteekenis der quantumvectoren  $s$  en  $l$  was echter nog verkeerdt.

In 1921 begon het belangrijke werk van LANDÉ <sup>2)</sup> over het anomale Zeeman-effect, dat aan vroeger werk van VAN LOHUIZEN <sup>3)</sup> aansloot. In deze verhandeling voerde LANDÉ voor het eerst den splitsingsfactor  $g$  in. Men kende toen echter slechts alleen singulet-, doublet- en tripletspectra.

M. A. CATALÁN <sup>4)</sup> ontdekte kort daarna het bestaan van hogere multipliciteiten. SOMMERFELD <sup>5)</sup> sloot de resultaten van CATALÁN bij het vectormodel aan, terwijl toen LANDÉ <sup>6)</sup> de  $g$ -formule en intervalregels publiceerde, welke, zooals wij nu weten, alleen bij

- 1) Verh. d. Phys. Ges. 21, 585, 1919.
- 2) ZS. f. Phys. 5, 231, 1921.
- 3) Versl. Akad. Amsterdam. Mei 1919.
- 4) Phil. Trans. London A 223, 127, 1922.
- 5) Ann. der Phys. 70, 32, 1923.
- 6) ZS. f. Phys. 15, 189, 1923.



het koppelingsschema van RUSSELL en SAUNDERS geldig zijn. Dit werk van LANDÉ werd gesteund door metingen van het Zeeman-effect door H. GIESELER<sup>1)</sup> en E. BACK<sup>2)</sup>. Het gevolg hiervan was, dat in korten tijd een groot aantal spectra werden geanalyseerd. Dank zij het feit, dat het schema van RUSSELL en SAUNDERS<sup>3)</sup> zoo veel in de spectra voorkomt, stootte men aanvankelijk niet op moeilijkheden, ook al kende men de juiste beteekenis van de vectoren  $s$  en  $l$  nog niet. Zelfs gelukte het ook het Paschen-Back-effect<sup>4)</sup> voor de multiplets volledig te behandelen, eveneens de intensiteitsformules<sup>5)</sup>.

Langzamerhand kwamen er echter een aantal tegenstrijdigheden te voorschijn. Het heeft natuurlijk nu geen zin meer, de vroegere foute meeningen hier uiteen te zetten. Men vindt een samenvatting van deze moeilijkheden in een overzicht in Physica<sup>6)</sup>. In de eerste plaats waren het LANDÉ<sup>7)</sup> zelf en PAULI<sup>8)</sup>, die er op wezen, dat het vectormodel onjuiste resultaten gaf. Van veel belang was ook, dat LANDÉ<sup>9)</sup>, MILLIKAN en BOWEN<sup>10)</sup> formule 15 van § 16 empirisch gevonden hadden. Deze formule bleek in wezen hetzelfde te zijn, als de door SOMMERFELD opgestelde formule 37 voor de Röntgen-doublets. Tot dien tijd meende men de theoretische gronden voor deze formule begrepen te hebben; het werk van MILLIKAN en BOWEN en LANDÉ toonde echter, dat de geldigheid dezer formule een groot raadsel was.

Daarop verscheen de belangrijke verhandeling van PAULI<sup>11)</sup>, waarin hij het equivalentieverbod en de opbouwregels publiceerde. Hij gaf elk electron van een atoom in een sterk magneetveld de

- 1) Ann. der Phys. 69, 147, 1922.
- 2) ZS. f. Phys. 15, 206, 1923.
- 3) vgl. § 35 en verder.
- 4) W. PAULI. ZS. f. Phys. 16, 155, 1923; 20, 371, 1924.  
A. LANDÉ. ZS. f. Phys. 19, 112, 1923.
- 5) Voornamelijk door R. DE L. KRONIG. ZS. f. Phys. 31, 885, 1926; 33, 261, 1926.  
Vergelijk ook H. HÖNL. Ann. der Phys. 79, 273, 1926.
- 6) S. GOUDSMIT. Physica 5, 266, 1925.
- 7) ZS. f. Phys. 24, 441, 1923.
- 8) ZS. f. Phys. 31, 373, 1925.
- 9) ZS. f. Phys. 25, 46, 1924.
- 10) Phys. Rev. 23, 764; 24, 209, 1924.
- 11) ZS. f. Phys. 31, 765, 1924.

vier quantumgetallen  $n_i$ ,  $l_i$ ,  $j_i$  en  $m_i$  en gaf tevens zijn methode voor de berekening der  $g$ -waarden. Het lag nu voor de hand elk electron de quantumgetallen  $s_i$  en  $l_i$  toe te kennen en de opbouwregels van PAULI toe te passen met behulp der quantumgetallen  $n_i$ ,  $l_i$ ,  $m_{l_i}$ ,  $m_{s_i}$ <sup>1)</sup>. Hierdoor werd aangetoond, dat de opbouwregels van PAULI in het algemeen tot hetzelfde resultaat leiden, als de kort te voren door RUSSELL en SAUNDERS<sup>2)</sup> empirisch gevonden opbouwregels met behulp der quantumvectoren, het schema van RUSSELL en SAUNDERS. HEISENBERG<sup>3)</sup> kwam langs een anderen weg tot dezelfde resultaten en gaf bovendien nog de beperkingsregels voor het geval, dat twee electronen tegelijk springen. Ook drukte hij voor het eerst duidelijk uit, dat er nog ander koppelingsmogelijkheden tusschen de quantumvectoren kunnen bestaan dan die van RUSSELL en SAUNDERS. De verdere theoretische beschouwingen van deze verhandeling bleken echter spoedig onjuist te zijn.

Nadat in de vorige verhandelingen slechts enkele voorbeelden<sup>4)</sup> gegeven waren, paste F. HUND<sup>5)</sup> met zeer veel succes de resultaten toe op het omvangrijke empirische materiaal. Zijn werk leidde tot de ontwarring van een zeer groot aantal spectra, die tot dien tijd moeilijkheden opgeleverd hadden. S. GOUDSMIT en G. E. UHLENBECK<sup>6)</sup> gaven een samenvatting der verschillende koppelingsmogelijkheden en hun  $g$ -formules.

Dit alles gebeurde, zonder dat men dieper op de beteekenis van den quantumvector  $s_i$  inging. Door het werk van RUSSELL en SAUNDERS was het wel reeds zeker wat  $l_i$  beteekende. Op dat tijdstip lag dus de hypothese van het roterende electron<sup>7)</sup> wel zeer voor de hand.

Intusschen was door HEISENBERG<sup>8)</sup> den grondslag voor de Nieuwe

- 1) S. GOUDSMIT. ZS. f. Phys. 32, 794, 1925.
- 2) Astroph. Journ. 61, 38, 1925.
- 3) ZS. f. Phys. 32, 841, 1925.
- 4) Eenige grondtoestanden bij W. PAULI en het Ne-spectrum bij S. GOUDSMIT.
- 5) ZS. f. Phys. 33, 345; 34, 296, 1925.
- 6) ZS. f. Phys. 35, 618, 1926.
- 7) G. E. UHLENBECK en S. GOUDSMIT. Naturw. 13, 953, 1925.  
Nature 107, 264, 1926.
- 8) ZS. f. Phys. 33, 879, 1925.



Quantummechanica gelegd, welke zich spoedig verder ontwikkelde <sup>1)</sup>. HEISENBERG en JORDAN <sup>2)</sup> pasten de Nieuwe Mechanica toe op het model van het roteerend electron en toonden aan, dat deze inderdaad de reeds vooraf vermoede formules voor de doubletstructuur en het Zeeman-effect leverde.

In den laatsten tijd is het belangrijkste werk over dit onderwerp, de verhandelingen van HEISENBERG <sup>3)</sup> over de spectra met meer electronen. Hierin werd de Nieuwe Quantummechanica op het meerlichamenprobleem toegepast en de verklaring gegeven voor de schijnbare groote wisselwerking tusschen de electronenrotaties (§ 28).

Voor de volledige litteratuur en het empirische materiaal verwijzen we naar het onlangs verschenen boek van F. HUND, *Linienspektren und Periodisches System* (SPRINGER, Berlin 1927).

1) Een groot aantal artikelen door W. HEISENBERG, M. BORN, W. PAULI, O. KLEIN, P. JORDAN e. a. in *ZS. f. Phys.*; E. SCHRÖDINGER in *Ann. der Phys.*; DIRAC in *Proc. Roy. Soc. London*. Een overzicht geeft W. HEISENBERG, *Naturw.* 55, 77, 1926.

2) *ZS. f. Phys.* 35, 557, 1926.

3) *ZS. f. Phys.* 38, 411; 39, 499, 1926; 41, 239, 1927.

## STELLINGEN

### I

De theorie der sterrenspectra van FOWLER en MILNE, hoewel een verbetering zijnde van de theorie van SAHA, is toch nog ongeschikt voor practische toepassingen.

### II

Door vereenvoudiging en uitbreiding van de methode toegepast in probleem 50 van CZUBER, *Geometrische Wahrscheinlichkeiten*, kan men algemeen het gemiddelde oppervlak bepalen, dat  $n$  figuren bedekken, wanneer ze op een willekeurige figuur geworpen worden.

### III

Bij de behandeling van den bouw en de eigenschappen der spectra zullen de modelvoorstellungen, die op de oude quantumtheorie berusten, steeds hun beteekenis blijven behouden.

### IV

De in den laatsten tijd van verschillende zijden uitgeoefende critiek op de indeeling van het Periodiek Systeem in electronengroepen op de wijze van MAINSMITH en STONER is onjuist.

Verg. b. v. SAHA und RAY, *Phys. Zeit.* 28, 221, 1927.

### V

Dat de intensiteitsmetingen in het ijzerspectrum afwijkingen vertoonen tegenover de intensiteitsformules voor Multiplets, is geheel in overeenstemming met de verwachtingen.

J. B. VAN MILAAN, *ZS. f. Phys.* 34, 921; 38, 427.



## VI

Door een eenvoudige beschouwing uit de waarschijnlijkheidsrekening kan men inzien, dat de corpusculaire interpretatie van het ideale gas en de interpretatie door eigentrillingen dan en slechts dan gelijke resultaten geven, als men gebruik maakt van den verbodregel van PAULI.

## VII

Bijna al het experimenteele materiaal over zeer enge fijnstructuren van spectraallijnen is onbruikbaar. Slechts combinatie van tralieopnamen en interferentiemethoden geeft betrouwbare resultaten.

## VIII

De tegenwoordige theorie van het ZEEMANeffect toont, dat de methode van BABCOCK om uit een groot aantal absolute metingen van het ZEEMANeffect een zeer nauwkeurige waarde van  $\frac{e}{m}$  te bepalen, niet juist is.

Astroph. Journ. 58, 149, 1923.

## IX

Ten onrechte meent CANTOR (Geschichte der Mathematik I, pag. 45.), dat de figuur op de Egyptische papyrus SALLIER IV geen rekenbord kan voorstellen. Ook is het voorbarig om uit de weinige gegevens van het Egyptische rekenboek van AHMES te besluiten, dat de Egyptenaren toen de juiste berekening van het oppervlak van een driehoek niet kenden.

---



