

## Zur Quantentheorie der Linienstruktur und der anomalen Zeemaneffekte.

Von **Werner Heisenberg** in München.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 17. Dezember 1921.)

Die große Regelmäßigkeit und Gesetzmäßigkeit der Aufspaltungsbilder im anomalen Zeemaneffekt ist in letzter Zeit mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden. Zunächst hat Back<sup>1)</sup>, dem man ja auch das empirische Material wesentlich verdankt, den einheitlichen Aufbau der Zeemantypen klargelegt. Dann hat insbesondere Landé<sup>2)</sup> in Weiterführung des quantentheoretischen Standpunktes, wie er im „magnetooptischen Zerlegungssatz“ von Sommerfeld<sup>3)</sup> eingenommen wurde und unter Verwendung von dessen „inneren Quantenzahlen“, die magnetischen Aufspaltungen für kleine Felder in einfache quantentheoretische Formeln zusammengefaßt, die sich auch extrapolatorisch gut bewährt haben. In Teil II<sup>4)</sup> versucht Landé bereits, seinen Formeln gewisse modellmäßige Vorstellungen unterzulegen. In allerletzter Zeit haben Paschen und Back<sup>5)</sup> merkwürdige magnetische Eigenschaften der zusammengesetzten Dubletts und Triplets aufgedeckt, die mit dem behandelten Problem in innigem Zusammenhang zu stehen scheinen. Ein weiterer Ausbau des empirischen Materials kann noch dadurch erfolgen, daß man die Voigtische Theorie der *D*-Linienaufspaltung bzw. deren von Sommerfeld<sup>6)</sup> herrührende Vereinfachung in die Sprache der Quantentheorie übersetzt. Bei den Dubletts können wir dann den ganzen Übergang von kleinen magnetischen Feldern (anomaler Zeemaneffekt) bis zum Paschen-Backeffekt genau verfolgen. — Von einer Theorie aller dieser Erscheinungen müssen wir fordern, daß sie 1. die Linienstruktur aller Elemente qualitativ und, soweit dies ohne Kenntnis der Einzelheiten der Modelle möglich ist, quantitativ erklärt, und daß sie 2. das gesamte bisherige empirische Material über anomale Zeemaneffekte, also auch den Übergang zum Paschen-Backeffekt, darstellt. Bevor wir zur Entwicklung einer Theorie übergehen, soll das empirische Material

<sup>1)</sup> E. Back, Die Naturwissenschaften **9**, 199, 1921.

<sup>2)</sup> A. Landé, ZS. f. Phys. **5**, 231, 1921.

<sup>3)</sup> A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **63**, 221, 1920.

<sup>4)</sup> A. Landé, ZS. f. Phys. **7**, 398, 1921.

<sup>5)</sup> Zeemanjubiläumshft, Physica **1**, 261, 1921.

<sup>6)</sup> A. Sommerfeld, Götting. Nachr. 1914, März; ZS. f. Phys. **8**, 257—272, 1922.

noch einmal kurz zusammengefaßt werden; für die Begründung und Prüfung verweisen wir auf die genannten Abhandlungen oder auf die im Erscheinen begriffene Neuauflage des Buches<sup>1)</sup> von Sommerfeld.

### I. Dublettstruktur.

Ist  $\Delta v_n$  die normale magnetische Aufspaltung, gemessen durch  $\Delta v_n = \frac{1}{4\pi} \frac{e}{m c} H$ , und  $\Delta v$  der ursprüngliche Linienabstand im Dublett bzw.  $\Delta v \cdot h$  die Energiedifferenz der beiden Dubletterme, und endlich  $v$  das Verhältnis:  $v = \frac{\Delta v}{\Delta v_n}$ , so ist nach Landé für  $v \sim \infty$  die Zusatzenergie eines Energieniveaus im Magnetfeld, dessen azimutale Quantenzahl  $n$ , dessen „innere“ Quantenzahl<sup>2)</sup>  $n_J$  sei, gegeben durch

$$\Delta E = \frac{n_J \cdot m^*}{n - \frac{1}{2}} \cdot \Delta v_n \cdot h, \quad (1)$$

wo  $m^*$  eine magnetische Quantenzahl ist, die die Werte  $\pm \left( \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots \right)$  annehmen kann<sup>3)</sup>, mit der Nebenbedingung  $|m^*| < n_J$ . Wir können diese Formel auch so schreiben:

$$\Delta E = m^* \left( 1 \pm \frac{1}{2n-1} \right) \Delta v_n \cdot h, \quad (2)$$

wobei das obere Vorzeichen für das obere Dublettniveau ( $n_J = n$ ), das untere für das untere Niveau ( $n_J = n - 1$ ) gilt. Ferner besagt die viel allgemeinere Voigtsche Theorie<sup>4)</sup>, in ihrer Extrapolation, folgendes: Ist  $\bar{E}$  das Mittel der Energien der beiden Dubletterme, so ist die Gesamtenergie gegeben durch:

$$E = \bar{E} + \Delta v_n \cdot h \left[ m^* \pm \frac{1}{2} \sqrt{v^2 + 2 \frac{m^*}{n^*} v + 1} \right]. \quad (3)$$

<sup>1)</sup> A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., Braunschweig 1922, Kapitel 6.

<sup>2)</sup> Die Sommerfeldsche Bezeichnung  $n_i$  ändern wir ab in  $n_J$ , um anzudeuten, daß bei den Dubletts, wie später entwickelt werden soll und wie auch schon von Landé vermutet wurde,  $n_J$  die Quantenzahl des Gesamtimpulses des Atoms darstellt. Bei den Triplets ist der Zusammenhang zwischen  $n_J$  und dem gesamten Drehimpuls jedoch komplizierter.

<sup>3)</sup> Diese „Halbzahligkeit“ deuten wir durch das Symbol  $m^* = m - \frac{1}{2}$  an. Ebenso sei  $n^* = n - \frac{1}{2}$ .

<sup>4)</sup> Ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung bei Li,  $\lambda = 6708$  zeigt Kent, Astrophys. Journ. 40, 348, 1914.

Diese Formel enthält natürlich (1) und (2) in sich. Für kleine Felder ist nämlich  $v$  sehr groß; entwickeln wir also nach Potenzen von  $\frac{1}{v}$ , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} E &= \bar{E} + \Delta v_n \cdot h \left[ m^* \pm \frac{v}{2} \left( 1 + \frac{m^*}{n^*} \frac{1}{v} \right) \right] \\ &= \bar{E} \pm \frac{\Delta v}{2} \cdot h + \Delta v_n \cdot h \cdot m^* \left( 1 \pm \frac{1}{2n-1} \right). \end{aligned}$$

Für große Felder, also  $v \sim 0$ , gibt die Formel (3) den Paschen-Backeffekt:

$$E = \bar{E} + \Delta v_n \cdot h \cdot \left( m^* \pm \frac{1}{2} \right);$$

$m^* \pm \frac{1}{2}$  ist nämlich eine ganze Zahl. Durch die Formel (3) wird also das ganze empirische Material der Dubletts beschrieben.

## II. Tripletstruktur.

Hier gilt für kleine Felder nach Landé die folgende Formel für die Zusatzenergie im Magnetfeld:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= m \left( 1 + \frac{1}{n} \right) \Delta v_n \cdot h && \text{für } n_J = n; \\ \Delta E &= m \left( 1 - \frac{1}{n} + \frac{1}{n-1} \right) \Delta v_n \cdot h && \text{für } n_J = n-1; \\ \Delta E &= m \left( 1 - \frac{1}{n-1} \right) \Delta v_n \cdot h && \text{für } n_J = n-2. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die magnetische Quantenzahl  $m$  soll jetzt eine ganze Zahl sein mit der Nebenbedingung

$$|m| \leq n_J.$$

Für starke Felder haben wir auch hier den Paschen-Backeffekt. Ein Analogon zur Voigtschen Theorie der  $D$ -Linien für den Übergang von schwachen zu starken Feldern existiert bei den Triplets nicht.

Nachdem wir so alle bisherigen Messungen und Beobachtungen in ein einfaches Quantenschema geordnet haben, soll die Frage nach der modellmäßigen Deutung aufgenommen werden.

§ 1. Allgemeine Annahme über Dublettatome. Im periodischen System der Elemente ist für die Linienstruktur eine Eigenschaft außerordentlich charakteristisch: Dublettstruktur ist stets mit ungerader Valenz verbunden, Tripletstruktur mit gerader Valenz. Dieser Satz ist schon von Rydberg <sup>1)</sup> ausgesprochen worden, exakter

<sup>1)</sup> A. Rydberg, *Astrophys. Journ.* 6, 239, 1897.

begründet wurde er von Sommerfeld<sup>1)</sup>. Die einfachste Deutung dieser Tatsache würde in der Annahme liegen, daß bei den Dubletts ein, bei den Triplets zwei äußere Elektronen durch losere Kopplung eine gewisse ausgezeichnete Rolle spielen.

Wir beschreiben also ein „Dublettatom“, speziell z. B. ein Alkali, in folgender Weise:

Es besteht aus einem um den Kern gruppierten, stärker zusammengekoppelten Komplex von Elektronen, den wir in Zukunft den „Atomrumpf“ nennen wollen, und einem äußeren Elektron, dem „Serienelektron“ oder „Valenzelektron“. Im Normalzustand, der durch den Term  $1s$  gegeben ist, hat das ganze Atom den Drehimpuls  $1 \cdot \frac{h}{2\pi}$ .

Den Faktor  $\frac{h}{2\pi}$  wollen wir in Zukunft der einfacheren Ausdrucksweise halber weglassen und sagen: Das ganze Atom hat im Normalzustand den Impuls 1. Dies entspricht der bisher üblichen Annahme über den  $s$ -Term. Nun fragt sich: Können wir über den Impuls des äußeren Elektrons allein eine Aussage machen? Zunächst ist klar, daß dieser Impuls keineswegs konstant sein wird; im Verlauf der Bewegung wird vielmehr Impulsmoment vom Rumpf auf das Elektron und umgekehrt übergehen. Wir wollen jetzt die für alles folgende grundlegende Annahme machen, daß im zeitlichen Mittel die Verteilung des Impulses zwischen beiden eine gleiche, also der mittlere Impuls des äußeren Elektrons wie der des Rumpfes  $\frac{1}{2}$  sei. Diese Annahme ist identisch mit der folgenden: Das äußere Elektron ist hinsichtlich seines Impulses analog gequantelt, wie ein (relativistisches) Wasserstoffatom, jedoch mit der Quantenzahl  $\frac{1}{2}$ . Damit wir die letztere Form der Annahme aus der ersten ableiten, bemerken wir:

Um die stationären Bahnen des äußeren Elektrons festzulegen, benutzt man Winkelvariable<sup>2)</sup>, deren Einführung, wie sich aus der Tatsache der Serienspektren folgern läßt, derjenigen bei Wasserstoff nachzubilden ist. Durch die erste Quantenbedingung wird dann bekanntlich die allgemeine Serienform festgelegt:

$$E = - \frac{R \cdot h}{m^2},$$

wobei  $R$  die Rydbergzahl und  $m$  die in den Serien auftretende Gesamtquantenzahl ist. Dieses  $m$  hat natürlich nichts mit der magnetischen Quantenzahl der Einleitung zu tun.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. I. c. oder „Atombau“ 3, Kap. 6, § 6; 467.

<sup>2)</sup> Vgl. etwa Kramers, ZS. f. Phys. 3, 199, 1920.

Die zweite, uns interessierende, Quantenbedingung liefert das Auseinandertreten der Balmerreihe in die verschiedenen ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  usw.) Serien. Sie lautet:

$$\int_0^{2\pi} p d\beta = n^* \cdot h.$$

Hierin bedeutet  $p$  das Impulsmoment des Elektrons,  $\beta$  die ihm konjugierte Winkelvariable, nämlich den Winkel, den die große Achse der Bahn mit einer Koordinatenachse (bei Polarkoordinaten  $\varphi = 0$ ) einschließt.  $n^*$  sei die „Impulsquantenzahl“ des äußeren Elektrons. Auf der linken Seite steht offenbar das  $2\pi$ -fache des zeitlichen Mittelwertes von  $p$ , wenn dieser Mittelwert über einen vollen Perihelumlauf erstreckt wird. Da innerhalb eines Perihelumlaufs das Elektron oft in seiner Bahn kreist, so wird sich dieser Mittelwert  $p$  in hinreichender Näherung nicht von dem oben definierten, der gleich  $1/2$  gesetzt wurde, unterscheiden.

Wir schließen also aus  $\bar{p} = 1/2$  in der Tat  $n^* = 1/2$  für die Grundbahn ( $1s$ ), ebenso für jede Bahn ( $ms$ ).

Wir nehmen jetzt an, daß der Atomrumpf seinen mittleren Impuls  $1/2$  auch in den angeregten Zuständen behalten soll. Für das äußere Elektron bedenke man, daß die in den Serienformeln auftretende Quantenzahl  $m$  stets ganzzahlig ist und daß  $m$  als Summe der Impulsquantenzahl und der radialen Quantenzahl betrachtet werden kann. Daraus folgt, daß die radiale Quantenzahl halbzahlig, d. h. mit den Werten ( $1/2$ ,  $3/2$  ...) fortschreitet und daß ihr Minimalwert  $1/2$ , nicht 0 ist<sup>1)</sup>. Der Minimalwert von  $m$  wird dementsprechend  $n^* + 1/2$ , wenn wir das eben geschilderte Verhalten der radialen Quantenzahl auch für die anderen Serienterme fordern. Nun ist der Minimalwert von  $m$  identisch mit der bisher üblichen konventionellen azimuthalen Quantenzahl  $n$ . Wir erhalten so:

$$n^* = n - 1/2. \quad (5)$$

Es ergibt sich also das folgende Atommodell: In der Mitte ein „Rumpf“ mit dem mittleren Impuls  $1/2$ , außen ein Elektron mit dem mittleren Impuls  $n - 1/2$ . Jetzt entsteht die Frage: Wodurch ist die relative Lage dieser beiden Drehimpulse  $n - 1/2$  und  $1/2$  festgelegt? Hier ist nun zu bedenken, daß zwischen diesen beiden Impulsen eine magnetische Wechselwirkung besteht, die sich, für ein spezielles Atom-

<sup>1)</sup> Schrödinger (ZS. f. Phys. 4, 347, 1921) macht es wahrscheinlich, daß in den  $s$ -Termen der Minimalwert von  $m$  gleich 2, der der radialen Quantenzahl also gleich  $3/2$  ist. In den anderen Serientermen haben wir aber den Minimalwert  $1/2$  als gesichert zu betrachten.

modell, genau berechnen läßt. Sei  $\vartheta$  der Winkel zwischen den beiden Impulsachsen, so ist die magnetische Wechselwirkungsenergie

$$\Delta E \text{ prop. } H_i \cos \vartheta.$$

$H_i$  sei das Magnetfeld, welches das Valenzelektron in der Nähe des Rumpfes erzeugt.

Der Proportionalitätsfaktor wird (vgl. Einleitung): Impuls des Rumpfes  $\propto \frac{e}{2 m c}$ .

Also beträgt die Wechselwirkungsenergie

$$\Delta E = \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2 m c} H_i \cos \vartheta. \quad (6)$$

Der Winkel  $\vartheta$  ist hierbei jedoch nicht beliebig, sondern nach Sommerfeld<sup>1)</sup> durch die sogenannte räumliche Quantelung festgelegt. Das Prinzip der räumlichen Quantelung besagt folgendes: Außer dem Impulsvektor ist auch seine Projektion auf die Achse eines etwaigen magnetischen Feldes, also die Komponente des Impulses um die Feldachse, bestimmt durch feste Quantenzahlen.

Nach unserer Annahme (5)

$$n^* = n - \frac{1}{2}$$

schreitet der mögliche Impuls des Elektrons halbzahlig ( $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ) fort. Wir müssen dasselbe auch von der Projektion seines Impulsvektors auf die Feldachse (also hier auf die Achse des vom Rumpf herrührenden inneren Magnetfeldes) fordern. Diese Notwendigkeit ergibt sich schon daraus, daß wir jedenfalls die (bei Abwesenheit äußerer Felder!) mechanisch natürlichste Stellung  $\vartheta = 0$ ,  $\cos \vartheta = 1$  in den Bereich der Möglichkeit zu ziehen haben.

Bei dieser Annahme folgt für die mögliche relative Lage des Atomrumpfes und des Valenzelektrons

$$n^* \cos \vartheta = m_i^*. \quad (7)$$

Für die Quantelung im äußeren Felde wenden wir gleich die analoge Gleichung

$$n^* \cos \vartheta_1 = m^* \quad (7a)$$

an, deren Bedeutung wir in § 2, S. 297 und S. 300, Gleichung (17) näher erläutern werden.

Hier bedeutet  $m_i^*$  eine „innere“ magnetische Quantenzahl. Diese kann, wie später auseinandergesetzt werden soll, im Falle der Dublettatome nur die beiden Werte  $+n^*$  und  $-n^*$  annehmen; also ist

$$\cos \vartheta = \pm 1.$$

<sup>1)</sup> A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51, 1, 1916, § 7.

Wir erhalten daher für unser Atommodell zwei fundamentale Stellungen:

1. Die Richtung der beiden Impulsvektoren  $n - 1/2$  und  $1/2$  ist gleich;
2. sie ist genau entgegengesetzt.

Der Gesamtimpuls des ganzen Atoms ist im ersten Falle

$$n - 1/2 + 1/2 = n,$$

im zweiten Falle

$$n - 1/2 - 1/2 = n - 1.$$

Diese beiden Möglichkeiten liefern, wie wir behaupten, die beiden verschiedenen Dublettenergierterme<sup>1)</sup>. Die Bedeutung der inneren Quantenzahl  $n_J$  ergibt sich dann von selbst; sie stellt den Gesamtimpuls des Atoms dar, während  $n$  die Summe der absoluten Beträge der beiden Impulse — Elektron—Rumpf — angibt. Dem entspricht es, daß ein Dublettniveau mit der azimuthalen Quantenzahl  $n$  stets in zwei Niveaus mit den inneren Quantenzahlen  $n_J = n$  und  $n_J = n - 1$  zerfällt. Die Energiedifferenz dieser beiden Dublettniveaus folgt aus (6) und (7) zu<sup>2)</sup>:

$$h \cdot \Delta v = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2mc} H_i - \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2mc} \cdot H_i,$$

also

$$\Delta v = \frac{1}{4\pi} \frac{e}{mc} \cdot H_i. \quad (8)$$

Hierin bedeutet  $\Delta v$  den in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) gemessenen Abstand der beiden Linien.

Damit haben wir eine Hypothese über das Wesen der Dublettstruktur eingeführt; wir wollen sehen, wie sie sich dem Problem der anomalen Zeemaneffekte gegenüber bewährt.

§ 2. Verhalten der Dublettatome im äußeren Magnetfelde.  $H$  sei die Stärke eines äußeren magnetischen Feldes. Wir führen, wie in der Einleitung, die Größe

$$\Delta v_n = \frac{1}{4\pi} \frac{e}{mc} \cdot H$$

ein und setzen

$$v = \frac{\Delta v}{\Delta v_n} = \frac{H_i}{H}.$$

<sup>1)</sup> Es wäre hier die Frage aufzuwerfen, weshalb der  $s$ -Term nicht doppelt ist. Wenn wir mit Schrödinger annehmen müssen, daß das  $s$ -Elektron in den Rumpf eindringt, so ist eine Auszeichnung des gleichsinnigen Drehimpulses sehr plausibel. Jedenfalls müßte die ungleichsinnige zweite Bahnmöglichkeit eine ganz andere Energie — wohl eine sehr viel kleinere — ergeben. Die Beobachtung scheint aber ein in Strenge einheitliches  $s$ -Niveau zu verlangen.

<sup>2)</sup>  $H_i$  hat für beide Niveaus dieselbe Größe, da diese nur vom äußeren Elektron abhängt, das in beiden Fällen wesentlich dieselbe Bahn beschreibt.

Um zunächst die Stellung der Bahn des äußeren Elektrons gegen das Feld zu definieren, führen wir ein räumliches Polarkoordinatensystem ein, dessen Polarachse dem Feldvektor  $H$  parallel geht, und beschreiben die Lage der mittleren Bahnebene (von der Bahnebene schlechtweg zu sprechen, hätte keinen Sinn, da die Bahn im allgemeinen nicht eben sein wird) durch den Winkelabstand <sup>1)</sup>  $\gamma_1$  der Knotenlinie von der Meridianebene  $\varphi = 0$  und durch den mittleren Impuls  $\bar{q}$  des Elektrons um die Feldachse. Der Winkel  $\vartheta_1$ , den die Impulsachse des äußeren Elektrons mit der Feldachse einschließt, ist dann festgelegt durch  $\cos \vartheta_1 = \frac{\bar{q}}{\bar{p}}$  ( $\bar{p}$  der mittlere Impuls des äußeren Elektrons). Die Koordinaten  $\gamma_1, \bar{q}$  sind als konjugierte Variable eines ungestörten Wasserstoffatoms hinreichend bekannt. Analog können wir die Lage des Atomrumpfes durch den Winkel  $\vartheta_2$  beschreiben, den sein Impulsvektor mit dem Feldvektor  $H$  einschließt (der dem  $q$  entsprechende Drehimpuls  $\bar{q}_2$  des Rumpfes um die Feldachse interessiert uns nicht weiter), und durch den Winkel  $\gamma_2$ , den wir als Winkel deuten zwischen  $\varphi = 0$  und der Schnittlinie einer zum Drehimpulsvektor des Rumpfes orthogonalen Ebene und der  $\varphi$ -Ebene. Der Winkel  $\vartheta_{12}$  zwischen den beiden Vektoren des mittleren Impulses  $n^* = n - \frac{1}{2}$  und  $1/2$  ist dann elementargeometrisch gegeben als

$$\cos \vartheta_{12} = \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos (\gamma_1 - \gamma_2).$$

Dazu merken wir an:

$$-\frac{\partial}{\partial \vartheta_2} \cos \vartheta_{12} = \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \cos (\gamma_1 - \gamma_2).$$

Jetzt sind wir in der Lage, den durch das innere und äußere Feld verursachten Energiezuwachs  $\Delta E$  als Funktion der Koordinaten zu schreiben.  $\Delta E$  spielt die Rolle einer Störungsenergie (daß man Dublettstruktur und Zeemaneffekt als „kleine Störung“ auffassen kann, ist ohne weiteres klar) und ist deshalb als ein zeitlicher Mittelwert definiert, wobei die zeitliche Mittelung über die längste Periode des ungestörten Systems zu erstrecken ist <sup>2)</sup>. Diese Mittelung ist der Grund dafür, daß, trotz der Inkonstanz des Impulses des Valenzelektrons einerseits, des Rumpfes andererseits, in die Energie der Zeemaneffekte nur die azimutale Quantenzahl eingeht. Wir erhalten so, wie in (6)

$$\Delta E = \Delta v_n \cdot h \left[ n^* \cos \vartheta_1 + \frac{1}{2} (\cos \vartheta_2 + v \cos \vartheta_{12}) \right]. \quad (9)$$

<sup>1)</sup> Der Index 1 bezieht sich auf das äußere Elektron, der Index 2 auf den Rumpf.

<sup>2)</sup> Bohr, On the Quantum theory of line spectra. Part II. S. 41 u. 87.



Hierbei rührt der erste Term vom Einfluß des äußeren Feldes auf das Serienelektron her; er könnte durch  $\Delta v_n \cdot 2\pi^-$  ersetzt werden. Der zweite Term bedeutet den Einfluß des äußeren Feldes auf den Rumpf, der dritte endlich vertritt die Wechselwirkungsenergie.

Einschaltungsweise wollen wir jetzt, bevor wir Ansatz (9) allgemein auswerten,  $\Delta E$  für den Grenzfall  $v \sim \infty$  für beliebige Werte von  $m_i^*$  festlegen und den Beweis nachholen, daß  $m_i^*$  nur die beiden Werte  $n^* = n - 1/2$ ;  $-n^* = -(n - 1/2)$  annehmen kann. Zu diesem Zweck stellen wir ein allgemeines Prinzip auf, das für eine beliebige Anzahl ( $\lambda$ ) möglicher Werte von  $m_i^*$  Gültigkeit haben soll.

Sind  $\Delta E_1, \Delta E_2 \dots \Delta E_\lambda$  die zu den möglichen Werten von  $m_i^*$ , nämlich  $m_{i_1}^*, m_{i_2}^* \dots m_{i_\lambda}^*$ , gehörigen Zusatzenergien, so muß gelten:

$$\sum_{k=1}^{\lambda} \Delta E_k = \lambda \cdot m^* \cdot \Delta v \cdot h + \text{const.} \quad (10)$$

Hierin bedeutet  $m^*$  die unten näher zu bestimmende magnetische Quantenzahl, von der wir hier nur die Eigenschaft voraussetzen, daß der Übergang  $m^* \rightarrow m^* \pi$ -Komponenten, der Übergang  $m^* \rightarrow (m^* + 1)$   $\sigma$ -Komponenten erzeugt. Die Konstante enthält auch die Terme der Wechselwirkungsenergie, die von  $m^*$  unabhängig sind. Ob  $m^*$ , wie hier geschrieben, halbzahlig oder ob es ganzzahlig ist, ist gleichgültig.

Dieses Prinzip kann etwa folgendermaßen begründet werden: Die Überlegungen, die Rubinowicz<sup>1)</sup> über die Ausstrahlung von Impulsmoment anstellt, würden, auf das einzelne Atom angewendet, stets den normalen Zeemaneffekt liefern. In der Tat verlangt Rubinowicz für eine  $\sigma$ -Komponente stets die Ausstrahlung des Drehimpulses  $\frac{h}{2\pi}$  um die Feldachse; da aber  $\Delta E$  für  $v \sim \infty$  proportional dem Impuls um die Feldachse ist, so bedeutet dies normale Aufspaltung der Linie. Wir können also, um nicht in Widerspruch mit der Erfahrung zu kommen, das Rubinowiczsche Prinzip nur für die Gesamtheit der Atome<sup>2)</sup> gelten lassen. Der in senkrechter Polarisation ausgestrahlte Gesamtimpuls muß hiernach bei  $N$  Atomen  $N \cdot \frac{h}{2\pi}$  betragen. Nehmen wir noch an, daß unsere  $\lambda$  verschiedenen Atome gleichwahrscheinlich sind, so folgt daraus der obige Satz.

Nun wollen wir  $\Delta E$  ( $v \sim \infty$ ) als Funktion von  $m_i^*$  und  $m^*$  anschreiben. Wir verlangen, daß die stationären Zustände des Atoms

<sup>1)</sup> Rubinowicz, Phys. ZS. 19, 441, 465, 1918.

<sup>2)</sup> Damit stellen wir uns in bewußten Gegensatz zur klassischen Ausstrahlung. Die Folgerungen aus diesem physikalisch höchst wichtigen Ergebnis mögen der unten noch zu erwähnenden, späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

im Felde  $H$ , wie in Gl. (7), dadurch gegeben seien, daß die Projektion des mittleren Impulses des äußeren Elektrons auf die Feldachse  $H$  gleich  $m^* \cdot \frac{h}{2\pi}$  sei. [Für  $m^* = \pm n^*$  stimmt diese Forderung mit (7a) überein]. Es wird sich später ergeben, daß dann für  $m^*$  das Auswahlprinzip Gültigkeit hat. Der Gesamtimpuls des Atoms sei  $J$ , sein Winkel gegen die Feldachse  $\Theta$ . Dann gilt, wegen  $\cos \vartheta = \frac{m_i^*}{n^*}$  [vgl. (7)]:

$$J = \sqrt{n^{*2} + 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot n^* \cos \vartheta + (1/2)^2} = \sqrt{n^{*2} + m_i^* + (1/2)^2}.$$

Der mittlere Impuls  $\bar{p}$  des äußeren Elektrons entsteht jetzt durch Mittelbildung auch über die durch  $H_i$  hervorgerufenen Bewegungen und stimmt überein mit der Projektion von  $\bar{p} = n^* \cdot \frac{h}{2\pi}$  auf die Richtung von  $J$ . Denn vermöge der „Larmorpräzession“ von  $H_i$  (die wegen  $H \ll H_i$  noch nicht merklich gestört wird) führen die Vektoren  $n^*$  und  $1/2$  Präzessionen um  $J$  aus.  $\bar{p}$  wird also geometrisch:

$$\bar{p} = \frac{J^2 + n^{*2} - (1/2)^2}{2J} \cdot \frac{h}{2\pi}.$$

Daraus folgt dann, weil  $\Delta E = (J \cdot \cos \Theta + 1/2 v \cos \vartheta) \Delta v_n \cdot h$  und  $\cos \Theta = \frac{m^* \cdot \frac{h}{2\pi}}{\bar{p}}$ :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta v_n \cdot h \left[ \frac{2(n^{*2} + m_i^* + (1/2)^2)}{2n^{*2} + m_i^*} m^* + \frac{v}{2} \cdot \frac{m_i^*}{n^*} \right] \\ &= \Delta v_n \cdot h \left[ \left( 1 + \frac{m_i^* + 1/2}{2n^{*2} + m_i^*} \right) m^* + \frac{v}{2} \cdot \frac{m_i^*}{n^*} \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Gleichung (10) verlangt jetzt zur Bestimmung von  $\lambda$  und  $m_i^*$ :

$$\sum_{k=1}^{\lambda} \left( 1 + \frac{m_{ik}^* + 1/2}{2n^{*2} + m_{ik}^*} \right) = \lambda; \quad \text{d. h.} \quad \sum_{k=1}^{\lambda} \frac{m_{ik}^* + 1/2}{2n^{*2} + m_{ik}^*} = 0.$$

Denkt man sich die  $m_{ik}^*$  als Funktion von  $n^*$  geschrieben, so findet man, daß diese Gleichung durch die Werte  $\lambda = 2$ ,  $m_{i1}^* = n^*$ ,  $m_{i2}^* = -n^*$  und nur durch diese befriedigt werden kann. Der Wert  $m_i^* = -1/2$  ist auszuschließen, weil er für den Atomrumpf zu einer Bewegung führen würde, die derjenigen entspricht, die z. B. ein Wasserstoffatom im äußeren Magnetfelde ausführt, wenn sein Impuls um die Feldachse 0 ist. Dieser Bewegungszustand ist aber nach Bohr verboten. Die Gleichung (10) scheidet also aus der Schaar der möglichen Werte von  $m_i^*$  gerade zwei „brauchbare“ aus.

Setzen wir die beiden, nun gesicherten Größen  $m_i^* = n^*$ ,  $-n^*$  in Gleichung (11) ein, so ergeben sich sofort die Landéschen Formeln des anomalen Zeemaneffektes ( $H \ll H_i$ ):

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= \Delta \nu_n \cdot h \left[ m^* \left( 1 + \frac{1}{2n-1} \right) + \frac{v}{2} \right]; \\ \Delta E_2 &= \Delta \nu_n \cdot h \left[ m^* \left( 1 - \frac{1}{2n-1} \right) - \frac{v}{2} \right]. \end{aligned}$$

Wir gehen jetzt wieder zum allgemeinen Fall (beliebiges  $v$ ) über. In Gleichung (9) soll  $\vartheta_1$  später festgelegt werden, über  $\vartheta_2$  wollen wir zunächst verfügen. Dies geschieht einfach durch die Forderung, daß die Richtung des Drehimpulsvektors des Atomrumpfes stets mit der Richtung der Resultante von  $H$  und  $H_i$  zusammenfallen solle. Der damit charakterisierte Übergang von kleinem zu großem Felde  $H$  stellt einen adiabatischen Prozeß dar (der für  $H \ll H_i$  natürlich  $\cos \vartheta_{12} = \pm 1$  liefert). Man erkennt dies daraus, daß dann das Phasenintegral des Rumpfes um die Feldrichtung, d. i. die Projektion seines mittleren Impulses auf die Resultante, tatsächlich invariant ist.

Die Einstellung in die Resultante definieren wir am bequemsten nach dem Prinzip der virtuellen Verrückungen so, daß wir setzen  $\frac{\partial \Delta E}{\partial \vartheta_2} = \frac{\partial \Delta E}{\partial \gamma_2} = 0$  unter konstant gehaltenem  $\vartheta_1$ . Bezeichnen wir also den vom Rumpf herrührenden Teil der Zusatzenergie mit  $X$ , so haben wir

$$X = \cos \vartheta_2 + v \cos \vartheta_{12}, \quad (12)$$

und die Bedingungen

$$-\frac{\partial X}{\partial \vartheta_2} = 0 = \sin \vartheta_2 - v \frac{\partial}{\partial \vartheta_2} \cos \vartheta_{12} \quad (13)$$

und

$$\frac{\partial X}{\partial \gamma_2} = 0, \text{ d. h. } \sin(\gamma_1 - \gamma_2) = 0. \quad (14)$$

Die drei Impulsvektoren liegen stets in einer Ebene. Multiplizieren wir jetzt (12) mit  $\cos \vartheta_2$  und (13) mit  $\sin \vartheta_2$ , ein anderes Mal (12) mit  $\cos \vartheta_{12}$  und (13) mit  $-\frac{\partial}{\partial \vartheta_2} \cos \vartheta_{12}$ , so ergibt sich durch Addieren:

$$X \cos \vartheta_2 = 1 + v \cos \vartheta_1$$

und

$$X \cos \vartheta_{12} = \cos \vartheta_1 + v [\cos^2 \vartheta_1 + \sin^2 \vartheta_1 \cos^2(\gamma_1 - \gamma_2)] = v + \cos \vartheta_1.$$

Multiplizieren wir (12) mit  $X$  und setzen die Werte von  $X \cos \vartheta_2$  und  $X \cos \vartheta_{12}$  ein, so folgt:

$$X^2 = 1 + 2v \cos \vartheta_1 + v^2. \quad (15)$$

Gehen wir damit wiederum in (11) ein und ersetzen  $\cos \vartheta_1$  durch  $\frac{\bar{q}}{p} = \frac{2\pi\bar{q}}{n^* \cdot h}$ , so folgt:

$$\Delta E = \Delta v_n \cdot h \left[ \frac{2\pi\bar{q}}{h} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + 2 \frac{2\pi\bar{q}}{n^* \cdot h} v + v^2} \right]. \quad (16)$$

In dieser Energieformel ist charakteristischerweise  $\gamma_1$  herausgefallen;  $\gamma_1$  ist also für die Störungsrechnung eine zyklische Koordinate. Daraus folgt ein Doppelpes<sup>1)</sup>:

1. daß wir auch für beliebige Felder

$$\int_0^{2\pi} \bar{q} d\gamma = 2\pi\bar{q} = m^* \cdot h \quad (17)$$

durch die hier einzuführende Quantenzahl  $m^*$  festzulegen haben (vgl. 7a) und

2. daß für  $m^*$  ein Auswahlprinzip der bekannten Art gilt, nämlich:  $m^* \rightarrow m^*$  gibt  $\pi$ -Komponenten,  $m^* \rightarrow (m^* \pm 1)$  gibt  $\sigma$ -Komponenten; daß die für  $m^*$  in Betracht kommenden Werte, wie schon in der Bezeichnungsweise angedeutet, halbzahlig werden, nämlich:  $\pm(1/2, 3/2, 5/2 \dots)$ , wurde schon in Gleichung (7) begründet.

Setzen wir (17) in (16) ein, so ergibt sich

$$\Delta E = \Delta v_n \cdot h \left[ m^* \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + 2 \frac{m^*}{n^*} v + v^2} \right]; \quad (18)$$

wie in der Einleitung (5) hervorgehoben, gibt diese Gleichung die anomalen Zeemanefekte der Dubletts erschöpfend wieder. [Zu (18) müssen wir hinzufügen, daß die Bedingung gilt  $|m^*| < n_y$ . Dies wird in einer sogleich zu erwähnenden späteren Arbeit begründet werden.] Wir sind also, durch Anwendung quantentheoretischer Störungsrechnungen auf unser hypothetisches Dublettatom, zu derselben Formel gekommen, die aus der Voigtschen Theorie extrapoliert war, und haben damit den Anschluß an sämtliche Beobachtungen erreicht, die über die anomalen Zeemanefekte von Dublettsystemen bis jetzt gemacht worden sind. Eine spätere gemeinsam mit Herrn Prof. Sommerfeld auszuführende Arbeit wird zeigen, daß sich, als Folge dieser Ableitung, auch die Intensitätsfrage mittels des Korrespondenzprinzips befriedigend lösen läßt. Insbesondere wird das Verschwinden einiger Komponenten im Paschen-Backeffekt und die Durchbrechung des Auswahlprinzips von  $n_J$  durch Magnetfelder<sup>2)</sup> eine Begründung erheischen. In der dargestellten Betrachtungsweise hat übrigens der

<sup>1)</sup> Vgl. Bohr, l. c. Part. II, S. 54—60.

<sup>2)</sup> Paschen und Back, l. c. Zeemanjubiläumsschrift, Physica I, 261, 1921.

Paschen-Backeffekt eine einfache, anschauliche Bedeutung. Während die Bahn des äußeren Elektrons von schwachen bis zu starken Feldern stets dieselbe Lage (7a) oder (17) gegen das äußere Feld hat, wird der Atomrumpf durch das stärker werdende äußere Feld allmählich gedreht, bis sich sein Impuls im totalen Paschen-Backeffekt parallel zum Feldvektor einstellt. — Im totalen Paschen-Backeffekt werden ferner im allgemeinen die resultierenden Linien des Lorentztripletts schmale Mehrfachlinien von der Größenordnung der ursprünglichen Dubletts bleiben, in derselben Weise, wie dies z. B. beim Starkeffekt des Wasserstoffs der Fall ist. Neueste Beobachtungen von Paschen scheinen bei Li,  $\lambda = 6708$ , auch dies Resultat der Theorie quantitativ zu bestätigen, doch sind die Untersuchungen darüber nicht abgeschlossen.

Eine genaue Prüfung hat die Theorie bei mittleren Magnetfeldern nur im Falle des *D*-Linientypus erfahren<sup>1)</sup>. Für den Beginn der „magnetischen Beeinflussung“ liegen außerdem jetzt Messungen von Paschen (l. c.) an den verbotenen Linien  $d_1 p_2$  für verschiedene Magnetfelder vor. Paschen beobachtet dort eine gewisse „Verschiebung  $\vartheta$ “, die die Abweichung der Linien vom gewöhnlichen anomalen Zeemaneffekt mißt. Diese Verschiebungen lassen sich theoretisch aus (18) berechnen mit den Daten  $\Delta\nu$  und  $H$ . Wir stellen z. B. die empirischen Werte bei Al mit den aus Gleichung (18) berechneten zusammen: Es ist dort  $\Delta\nu_{3,\vartheta} = 1,32 \text{ cm}^{-1} = 0,126 \text{ \AA}$ .

Tabelle 1.  $\lambda = 3802,1 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 2 p_2 - 3 d_1$ ;  $H = 39\,000 \text{ Gau\ss}$ .  
( $\vartheta$  in  $\text{\AA}$ -Einheiten.)

Aufspaltung in $\Delta\lambda_{\text{normal}}$	$\vartheta_{\text{beobachtet}}$	$\vartheta_{\text{berechnet}}$	$\vartheta_{\text{beob.}} - \vartheta_{\text{ber.}}$
$\sigma \left\{ \begin{array}{l} + \frac{29}{15} \\ + \frac{14}{15} \\ + \frac{4}{15} \end{array} \right.$	— 0,054	— 0,060	+ 0,006
$\pi \left\{ \begin{array}{l} + \frac{4}{15} \\ - \frac{4}{15} \end{array} \right.$	—	— 0,050	—
$\sigma \left\{ \begin{array}{l} - \frac{4}{15} \\ - \frac{14}{15} \\ - \frac{29}{15} \end{array} \right.$	— 0,042	— 0,039	— 0,003
	— 0,035	— 0,039	+ 0,004
	— 0,023	— 0,023	0,000

Die Übereinstimmung ist vollständig, schon wegen des wechselnden Vorzeichens der Abweichung.

§ 3. Quantitative Folgerungen über den Dublett-*abstand* im periodischen System. Einfache Rechnungen über den Dublett-*abstand* lassen sich offenbar nur dann mit einiger Sicherheit aus-

<sup>1)</sup> Kent, l. c.

führen, wenn wir den Rumpf in erster Näherung als unendlich klein voraussetzen können. Für den  $p$ -Term ist das nur bei Lithium 3 der Fall, für den  $d$ -Term wohl noch bei Natrium 11, viel weniger gut schon bei Kalium 19. Die Dimensionen des Rumpfes, d. h. die Ionenradien, nehmen nämlich mit der Ordnungszahl stark zu<sup>1)</sup>. Ehe wir nun den Gang mit der Ordnungszahl näher betrachten, wollen wir den Dublett Abstand bei Lithium ( $2p$ ) unter möglichst einfachen Annahmen ausrechnen. Wir nehmen an, daß die Bahn des äußeren Elektrons eben sei und daß der Dublett Abstand nur durch magnetische Wechselwirkung bedingt werde. (Prinzipiell ist dies letztere nämlich bei den vorangehenden Betrachtungen gar nicht vorausgesetzt — vorausgesetzt ist nur eine Wechselwirkung, die [vgl. (9)] mit  $\cos \vartheta_{12}$  geht.) Wir haben also eine Bahn des äußeren Elektrons mit den zwei Achsen<sup>2)</sup>: Halbe große Achse  $a_1 = a \cdot 2^2 = 4a$ , halbe kleine Achse  $a_2 = a \cdot 2^{3/2} = 3a$ .  $a$  sei der Wasserstoffradius. Die effektive Kernladung ist für das äußere Elektron 1.

Das Magnetfeld ist in der Nähe des Rumpfes nach Biot-Savart gegeben durch

$$\mathfrak{H} = \frac{e}{c} \frac{[\mathfrak{v} \mathfrak{r}]}{r^3} = \frac{e}{mc} \cdot \frac{m [\mathfrak{v} \mathfrak{r}]}{r^3}. \quad (19)$$

$r$  bedeutet den Kernabstand,  $m[\mathfrak{v} \mathfrak{r}]$  stellt das Impulsmoment des Elektrons dar und ist als solches  $\frac{h}{2\pi} \cdot \frac{3}{2}$ . Da uns der Mittelwert von  $H_i$  interessiert, müssen wir noch  $\overline{\frac{1}{r^3}}$  berechnen. Durch Einführung der exzentrischen Anomalie  $u$  und der Exzentrizität  $\varepsilon$  erhalten wir ohne weiteres:

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{du}{a_1^3 (1 + \varepsilon \cos u)^3} = \frac{1}{a_1^3 (1 - \varepsilon^2)^{3/2}} = \frac{1}{a_2^3}. \quad (20)$$

Aus (19) und (20) folgt:

$$\overline{H_i} = \frac{h}{2\pi} \frac{e}{mc} \frac{1}{a^3 \cdot 2^3 \cdot (3/2)^2}. \quad (19a)$$

Die Aufspaltung wird nach (8)

$$\Delta v = \overline{H_i} \cdot \frac{1}{4\pi} \frac{e}{mc}.$$

<sup>1)</sup> Vgl. Grimm, ZS. f. phys. Chem. 98, 353, 1921.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., Kap. 4, S. 290. Man beachte, daß an Stelle von  $n$  und  $n'$  hier halbe Zahlen, bei Li ( $2p$ ) nämlich  $3/2$  bzw.  $1/2$ , zu treten haben.

Das ergibt mit den bekannten Zahlenwerten

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27}; \quad \frac{e}{m \cdot c} = 1,77 \cdot 10^7 \quad \text{und} \quad a = 0,532 \cdot 10^{-8};$$

$$\underline{\Delta \nu_{2p} = 0,32 \text{ cm}^{-1}}.$$

Der empirische Wert ist nach Kent  $0,34 \text{ cm}^{-1}$ , die Übereinstimmung ist, in Anbetracht des groben Näherungsverfahrens bei der Rechnung, sehr gut. Aus (19a) entnehmen wir auch sofort das Gesetz, mit dem  $\Delta \nu$  je in den ersten Seriengliedern mit der azimutalen Quantenzahl abnimmt:

$$\Delta \nu \sim \frac{1}{n^3 \cdot (n - 1/2)^2}.$$

Der Abstand  $\Delta \nu_{3d}$  wird also, wenn nicht andere Unterschiede sich geltend machen:

$$\Delta \nu_{3d} = \frac{2^5 \cdot (3/2)^2}{3^3 \cdot (5/2)^2} \cdot \Delta \nu_{2p} = 0,11 \cdot \Delta \nu_{2p}.$$

(Größere Abweichungen von diesem Gesetz zeigen sich naturgemäß da, wo der Rumpf zwar für den  $d$ -Term, nicht aber für den  $p$ -Term als unendlich klein zu gelten hat; dann wird  $\Delta \nu_{3d} < 0,11 \Delta \nu_{2p}$  werden.) Er würde sich also bei Lithium zu  $0,035 \text{ cm}^{-1}$  ergeben. Zu dieser Größenordnung stimmt gut, daß Kent in der zweiten Nebenserie  $0,34 \text{ cm}^{-1}$ , in der ersten Nebenserie aber nur  $0,327 \text{ cm}^{-1}$  für  $\Delta \nu_{2p}$  erhält, ein Unterschied, den Sommerfeld auf die Multiplizität des  $d$ -Terms zurückführt. In der Tat würden wir in der ersten Nebenserie ein Liniengebilde vom Typus der zusammengesetzten Dubletts erwarten, dessen Schwerpunktsabstand sich zu etwa  $0,32$  ergäbe. Doch kann man auf die hier in Betracht kommenden letzten Dezimalen sicher nicht allzu viel Wert legen.

Für das Verhalten der Dublettabstände mit wachsender Ordnungszahl kommen drei Ursachen in Betracht:

1. Hat der Rumpf nicht mehr als unendlich klein zu gelten, so wird die für das äußere Elektron wirksame Kernladung nicht mehr genau 1, sondern größer, sagen wir gleich  $Z_{\text{eff}}$  sein. Allgemein geht  $H_i$  mit  $\frac{1}{r^3}$  (19). Da aber wiederum  $r$  mit  $\frac{1}{Z_{\text{eff}}}$  geht, so folgt, daß  $H_i$  mit  $Z_{\text{eff}}^3$  proportional wird.

2. Wenn wir etwa das äußere Elektron und den Rumpf durch zwei Elektronenbahnen vom Radius  $r_1$  und  $r_2$  repräsentieren, so wächst die magnetische Wechselwirkung in dem Maße, wie  $r_1 = r_2$  wird, gegen unendlich. Je näher also die Bahn des äußeren Elektrons der des Rumpfes kommt, um so größer wird die Wechselwirkungsenergie

3. Wenn Elektronenbahn und Rumpf sich sehr nahe kommen, wird man wohl annehmen müssen, daß auch elektrische Größen in den Bahnunterschieden eine Rolle spielen. Man könnte sogar die Frage aufwerfen, ob das nicht auch bei den leichten Atomen (z. B. Li) der Fall ist und ob diese elektrischen Unterschiede nicht von höherer Größenordnung sind als die magnetischen. Das möchten wir nicht annehmen, denn schon die Tatsache, daß sich die Serienspektren im wesentlichen durch modifizierte Kernfelder beschreiben lassen, weist auf eine recht große Symmetrie des Rumpfes hin, auf eine Symmetrie nicht im geometrischen, sondern im physikalischen Sinne.

Die angeführten Gründe machen ein allgemeines Anwachsen der Dublettdifferenz  $\Delta\nu$  mit der Ordnungszahl  $Z$  verständlich. Das quantitative Gesetz dieses Anwachsens (ungefähr mit  $Z^2$ ) läßt sich daraus jedoch nicht begründen; dazu sind offenbar speziellere Vorstellungen über den Schalenbau notwendig.

§ 4. Allgemeine Annahme über Triplettatome. Wie schon zu Anfang von § 2 hervorgehoben wurde, müssen wir dem Triplettatom konsequenterweise zwei Valenzelektronen zuschreiben. Wir fügen also zu unserem Dublettatom noch ein weiteres  $s$ -Elektron mit dem Impuls 1, verteilen diesen Impuls 1 gleichmäßig auf Rumpf und Elektron und erhalten so für die Grundbahn des Triplettatoms zwei fundamentale Möglichkeiten:

1. Der Atomrumpf hat den mittleren Impuls 0, das eine Valenzelektron  $1/2$ , das andere  $-1/2$ . Der Gesamtimpuls des Atoms ist 0, das Atom ist also diamagnetisch. § Wegen des Gesamtimpulses 0 wird diese Konfiguration besonders stabil sein. Sie liefert den Grundterm 1 S der Einfachlinien. Wie sich aus Schlüssen, die denen bei den Dubletts genau nachgebildet sind, ergibt, verallgemeinert sich diese These im angeregten Zustand dahin, daß das eine Valenzelektron den mittleren Impuls  $n - 1/2$ , das andere  $-1/2$  erhält. Die Verteilung  $n - 1/2$  und  $+1/2$  wollen wir aus demselben Grunde ausschließen, dem wir die Einfachheit des  $s$ -Terms bei den Dubletts entnommen haben; später wird noch von dieser Möglichkeit zu sprechen sein. Der Gesamtimpuls des Atoms ist also  $n - 1$ , in Übereinstimmung mit der inneren Quantenzahl  $n_J$ , die Landé<sup>1)</sup> den Einfachlinien zuordnet. Der Grund, warum wir es hier mit wirklichen Einfachlinien zu tun haben, ist ersichtlich der, daß der Atomrumpf den mittleren Impuls 0 hat. In der Tat haben wir schon bei den Dubletts erkannt, daß ein

<sup>1)</sup> A. Landé, Über das Serienspektrum des Ne und Hg. Phys. ZS. 22, 417, 1921.



magnetisches Moment des Rumpfes die hinreichende und notwendige Bedingung für Linienstruktur und anomalen Zeemaneffekt darstellt. Wir sehen also, daß ein Triplettatom stets auch ein Einfachliniensystem enthalten muß, wie dies ja auch bei den betreffenden Elementen stets beobachtet wurde.

2. Die zweite Möglichkeit für den s-Term ist folgende: Der Atomrumpf hat den mittleren Impuls  $+1$ , das innere Valenzelektron  $+1/2$ , das äußere ebenfalls  $+1/2$ . Der Gesamtimpuls ist hier 2. Dies entspricht durchaus den Termaufspaltungen, die Landé am Zeemaneffekt des s-Terms feststellt. Im angeregten Zustande würde dies Atom, das eigentliche Triplettatom, dann folgendermaßen aussehen: Ein Rumpf mit dem mittleren Drehimpuls 1, ein inneres Valenzelektron mit dem Impuls  $1/2$ , ein äußeres mit  $n - 1/2$ . Die gegenseitige Stellung dieser drei Impulsvektoren soll wieder durch magnetische Kopplung, genau wie im Falle der Dublettatome, festgelegt werden. Zunächst konstatieren wir, daß der s-Term einfach sein wird. Nach Schrödinger werden nämlich die beiden s-Elektronen in den Rumpf eindringen. Also wird die gleichsinnige Drehrichtung ausgezeichnet, außerdem die gegenseitige Kopplung viel zu stark sein, um andere Stellungen als die Gleichrichtung aller drei Impulse zuzulassen. Dieser Schluß gilt aber vom inneren Valenzelektron allgemein, auch für die angeregten Zustände. Bis auf Größen, die von der Größenordnung

$$\delta = \frac{\text{Kopplung des äußeren Elektrons mit dem Rumpf}}{\text{Kopplung des inneren Elektrons mit dem Rumpf}}$$

sind, können wir deshalb sagen, daß der mittlere Impuls von Rumpf + innerem Elektron  $3/2$  wird.

Die gegenseitige Lage der drei Impulse wird auch hier wieder durch räumliche Quantelung (und zwar diesmal beider Elektronen gegen den Rumpf und sein Feld) festgelegt sein. Wir beziehen den Index 1 auf das äußere, den Index 2 auf das innere Elektron, den Index 3 auf den Rumpf. Dann heißt die der Gleichung (7) entsprechende Quantenbedingung:

$$\frac{1}{2} \cos \vartheta_{23} + n^* \cos \vartheta_{13} = m_i. \quad (21)$$

Hierbei wird  $m_i$  ganzzahlig sein, weil auch  $n^* + 1/2$  eine ganze Zahl ist. Da die relative Lage vom Rumpf zum inneren Elektron jedoch schon durch  $\vartheta_2 = \vartheta_3$ ,  $\cos \vartheta_{23} = 1$  definiert ist<sup>1)</sup>, liefert uns Gleichung (21) den Winkel  $\vartheta_{13} = \vartheta_{12}$  zwischen den beiden Impulsen  $3/2$  und  $n - 1/2$ :

$$n^* \cos \vartheta_{12} = m_i^*.$$

<sup>1)</sup> Dies gilt bis auf die Größen von der Ordnung  $\delta$ , die wir prinzipiell vernachlässigen wollen, was bei leichteren Atomen wohl eine hinreichende Näherung bedeutet.

Hier muß, wie später gezeigt werden wird,  $m_i^*$  die drei Werte

$$m_i^* = n^*, \quad 0^*, \quad -n^* \left[ = n - \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}, \quad -\left(n - \frac{1}{2}\right) \right]$$

annehmen. Für die Triplets sind also drei charakteristische Fälle möglich: Die Gleichrichtung beider Impulse, die entgegengesetzt gleiche Richtung und die „gekreuzte“ Stellung von Rumpf zu Elektron und umgekehrt. Jetzt soll noch der Abstand des obersten und untersten Tripletteneaus  $\Delta\nu_{13}$  in Wellenzahlen festgelegt werden. Bedeutet  $H_i$  wieder das innere Wechselwirkungsfeld, so wird

$$\Delta\nu_{13} = \left[ \left( +\frac{3}{2} \right) H_i - \left( -\frac{3}{2} \right) H_i \right] \frac{1}{4\pi} \frac{e}{mc} = \frac{3}{4\pi} \frac{e}{mc} H_i. \quad (22)$$

Die Einstellung des Rumpfes (vgl. § 2, S. 299) bei beliebigem  $v$  können wir für das obere und untere Tripletteneau wieder formal durch die Bedingung festlegen:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_2} \Delta E = 0; \quad \frac{\partial}{\partial \gamma_2} \Delta E = 0$$

bei konstant gehaltenem  $\vartheta_1$ .

§ 5. Verhalten der Triplettatome im Magnetfeld. Sehr einfach läßt sich die Frage des Zeemaneffektes bei der ersten Möglichkeit, dem Einfachliniensystem, beantworten. Die der Gl. (21) entsprechende<sup>1)</sup> Bedingung der räumlichen Quantelung im Felde  $H$  lautet:

$$\frac{1}{2} \cos \vartheta_2 + n^* \cos \vartheta_1 = m. \quad (23)$$

Schreiben wir die Störungsenergie auf, so wird, wie in Gl. (11)

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= \Delta\nu_n \cdot h \left[ n^* \cos \vartheta_1 + \frac{1}{2} \cos \vartheta_2 + \frac{1}{2} v \cos \vartheta_{12} \right] \\ &= \Delta\nu_n \cdot h \left[ m + \frac{v}{2} \cos \vartheta_{12} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

$\cos \vartheta_{12}$  wird, wie aus den Annahmen von § 4 folgt, für  $v \sim \infty$  gleich  $-1$ . Für kleines Feld  $H$  haben wir also bereits normalen Zeemaneffekt, was sich durch Wachsen von  $H$  nicht ändern kann. Wir schreiben also an:

$$\Delta E = \Delta\nu_n \cdot h \left( m - \frac{v}{2} \right). \quad (25)$$

Der normale Zeemaneffekt des Einfachliniensystems war ja auch, wegen des Rumpfimpulses 0, von vornherein klar.

<sup>1)</sup> In (21) selbst handelte es sich um das Wechselwirkungsfeld  $H_i$ . Analog der Gleichung (7a) muß (23) für  $\cos \vartheta_{12} \neq \pm 1$  etwas allgemeiner (vgl. S. 308) gefaßt werden.

In ganz derselben Weise schreiben wir jetzt für die zweite Möglichkeit, die eigentlichen Tripletterme, die Störungsenergie auf. Sie wird

$$\Delta E = \Delta v_n \cdot h \left[ n^* \cos \vartheta_1 + \frac{3}{2} \cos \vartheta_2 + \frac{3}{2} v \cos (\vartheta_1 - \vartheta_2) \right]. \quad (26)$$

Hier ist die Bedingung  $\partial \Delta E / \partial \gamma_2 = 0$ ,  $\vartheta_{12} = \vartheta_1 - \vartheta_2$  bereits berücksichtigt. Wie bei den Dubletts wollen wir  $\cos \vartheta_2 + v \cos (\vartheta_1 - \vartheta_2)$  mit  $X$  bezeichnen. Dabei beschränken wir uns zunächst auf das oberste und unterste Triplettniveau und legen  $\Delta E$  gleich für beliebige Werte von  $v$  fest; dann haben wir zur Bestimmung von  $\Delta E$  vier Gleichungen:

$$\Delta E = \Delta v_n \cdot h \left[ n^* \cos \vartheta_1 + \frac{3}{2} X \right] \quad (27)$$

$$X = \cos \vartheta_2 + v \cos (\vartheta_1 - \vartheta_2) \quad (28)$$

$$\frac{\partial X}{\partial \vartheta_2} = 0 = \sin \vartheta_2 + v \sin (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad (29)$$

und dazu die Quantenbedingung (23).

Aus (28) und (29) folgt wieder, wie in § 2:

$$X^2 = 1 + 2v \cos \vartheta_1 + v^2. \quad (30)$$

Aus (29) ferner entnehmen wir:

$$0 = \sin \vartheta_2 \cdot (1 + v \cos \vartheta_1) - v \sin \vartheta_1 \cos \vartheta_2.$$

Daraus folgt trigonometrisch

$$\cos \vartheta_2 = \frac{1 + v \cos \vartheta_1}{\sqrt{1 + 2v \cos \vartheta_1 + v^2}} = \frac{1 + v \cos \vartheta_1}{X}. \quad (31a)$$

Setzen wir hierin  $\cos \vartheta_2$  aus (23) ein, so ergibt sich

$$2(m - n^* \cos \vartheta_1) = \frac{1 + v \cos \vartheta_1}{X}$$

und

$$\cos \vartheta_1 = \frac{2mX - 1}{2n^*X + v}. \quad (31b)$$

Aus (30) und (31b) erhalten wir

$$X^2 - 1 - v^2 = 2v \frac{2mX - 1}{2Xn^* + v},$$

oder

$$X^3 + \frac{v}{2n^*} X^2 - X \left( 1 + \frac{2m}{n^*} v + v^2 \right) - \frac{v^3 - v}{2n^*} = 0. \quad (32)$$

Wir sind also zu einer Gleichung dritten Grades für  $X$  gekommen, von deren Wurzeln aber nur zwei physikalische Bedeutung haben können; für die dritte Wurzel ergeben sich imaginäre Winkel.

Für das oberste und unterste Triplettniveau schließen wir von  $X$  auf  $\Delta E$  durch die Gleichung [vgl. (27), (31b)]

$$\Delta E = \Delta v \cdot h \cdot \left[ n^* \frac{2Xm-1}{2Xn^*+v} + \frac{3}{2}X \right]. \quad (33)$$

Gl. (32) hat für kleines magnetisches Feld  $H$  ( $v \sim \infty$ ) die zwei für uns in Betracht kommenden Wurzeln

$$X = v + \frac{m}{n}; \quad X = -v - \frac{m}{n-1}.$$

Kürzen wir  $\frac{\Delta E}{\Delta v_n \cdot h}$  durch  $\Delta E'_1$ ,  $\Delta E'_2$ ,  $\Delta E'_3$  für das erste, zweite, dritte Triplettniveau ab, so folgt daraus für  $v \sim \infty$

$$\Delta E'_1 = \frac{3}{2}v + m \left( 1 + \frac{1}{n} \right); \quad \Delta E'_3 = -\frac{3}{2}v + m \left( 1 - \frac{1}{n-1} \right). \quad (34)$$

Zur Diskussion dieses Ergebnisses soll erst später übergegangen werden.

Zuerst müssen wir noch den Beweis dafür nachholen, daß  $m_i^*$  nur die drei Werte  $n^*$ ,  $0^*$ ,  $-n^*$  annehmen kann; zu diesem Zweck, werden wir analog der Beweisführung in § 2,  $\Delta E$  für  $v \sim \infty$  und beliebiges  $m_i^*$  ausrechnen.

Es wird

$$\Delta E = \left[ J \cos \Theta + \frac{3}{2}v \cdot \frac{m_i^*}{n^*} \right] \Delta v_n \cdot h.$$

$J$ , der Gesamtimpuls, ist wegen  $\cos \vartheta_{12} = \frac{m_i^*}{n^*}$  gegeben durch

$$J = \sqrt{n^{*2} + 2 \cos \vartheta_{12} \cdot \frac{3}{2} \cdot n^* + \left(\frac{3}{2}\right)^2} = \sqrt{n^{*2} + 3m_i^* + \left(\frac{3}{2}\right)^2}.$$

$\cos \Theta$  (wo  $\Theta$  der Winkel des Gesamtimpulses gegen die Feldachse) wird entsprechend (23), gleich  $\frac{m}{\bar{p}_{12}}$ , wo  $\bar{p}_{12}$  den Mittelwert der Impulse  $n^*$  und  $\frac{1}{2}$ , also deren Projektion auf die Richtung von  $J$  darstellt.

Die vektorielle Summe von  $n^*$  und  $\frac{1}{2}$  ergibt sich zu  $\sqrt{n^{*2} + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + m_i^*}$ , deren Projektion auf  $J$  wird

$$\bar{p}_{12} = \frac{n^{*2} + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + m_i^* + J^2 - 1}{2J}.$$

Daraus folgt für  $\Delta E$ :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta \nu_n \cdot h \cdot \left[ \frac{2 \left( n^{*2} + \left( \frac{3}{2} \right)^2 + 3 m_i^* \right)}{2 n^{*2} + \frac{3}{2} + 4 m_i^*} m + \frac{3}{2} v \frac{m_i^*}{n^*} \right] \\ &= \Delta \nu_n \cdot h \cdot \left[ \left( 1 + \frac{2 \left( m_i^* + \frac{3}{2} \right)}{2 n^{*2} + 4 m_i^* + \frac{3}{2}} \right) m + \frac{3}{2} v \frac{m_i^*}{n^*} \right]. \end{aligned}$$

Gleichung (10) liefert jetzt als Bedingung für die Größen  $m_i^*$ :

$$\sum_{k=1}^{\lambda} \frac{2 \left( m_{ik}^* + \frac{3}{2} \right)}{2 n^{*2} + 4 m_{ik}^* + \frac{3}{2}} = 0.$$

Denkt man sich wieder  $m_i^*$  als Funktion von  $n$  geschrieben, so findet man, daß diese Bedingung durch das Wertsystem  $\lambda = 3$ ,  $m_{i1}^* = n^*$ ,  $m_{i2}^* = 0^*$ ,  $m_{i3}^* = -n^*$  und nur durch dieses befriedigt wird. Wie wir also im Falle des einen Valenzelektrons zwangsläufig auf ein Dublett, so werden wir im Falle der zwei Valenzelektronen zwangsläufig auf ein Triplett geführt. Der Fall  $m_i^* = -\frac{3}{2}$  ist für  $n > 2$  aus demselben Grunde auszuschließen, aus dem wir  $m_i^* = -\frac{1}{2}$  bei den Dubletts als unmöglich erklärten.

Setzen wir jetzt die gefundenen Werte von  $m_i^*$  in  $\Delta E$  für  $v \sim \infty$  ein, so ergeben sich die Landéschen Formeln (für  $H \ll H_i$ ), die für  $\Delta E_1$  und  $\Delta E_3$  schon auf andere Weise hergeleitet wurden:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_1 &= \Delta \nu_n \cdot h \left[ m \left( 1 + \frac{1}{n} \right) + \frac{3}{2} v \right] \\ \Delta E_2 &= \Delta \nu_n \cdot h \left[ m \left( 1 - \frac{1}{n} + \frac{1}{n-1} \right) + \frac{3}{2} \frac{0^*}{n^*} v \right] \\ \Delta E_3 &= \Delta \nu_n \cdot h \left[ m \left( 1 - \frac{1}{n-1} \right) - \frac{3}{2} v \right] \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Gleichung (10) hat hier die spezielle Form:

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 = \Delta \nu_n \cdot h \cdot \left( 3 m + \frac{3}{2} v \cdot \frac{0^*}{n^*} \right). \quad (36)$$

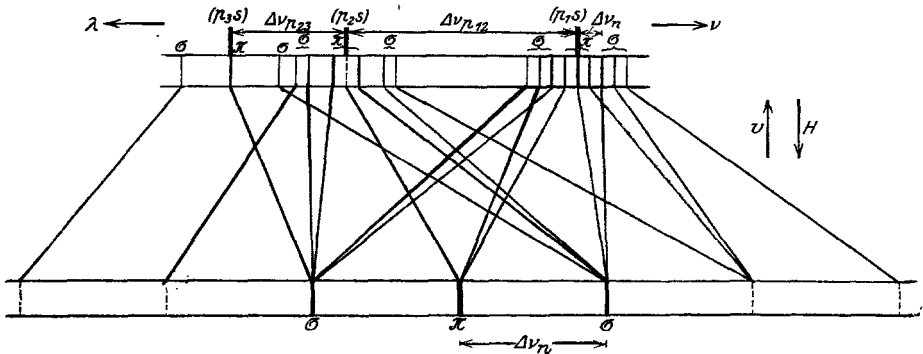
Sie muß, ihrer Ableitung entsprechend, für beliebige Werte von  $v$  gelten und liefert daher in Verbindung mit (33)  $\Delta E_2$  auch für mittlere und starke Felder ohne weitere Rechnung. Daß die hierdurch gegebene Energie des mittleren Triplettneiveaus wirklich

einem adiabatischen Übergang aus (35) entspricht, folgt daraus, daß dies einerseits für  $\Delta E_1$  und  $\Delta E_3$  entsprechend ihrer Ableitung, andererseits für die rechte Seite von Gl. (36) der Fall ist.

Wir gehen nun zur Diskussion der Resultate über. Ein Vergleich von (34) und (35) mit (4) der Einleitung zeigt, daß die entwickelte Theorie die anomalen Zeemaneffekte der Triplettssysteme erschöpfend wiederzugeben vermag (Über die Bedingung  $|m| \leq n_J$  vgl. S. 284). — Für  $v = 0$  liefert (32) und (36) den Paschen-Backeffekt: Es wird

$$\Delta E_1^v = m + 1; \quad \Delta E_2^v = m; \quad \Delta E_3^v = m - 1.$$

Die einzelnen magnetischen Niveaus haben sich sehr charakteristisch übereinandergeschoben. Die Übereinstimmung dieses Resultats mit der Erfahrung beim partiellen Paschen-Backeffekt von Mg ( $p; d$ ) ist näher ausgeführt von Sommerfeld<sup>1)</sup>. Die Figur stellt



den Übergang der Linien im ( $sp; i$ ) Triplett vom anomalen Zeemaneffekt bis zum Paschen-Backeffekt dar; die entsprechende Figur für die Dublettstruktur teilt Sommerfeld in dieser Zeitschrift mit. Ein quantitativer Vergleich der theoretischen Ergebnisse für mittlere Magnetfelder mit der Erfahrung ist bis jetzt unmöglich. Das einzige vorliegende Material scheinen die Messungen von Paschen und Back<sup>2)</sup> am Sauerstofftriplett  $\lambda = 3947$  zu sein. Diese stehen mit dem abgeleiteten Ergebnis sehr gut im Einklang. Die Gleichungen (35) und (36) fordern z. B. für die endgültige mittlere  $\pi$ -Komponente bei starken Feldern, daß sie in Strenge (d. h. bis auf Größen von der Ordnung  $v^2$ , nicht nur bis auf Größen der Ordnung  $v$ ) einfach sei, daß jedoch die beiden  $\sigma$ -Komponenten Mehrfachlinien mit Abständen von der Ordnung der ursprünglichen Triplettabstände bleiben müssen. Beides, sowie die theoretische Lage der  $\pi$ -Komponente ( $\Delta E_\pi = \frac{v}{2}$ )

<sup>1)</sup> Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., Kap. 6, S. 495.

<sup>2)</sup> Paschen u. Back, Ann. d. Phys. 40, 960, 1913.

für  $v \ll 1$ ) findet in den Aufnahmen volle Bestätigung. Für mittlere Magnetfelder läßt sich wegen der Verwaschenheit der Linien nur qualitativ eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung feststellen. Eine weitere Möglichkeit der quantitativen Prüfung besteht wieder bei den an den verbotenen Linien ( $p_2 d_1$  usw.) gemessenen „Verschiebungen  $\vartheta$ “ (vgl. S. 301). Diese Verschiebungen zeigen deutlich den zu erwartenden Gang. Wegen der Vernachlässigung der Größen von der Ordnung  $\delta$  wird jedoch die direkte Berechnung von  $\vartheta$  unsicher.

Für die Genauigkeit unserer Formeln für mittlere Magnetfelder müssen wir noch eine allgemeine, auch für die Dubletts gültige Bemerkung machen. Die Rechnungen wurden unter wesentlich idealisierenden Voraussetzungen durchgeführt, z. B. Homogenität des Feldes  $H_i$  in der Nähe des Rumpfes, Fehlen elektrischer Wirkungen. Die damit begangene Ungenauigkeit ist für die Grenzfälle  $v \ll 1$  und  $v \gg 1$  offenbar gleichgültig, spielt aber für  $v \sim 1$  eine gewisse Rolle. Es ist sehr wahrscheinlich, daß z. B. die kleinen Diskrepanzen, die Kent bei Li,  $\lambda = 6708$  im Gebiet der mittleren Felder zwischen der Voigtschen Theorie und der Erfahrung feststellt, auf die genannten Einflüsse zurückzuführen sind. Die theoretischen Formeln bedeuten bis jetzt zweifellos nur eine erste Näherung. Erst wenn uns die Einzelheiten des Modells bekannt sind, ist auch hier die völlig exakte Rechnung möglich.

§ 6. Quantitative Folgerungen über den Triplettabstand. Als wichtigstes Resultat können wir aus den Formeln (34) und (35) das Verhältnis der Triplettabstände  $\frac{\Delta\nu^{12}}{\Delta\nu^{23}}$  (ohne Magnetfeld) ableiten. Es wird

$$\frac{\Delta\nu^{12}}{\Delta\nu^{23}} = \frac{1 - \frac{0^*}{n^*}}{1 + \frac{0^*}{n^*}} = \frac{1 + \frac{1}{2n^*}}{1 - \frac{1}{2n^*}} = \frac{n}{n-1}.$$

Diese Gleichung sagt aus:

Für den  $p$ -Term ist  $\frac{\Delta\nu_p^{12}}{\Delta\nu_p^{23}} = 2$ , für den  $d$ -Term ist  $\frac{\Delta\nu_d^{12}}{\Delta\nu_d^{23}} = 1,5$ .

In der Spektroskopie ist dieses Verhältnis längst als charakteristisch für den  $p$ - und  $d$ -Term bekannt; es unterscheidet die magnetischen Triplets bezeichnend von den relativistischen. Wie eine Tabelle <sup>1)</sup> zeigt, wird es für die leichteren Elemente stets bis auf einige Prozent genau so beobachtet, wie es die Theorie fordert, nur bei schweren Atomen zeigen sich systematische Abweichungen. Auch

<sup>1)</sup> Vgl. Sommerfeld, l. c. Atombau, 3. Aufl., Kap. 6, S. 455.

dies ist sehr verständlich, denn dort ist eben die Vernachlässigung der Größe  $\delta$  nicht mehr statthaft. Auch die Messungen von Saunders <sup>1)</sup> am  $b$ -Term von Barium passen sich dem theoretisch zu erwartenden Verhältnis  $\frac{\Delta\nu_b^{12}}{\Delta\nu_b^{23}} = 1,33$  gut an.

Über die absolute Größe des Triplettabstandes lassen sich insbesondere bei den Elementen der zweiten Spalte des periodischen Systems Angaben machen. Die Bahn des äußeren Valenzelektrons wird nämlich in roher Annäherung für ein Alkali und das folgende Erdalkali wesentlich dieselbe sein. Also kann man ungefähr setzen  $H_i \text{ Alkali} \sim H_i \text{ Erdalkali}$ . Größere Abweichungen werden sich da zeigen, wo im Dublettatom das Atominnere noch als sehr klein vorausgesetzt werden kann, beim Triplettatom (wegen des inneren Valenzelektrons) aber nicht mehr.

Aus (22) und (8) schließen wir dann, daß der Abstand des obersten vom untersten Triplettniveau im Erdalkali etwa dreimal so groß ist wie der entsprechende Dublettabstand im vorausgehenden Alkali. Auch diese Beziehung ist hinreichend gut erfüllt. Im übrigen gelten für das Verhalten der Triplettabstände mit wachsender Ordnungszahl dieselben Überlegungen, wie wir sie bei den Dublettsystemen angedeutet haben.

Abschließend sei zu den Triplettssystemen noch bemerkt, daß bei ihnen die theoretischen Schwierigkeiten in mancher Beziehung erheblich größer sind als bei den Dublettsystemen. Die „innere Quantenzahl“ hat nicht mehr die einfache Bedeutung des Gesamtimpulses (dies trifft nur für die Einfachlinie und das jedesmal unterste Triplettniveau zu), sondern muß eher als eine Art von Numerierung der drei möglichen Rumpfstellungen aufgefaßt werden. Die Auswahlregel für  $n_J$  kann daher bei den Triplettssystemen nur unter dem Gesichtspunkte des Korrespondenzprinzips verstanden werden. Auch die Intensitätsfrage kann dann, wie bei den Dubletts schon hervorgehoben wurde, auf diesem Wege befriedigend gelöst werden.

Endlich mag noch die Frage der sogenannten „uneigentlichen Dubletts“ kurz berührt werden, wie sie z. B. bei Orthohelium beobachtet sind. Es liegt nahe, sie als Dubletts von „Einfachlinien“ mit den Möglichkeiten der Impulsstellung des äußeren und inneren Valenzelektrons (vgl. S. 288)  $(n - 1/2 \text{ und } -1/2)$  und  $(n - 1/2, + 1/2)$  aufzufassen, denn gerade der Grund, der für das Ausfallen der letzteren Möglichkeit geltend gemacht wurde, trifft bei He wegen des fehlenden Rumpfes nicht zu. Der normale Zemanneffekt dieser Dubletts, wie er ja beobachtet ist, versteht sich dann von selbst.

<sup>1)</sup> Saunders, *Astrophys. Journ.* 51, 23, 1920.



Zur einfacheren Übersicht wollen wir noch einmal die Deutungen und Umdeutungen der verwendeten Quantenzahlen zusammenstellen. Die in den Serienformeln im Nenner auftretende Quantenzahl bleibt ganzzahlig und ist als Summe der radialen und der Impulsquantenzahl für das äußere Elektron aufzufassen. Letztere stimmt nicht überein mit der bisher üblichen azimutalen Quantenzahl  $n$ , sondern sie ist gleich  $n - 1/2$ . Die radiale Quantenzahl schreitet mit den Werten  $(1/2, 3/2 \dots)$  fort. Die „innere“ Quantenzahl  $n_J$ , die für die innermagnetisch verschiedenen Niveaus verschieden ist, stimmt bei den Dublettsystemen überein mit dem Gesamtimpuls des Atoms; bei diesen kann man dann  $n$  als Summe der Absolutwerte des Rumpfimpulses und des dem äußeren Elektron zugehörigen Drehimpulses deuten. Bei den Triplets ist der Zusammenhang zwischen  $n_J$  und dem Gesamtimpuls komplizierter. Festgelegt wird die Dublett- bzw. Triplettstruktur durch die innere magnetische Quantenzahl  $m_i^*$  bzw.  $m_i$ . Sie bedeutet die Projektion des mittleren Impulses der Valenzelektronen auf die Achse des vom Rumpf herrührenden Magnetfeldes. Die magnetische Quantenzahl  $m^*$  bzw.  $m$  ist gegeben durch die Projektion des mittleren Impulses der Valenzelektronen auf die Feldachse von  $H$ .

Zusammenfassung. In § 1 und § 4 werden über die Struktur von Dublett- und Triplettatomen einfache Annahmen gemacht, die die Linienmultiplizitäten durch innere Magnetfelder erklären. In § 2 und § 5 wird das Verhalten dieser Atome im äußeren Magnetfelde untersucht. Die Untersuchung liefert die Gesamtheit der anomalen Zeemaneffekte in Übereinstimmung mit der Erfahrung und stellt den Übergang zum Paschen-Backeffekt formelmäßig dar. Als wesentlicher physikalischer Grund für die Möglichkeit anomaler Zeemaneffekte wird ein Widerspruch gegen die klassische Ausstrahlung (Kugelwelle) festgestellt. In § 3 und § 6 werden quantitative Schlüsse auf die Dublett- und Triplettabstände gezogen. Die Aufspaltung der Lithiumlinie  $\lambda = 6708$  wird berechnet in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung; auch die Abnahme der Aufspaltung in der Reihe  $(s, p, d \dots)$  wird formelmäßig festgelegt. Für das Verhältnis der Triplettabstände  $\frac{\Delta\nu^{12}}{\Delta\nu^{23}}$  wird eine einfache Formel hergeleitet, die das charakteristische Verhalten dieses Quotienten in der Reihe der Elemente: 2 : 1 beim  $p$ -Term, 3 : 2 beim  $d$ -Term usw. wiedergibt.

Am Schluß möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Sommerfeld, meinen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und für vielfache Förderung.

München, Institut für theoretische Physik.