



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### **Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

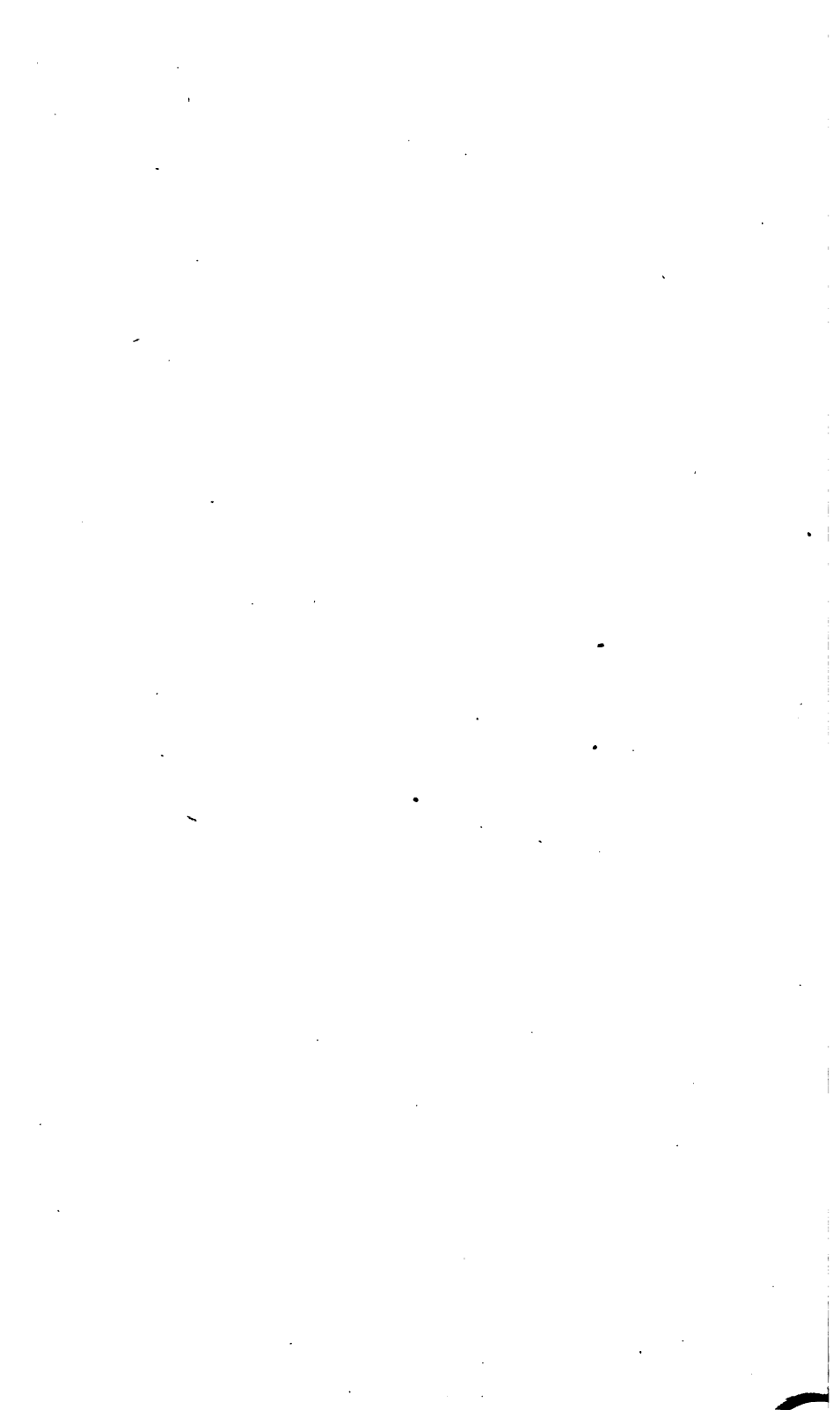
## Über Google Buchsuche

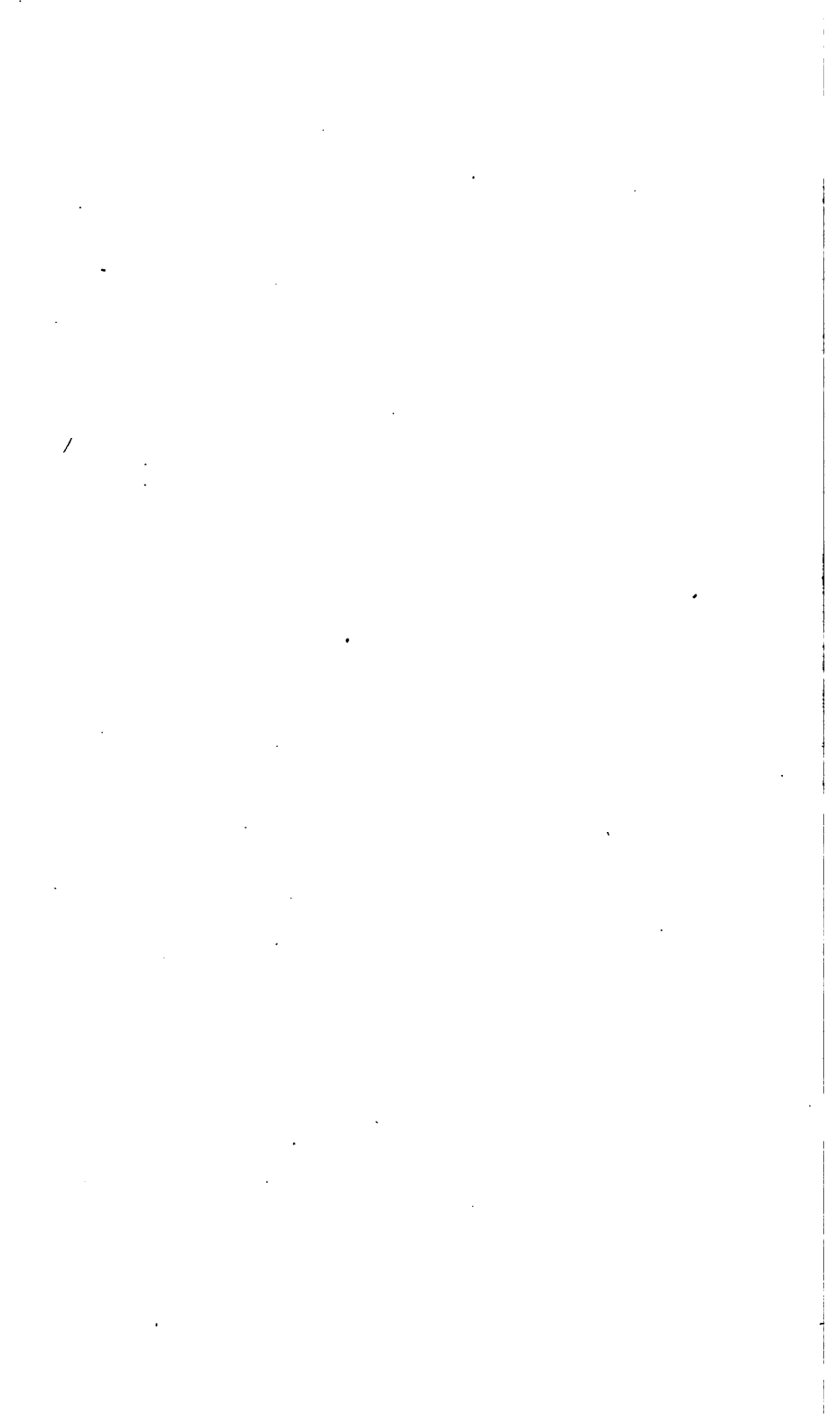
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

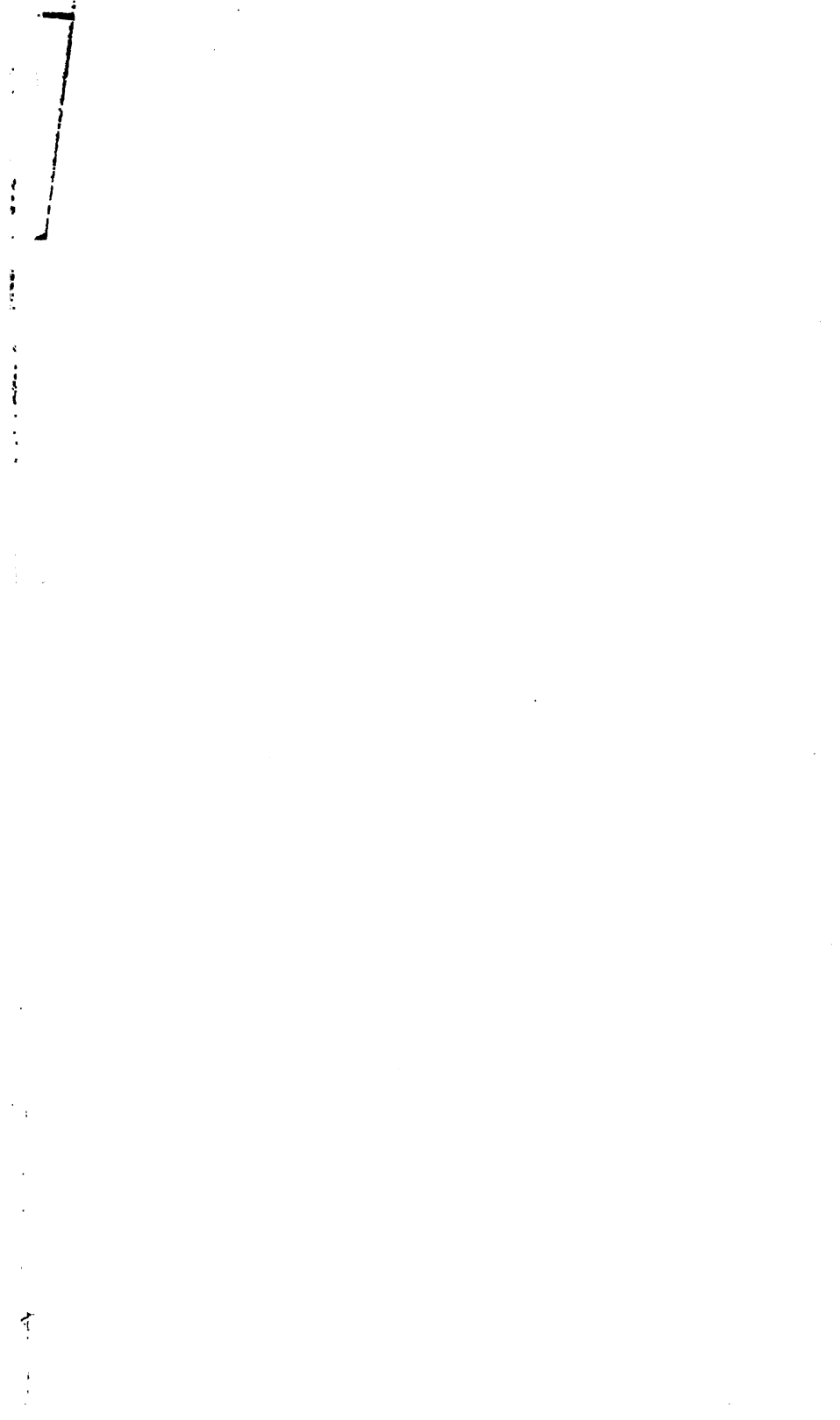


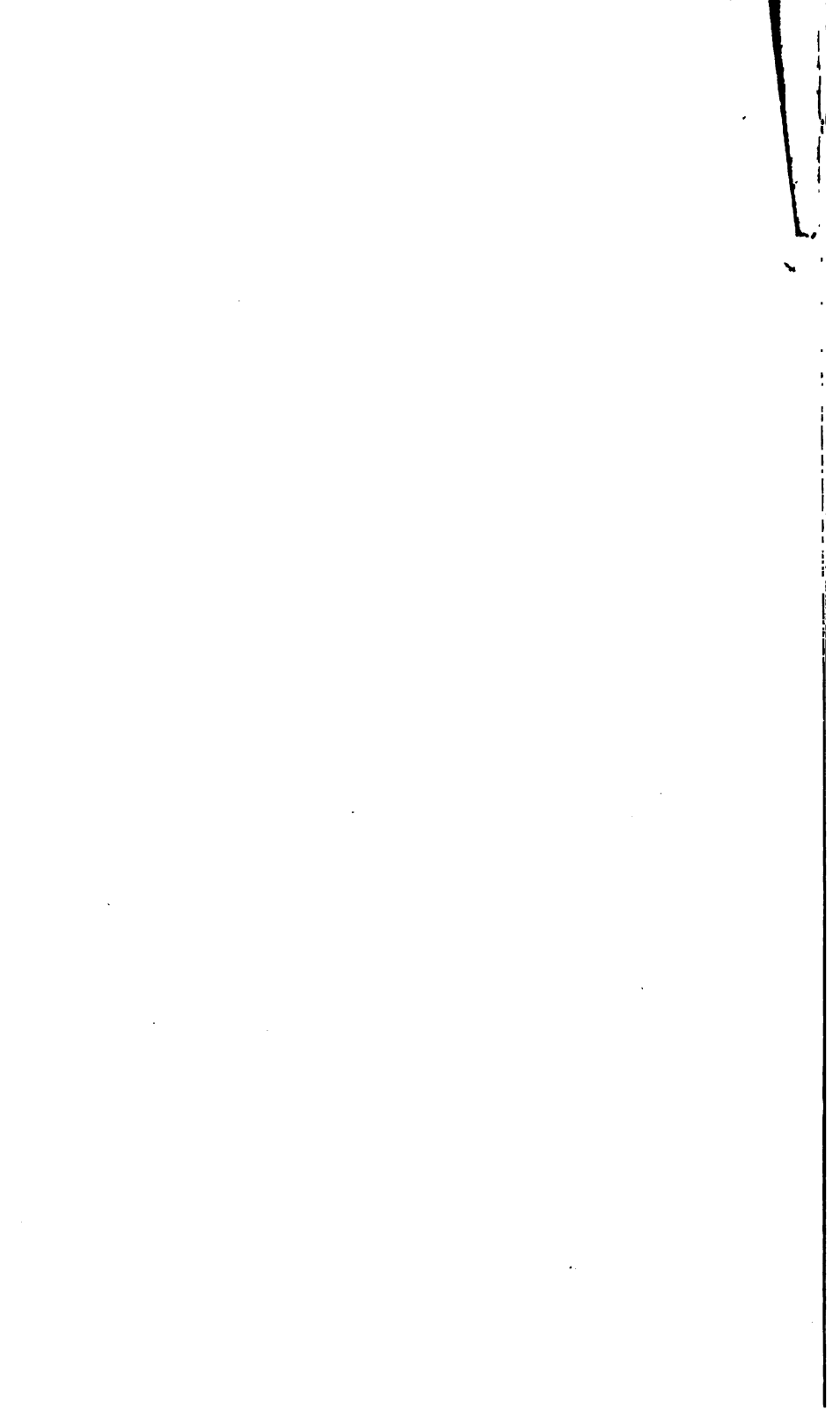






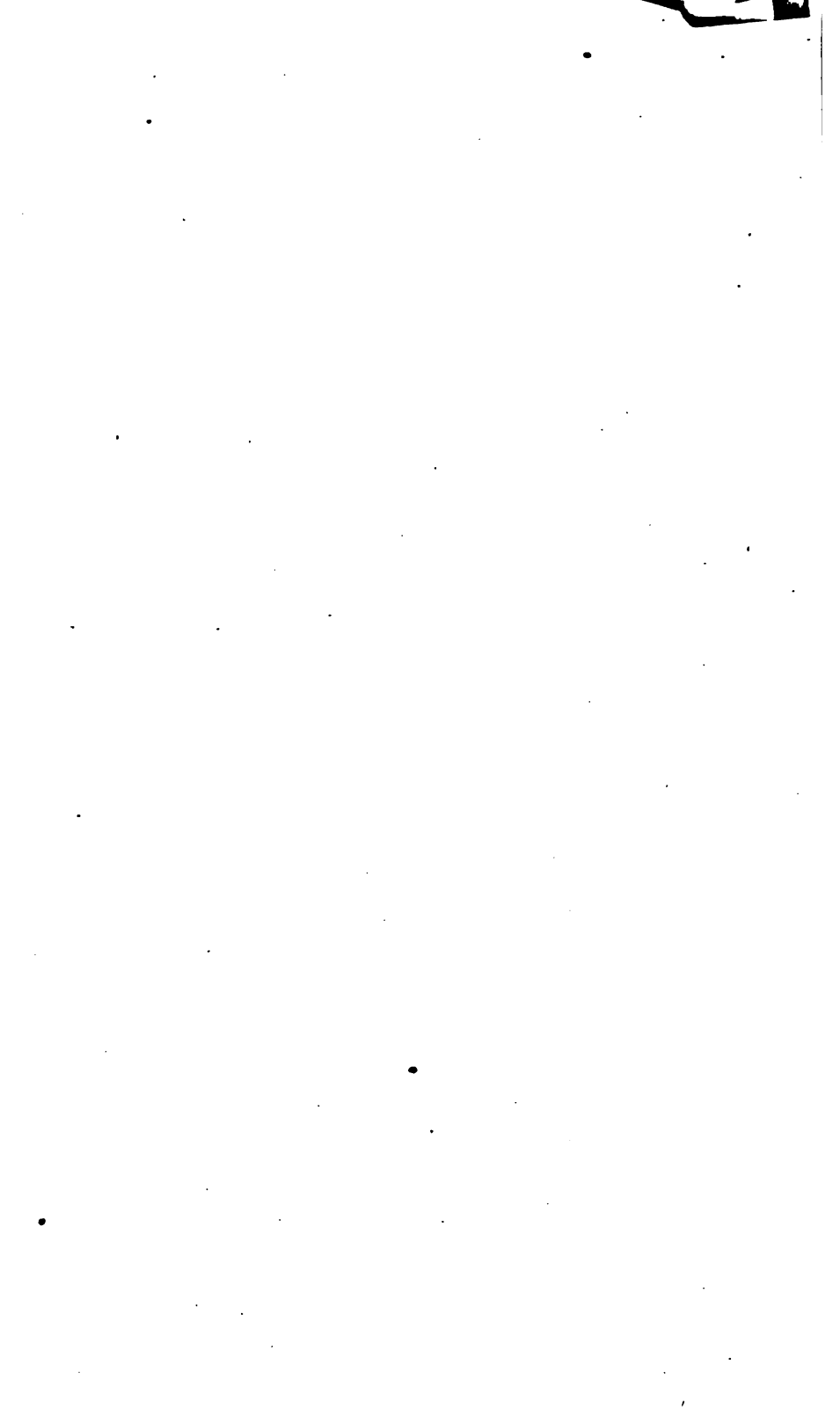






ATOMBAU  
UND  
SPEKTRALLINIEN

---





# • ATOMBAU UND SPEKTRALLINIEN •

Von

Arnold Sommerfeld

Professor der Theoretischen Physik an der Universität München

---

Zweite Auflage

Mit 109 Abbildungen



Braunschweig 1921

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn

---

Alle Rechte,  
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright, 1921, by Friedr. Vieweg & Sohn,  
Braunschweig, Germany.

---

42-557

NO. 1000  
SERIALS

## Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

---

Der Plan zu diesem Buche entstand aus einer allgemeinen Vorlesung über Atommodelle an der Münchener Universität im Winter 1916/17, bei der ich die Freude hatte, mehrere chemische und medizinische Kollegen als Zuhörer vor mir zu sehen. Sie drangen auf eine Veröffentlichung, die auch dem Nichtfachmanne das Eindringen in die neue Welt des Atominneren ermöglichen sollte. Seitdem sind immer erneute Anfragen nach einem eingehenden, aber nicht zu schwierigen Lehrbuche an mich gestellt worden, von Studierenden und Kollegen, von Physikern, Chemikern und Biologen, bei Hochschulkursen an der Front und von seiten der Technik. Dem in diesen Fragen liegenden Imperativ glaubte ich mich auf die Dauer nicht entziehen zu sollen.

Meine Darstellung wünscht gemeinverständlich zu sein. Ich habe daher den Gebrauch der Mathematik so sehr als möglich zurückgedrängt und die vorbereitenden physikalischen und chemischen Tatsachen, auf die sich die neue Atomphysik stützt, in Kürze entwickelt. Es war mein Bestreben, die Formel nicht zum Beweisgrund, sondern nur zur endgültigen Zusammenfassung des physikalischen Gedankens zu verwenden. Abstraktere mathematische Entwicklungen sind am Schluß des Buches unter den „Zusätzen und Ergänzungen“ für den Gebrauch des Fachmannes nachgetragen. Es ließ sich nicht vermeiden, daß der Bedarf an mathematischen Hilfsmitteln mit jedem neuen Kapitel zunahm. Der mathematisch ungeschulte Leser wird daher im fünften und sechsten Kapitel vielleicht die Gemeinverständlichkei des Buches in Zweifel ziehen; er möge überzeugt sein, daß die größere Schwierigkeit dieser Teile in der Natur der Sache liegt und keineswegs einer Liebhaberei des Verfassers entspringt.

In dem Wunsche, die Schwierigkeiten nur langsam zu steigern, habe ich die Quantentheorie nicht unter die vorbereitenden Tatsachen des ersten Kapitels aufgenommen, sondern an den Anfang des vierten Kapitels gesetzt, in dem die eigentliche Theorie der Spektren beginnt. So kam es, daß an manchen Stellen des zweiten Kapitels einzelne Quantenbeziehungen vorweg genommen werden mußten und der systematischen Darstellung vorgegriffen wurde. Auch das dritte Kapitel, das die Tatsachen der Röntgenspektroskopie möglichst vollständig bringt, ist nicht auf der Quantentheorie aufgebaut, sondern läßt diese erst durchschimmern. Diese Anordnung ist ebenfalls aus didaktischen Gründen getroffen und kann vom systematischen Standpunkte aus bemängelt werden.

Bei der Abgrenzung des Stoffes war ich bemüht, die anschaulichen Elemente der Theorie vollständig zu bringen, noch zweifelhafte Gegenstände nur zu streifen und Fragen von hauptsächlich methodischem Interesse auszuschalten. Die positiven Resultate der drei ersten großen Arbeiten Bohrs aus dem Jahre 1913 sind daher sämtlich wiedergegeben, ebenso die Hauptresultate meiner eigenen Arbeiten aus dem Jahre 1916. Als noch nicht genügend gesichert wurden die näheren Spekulationen über den Aufbau der inneren Elektronenringe des Atoms ausgeschaltet, nur die Debyesche Theorie der  $K_{\alpha}$ -Linie ist im vierten Kapitel angedeutet; die interessanten Gesichtspunkte von Born und Landé über räumliche Elektronenanordnungen, die vielleicht die Zukunft der Theorie der Röntgenspektren bedeuten, konnten dagegen nicht mehr berücksichtigt werden. Daß ich im zweiten Kapitel eine recht zweifelhafte Theorie der Atomvolumina mitgeteilt habe, geschah nur deshalb, um die Tatsachen des periodischen Systems auch von dieser Seite her zu beleuchten. Die im zweiten Kapitel kurz beschriebenen Molekularmodelle erscheinen dort vielleicht gesicherter, als sie es verdienen, und werden am Schlusse des Buches kritisiert.

Die schwierigste und zugleich interessanteste Frage wird im sechsten Kapitel behandelt, das Verhältnis von Wellentheorie und Quantentheorie. Noch vor zwei Jahren schien es aussichtslos, eine Brücke schlagen zu wollen von der alten Welt der Wellen zu der neuen Welt der Quanten. Jetzt ist die Brücke hergestellt

durch den Gedanken, neben der Energie Impuls und Impulsmoment der Strahlung zu betrachten und mit den entsprechenden Größen im Atom zu vergleichen. Dieser Gedanke wurde mir zuerst in vielfachen Gesprächen mit meinem Mitarbeiter Rubinowicz bekannt, ist aber gleichzeitig mit Rubinowicz auch von Bohr gefaßt und veröffentlicht; er bildet, wie ich im sechsten Kapitel auszuführen bemüht war, den ersten und wesentlichen Schritt zu einer Versöhnung von Wellentheorie und Quantentheorie. Daß bei folgerichtiger Ausgestaltung dieses Gedankens manche alte Vorstellung der Wellentheorie über Bord zu werfen ist, habe ich schon in einer Ansprache bei Plancks 60. Geburtstage angedeutet: „Nicht das Atom schwingt, sondern der Äther; das Atom betätigt sich in stationären Bahnen und Quantenzuständen, der Äther in Schwingungen. Das Atom stellt bei seinen Konfigurationsänderungen dem Äther Energie und Impuls zur Verfügung; der Äther macht damit, was er seiner Natur nach machen muß, er setzt sie in Schwingungen um“.

An manchen Stellen hatte ich den Eindruck, daß ich das Buch zu früh schriebe, daß ich vieles mit größerer Sicherheit und mit besserem Gewissen darstellen könnte, wenn ich die Niederschrift nur noch um ein Jahr hinausgeschoben hätte. In der Tat sehe ich heute bei Beendigung der Drucklegung in manchen Punkten schon klarer als bei Beginn derselben. Ich mußte mir aber sagen, daß der Sache mehr geschadet wird, wenn das Buch zu spät, als wenn es zu früh kommt.

Seit der Entdeckung der Spektralanalyse konnte kein Kundiger zweifeln, daß das Problem des Atoms gelöst sein würde, wenn man gelernt hätte, die Sprache der Spektren zu verstehen. Das ungeheure Material, welches 60 Jahre spektroskopischer Praxis aufgehäuft haben, schien allerdings in seiner Mannigfaltigkeit zunächst unentwirrbar. Fast mehr haben die sieben-Jahre Röntgenspektroskopie zur Klärung beigetragen, indem hier das Problem des Atoms an seiner Wurzel erfaßt und das Innere des Atoms beleuchtet wird. Was wir heutzutage aus der Sprache der Spektren heraus hören, ist eine wirkliche Sphärenmusik des Atoms, ein Zusammenklingen ganzzahliger Verhältnisse, eine bei aller Mannigfaltigkeit zunehmende Ordnung und Harmonie. Für alle Zeiten

wird die Theorie der Spektrallinien den Namen Bohrs tragen. Aber noch ein anderer Name wird dauernd mit ihr verknüpft sein, der Name Plancks. Alle ganzzahligen Gesetze der Spektrallinien und der Atomistik fließen letzten Endes aus der Quantentheorie. Sie ist das geheimnisvolle Organon, auf dem die Natur die Spektralmusik spielt und nach dessen Rhythmus sie den Bau der Atome und der Kerne regelt.

Meinen Mitarbeitern E. Fues und besonders A. Kratzer sage ich für unermüdliche Hilfsbereitschaft bei der Durchsicht des Manuskriptes und der Druckbogen, bei Berechnung der Tabellen, bei Herstellung der Figuren und des Registers herzlichen Dank. Meine Kollegen Emden, Fajans und besonders Ewald haben mich bei der Korrektur mit sachgemäßem Rat unterstützt. Wertvolle Anregung und Kritik verdanke ich meinem langjährigen Mitarbeiter und Kollegen Lenz. Der Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn hat in schwierigsten Zeiten seinen alten Ruf glänzend bewährt.

München, den 2. September 1919.

**A. Sommerfeld.**

---

## Vorwort zur zweiten Auflage.

---

Von einer gründlichen Umarbeitung mußte ich wegen der Kürze der Zeit, in der diese zweite Auflage nötig wurde, Abstand nehmen. Daher sind manche Dinge stehen geblieben (die Molekularmodelle, die Rechnung mit komplanaren Ringen bei den Röntgenspektren), die mir schon bei der ersten Auflage bedenklich schienen. Andere Dinge, die ich gern aufgenommen hätte (die Messung der Resonanz- und Ionisierungsspannungen nach der Methode von Franck und Hertz, eine vollere Übersicht über die Spektren der wasserstoff-unähnlichen Elemente) mußten einstweilen zurückstehen. Ich habe mich im Text darauf beschränkt, kleinere Unvollkommenheiten zu ergänzen und zwei Stellen zu kürzen (die



recht zweifelhafte Berechnung der Atomvolumina im zweiten Kapitel § 5 und eine mißglückte Vorbereitung zur Theorie des Zeemaneffektes im sechsten Kapitel § 4).

Dagegen habe ich die Zusätze am Schlusse des Buches sorgfältig umgestaltet, wobei ich mich der bereitwilligen und sachkundigen Mitarbeit von Herrn W. Pauli zu erfreuen gehabt habe. Hier wurde vor allem als Frucht der systematischen Neubearbeitung, die Bohr in der Kopenhagener Akademie seiner Theorie zu geben im Begriffe steht, das Bohrsche Korrespondenzprinzip (Analogieprinzip) und als Vorbereitung dazu die Theorie der Berührungstransformationen (am Schlusse des Zusatzes 4) und der Winkelkoordinaten (am Schlusse des Zusatzes 8) entwickelt. Ferner habe ich, unter tätiger Mitarbeit von Herrn W. Lenz, eine Übersicht über die Quantentheorie der Bandenspektren (einschließlich der ultraroten Absorptionsspektren und der Vielinienspektren) gegeben, in der Überzeugung, daß diese im Entstehen begriffene Theorie für die Klärung der Molekularmodelle dasselbe leisten wird wie die Theorie der Serienspektren für die Atommodelle. Neu hinzugekommen ist ferner (nach einer Arbeit von W. Kossel) Zusatz 19, betreffend den stetigen Übergang aus den Röntgenserien in die sichtbaren Spektren, und Zusatz 17, betreffend einen magnetooptischen Zerlegungssatz, der ein sicherer zahlenmäßiger Führer in das noch dunkle Gebiet der komplizierten Zeemaneffekte zu werden verspricht.

Ich hoffe, daß das Buch durch diese Erweiterungen für die mathematisch-physikalischen Fachgenossen an Wert gewonnen haben möge, und wünsche der zweiten Auflage dieselbe freundliche Aufnahme, die die erste gefunden hat.

München, den 2. September 1920.

A. Sommerfeld.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorworte . . . . .	V
Druckfehler und Verbesserungen . . . . .	XII
Zur Wahl der Bezeichnungen . . . . .	XIV
<b>1. Kapitel. Vorbereitende Tatsachen . . . . .</b>	<b>1—53</b>
§ 1. Rückblick auf die Entwicklung der Elektrodynamik . . . . .	1
§ 2. Atomismus der Elektrizität, Ion und Elektron . . . . .	3
§ 3. Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen . . . . .	10
§ 4. $\alpha$ - und $\beta$ -Strahlen . . . . .	17
§ 5. Röntgen- und $\gamma$ -Strahlen . . . . .	26
§ 6. Radioaktivität . . . . .	41
<b>2. Kapitel. Das natürliche System der Elemente . . . . .</b>	<b>54—114</b>
§ 1. Kleine und große Perioden, Atomgewichte und Ordnungszahlen . . . . .	54
§ 2. Kernladung und Ordnungszahl, das Atom als Planetensystem . . . . .	61
§ 3. Einfachste Beispiele von Atommodellen . . . . .	66
§ 4. Die radioaktiven Verschiebungssätze und die Isotopentheorie . . . . .	86
§ 5. Atomvolumen und Atomgröße . . . . .	98
§ 6. Periphere und zentrale Eigenschaften des Atoms. Sichtbare und Röntgenspektren. Atomphysik und Kernphysik . . . . .	109
<b>3. Kapitel. Die Röntgenspektren . . . . .</b>	<b>115—209</b>
§ 1. Die Lauesche Entdeckung . . . . .	115
§ 2. Methoden der Wellenlängenmessung . . . . .	133
§ 3. Übersicht über die $K$ -, $L$ - und $M$ -Serie und die zugehörigen Anregungsgrenzen. Das Kombinationsprinzip . . . . .	148
§ 4. Die $K$ -Serie. Folgerungen für das periodische System der Elemente . . . . .	164
§ 5. Die $L$ - und $M$ -Serie. Dublettbeziehungen . . . . .	176
§ 6. Anregungs- und Absorptionsgrenzen. Gesetzmäßigkeiten im Absorptionskoeffizienten . . . . .	196
<b>4. Kapitel. Die optischen Serienspektren . . . . .</b>	<b>210—305</b>
§ 1. Vorbereitendes über die Quantentheorie, Oscillator und Rotator . . . . .	210
§ 2. Empirisches über die Spektren des Wasserstoffes und über Serienspektren im allgemeinen . . . . .	222
§ 3. Die Bohrsche Theorie der Balmerreihe . . . . .	239
§ 4. Mitbewegung des Kerns. Abhängigkeit der wasserstoffähnlichen Spektren einschließlich der $K_\alpha$ -Röntgenlinie von der Kernladung . . . . .	249
§ 5. Ellipsenbahnen beim Wasserstoff . . . . .	263
§ 6. Die Spektren von wasserstoff-unähnlichen Atomen. Anregungsgrenzen, Ionisations- und Dissoziationsgrenzen . . . . .	275
Anhang. Beziehungen zwischen Funken- und Bogenspektren (spektroskopischer Verschiebungssatz) . . . . .	294
<b>5. Kapitel. Theorie der Feinstruktur . . . . .</b>	<b>306—373</b>
§ 1. Vorbereitendes über die Relativitätstheorie. Die Veränderlichkeit der Masse und die Trägheit der Energie . . . . .	306

	Seite
§ 2. Die relativistische Keplerbewegung . . . . .	324
§ 3. Allgemeine Folgerungen. Feinstruktur u. Relativitätskorrektur . . . . .	333
§ 4. Vergleich mit der Erfahrung . . . . .	342
§ 5. Das <i>L</i> -Dublett der Röntgenspektren . . . . .	354
§ 6. Spektroskopische universelle Einheiten, spektroskopische Bestätigung der Relativitätstheorie . . . . .	367
<b>6. Kapitel. Wellentheorie und Quantentheorie . . . . .</b>	<b>374—453</b>
§ 1. Schwingungszahlen und Schwingungsformen. Erhaltung von Energie und Impuls . . . . .	374
§ 2. Auswahlprinzip und Polarisationsregel . . . . .	387
§ 3. Prüfung des Auswahlprinzips an der Erfahrung bei wasserstoffähnlichen und -unähnlichen Spektren . . . . .	400
§ 4. Quantelung der räumlichen Lage von Keplerbahnen . . . . .	408
§ 5. Zeemaneffekt . . . . .	416
§ 6. Starkeffekt . . . . .	435
<b>Mathematische Zusätze und Ergänzungen . . . . .</b>	<b>454—573</b>
1. Energieausstrahlung nach der klassischen Elektrodynamik . . . . .	454
2. Zerstreung durch gebundene Elektronen . . . . .	455
3. Die einem beliebigen Kristallgitter zugehörige quadratische Form . . . . .	459
4. Beweis für die Invarianz der Hamiltonschen Gleichungen bei beliebigen Koordinatenänderungen . . . . .	467
5. Über das Verhältnis von kinetischer und potentieller Energie im Coulombschen Felde . . . . .	472
6. Historisches über Lichtquanten . . . . .	474
7. Ausführung einiger Integrale auf komplexem Wege . . . . .	476
8. Die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung und die Separation der Variablen. Die Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion als ganze Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums . . . . .	482
9. Quantelung der Ellipsenbewegung nach der Methode der Separation der Variablen . . . . .	504
10. Über die Spektren der wasserstoff-unähnlichen Atome. Berücksichtigung des atomistischen Zusatzfeldes . . . . .	506
11. Die Energie des positiven $H_2$ -Ions . . . . .	514
12. Energie und Ionisierungsspannung des neutralen He-Atoms . . . . .	515
13. Die Hamiltonsche Theorie in der Relativitätsmechanik . . . . .	517
14. Quantelung der relativistischen Ellipsenbewegung nach der Methode der Separation der Variablen . . . . .	519
15. Die Kugelwelle und ihr Impulsmoment . . . . .	521
16. Bohrs Korrespondenzprinzip (Analogieprinzip) . . . . .	527
17. Komplizierte Zeemaneffekte, der magneto-optische Zerlegungssatz . . . . .	537
18. Der Starkeffekt nach der Hamilton-Jacobischen Methode behandelt . . . . .	542
19. Stetiger Übergang aus den Röntgenserien in die sichtbaren Spektren . . . . .	547
20. Über Molekularmodelle und Bandenspektren . . . . .	550
21. Der Aufbau der Kerne . . . . .	556
<b>Namen- und Sachverzeichnis . . . . .</b>	<b>574</b>

## Druckfehler und Verbesserungen.

S. 8, Zeile 7 v. unten: statt „gekrümmt erscheinen“ lies „zwar immer noch gerade erscheinen, aber sich nach der zur Bewegungsrichtung senkrechten Mittelebene hin zusammendrängen“.

S. 11, Zeile 2 v. unten: statt „V“ lies „v“.

S. 37, Zeile 1 v. oben: statt „§ 2“ lies „§ 3“.

S. 38, Zeile 10 v. oben: statt „pro Zeit und Flächeninhalt“ lies „pro Zeit- und Flächeneinheit“.

S. 43 unter Ra: statt „1750 a“ lies „1600 a“; unter Ac: statt „30 a“ lies „20 a“; unter Ms Th: statt „5,5 a“ lies „6,7 a“.

S. 55, bei Sc: statt „44,1“ lies „45,1“ nach O. Hönigschmid; bei Sr: statt „87,83“ lies „87,63“; bei Pr: statt „140,6“ lies „140,9“; bei Bi: statt „208,0“ lies „209,02“ nach O. Hönigschmid; bei Ac: statt „(227)“ lies „(226)“; ferner ist zu ersetzen nach Aston (vgl. auch die Verbesserungen zu S. 93) bei Ne „20,2“ durch „20,00“ und bei Cl „35,46“ durch „35,0“.

S. 59, Zeile 3 v. unten: statt „unter 45° ansteigenden“ lies „gleichmäßig ansteigenden“.

S. 76 ff., Nr. 8 u. 9: Die Schilderung und Begründung der Molekularmodelle von  $H_2$ ,  $O_2$  und  $N_2$  entspricht nicht mehr dem heutigen Stande der Forschung (vgl. Zusatz 20 am Schlusse des Buches).

S. 93, Zeile 15 v. unten: Aston hat neuerdings [Nature 1919 u. 1920; Phil. Mag. 39, 449 u. 661 (1920)] seine früheren Resultate betr. Neon und Metaneon bestätigt und verschärft. Er findet mit der Kanalstrahlenmethode auf der photographischen Platte zwei Bilder für Neon, die auf das At.-Gew. 20,00 und 22,00 schließen lassen. Bei der Beobachtung von Chlor und Chlorverbindungen nach der gleichen Methode weist er zwei Bilder nach, ein stärkeres, welches zum At.-Gew. 37,0, und ein schwächeres, welches zum At.-Gew. 39,0 gehört. Bei Quecksilber zeigt sich sogar eine ganze Reihe (mindestens 3 oder 4) zusammengehöriger Bilder, bei Krypton deren 6, bei Xenon etwa 5, sämtliche mit ganzzahligen Atomgewichten. Ferner ist Si komplex, ebenso Br und B.

Hiernach ist die Existenz von Isotopen auch innerhalb der nicht-radioaktiven Elemente gesichert. Besonders befriedigend ist dabei die genaue Ganzzahligkeit der Atomgewichte der so gewonnenen wahren Elemente und der Unterschied im Atomgewicht um genau zwei Einheiten bei den beiden Neon- und Chlorformen, welcher an das Verhalten zusammengehöriger Abkömmlinge in der Ra- und Th-Reihe erinnert. Bisher bildete das At.-Gew. 35,46 von Chlor den ersten empfindlichen Verstoß gegen die Ganzzahligkeit der Atomgewichte im natürlichen System. Nach der Aston'schen Entdeckung der beiden Chlorisotopen erklärt sich das unganze Atomgewicht von Chlor durch Mischung seiner beiden Isotopen im Verhältnis 3:1, ebenso das unganze At.-Gew. 20,2 von Neon durch Mischung von Neon und Metaneon im Verhältnis 9:1. Befriedigend ist ferner, daß bei den

Elementen mit ganzem Atomgewicht, Kohlenstoff und Sauerstoff, keine Andeutung von Isotopie gefunden wurde. Wasserstoff ist trotz seines unganzen Atomgewichtes einfach, wie auch Stern und Vollmer auf anderem Wege gezeigt haben.

In unserer Tabelle des periodischen Systems würde, wie schon oben zu S. 55 bemerkt wurde, künftig als Atomgewicht von Ne bzw. Cl 20,00 bzw. 35,0 aufzuführen sein, entsprechend der Regel, daß wir bei jedem Elemententypus nur seinen langlebigsten bzw. seinen im Gleichgewicht am stärksten vertretenen Repräsentanten hinschreiben.

S. 140, Zeile 7 u. 8 v. unten: Diese Angabe ist von der Entwicklung überholt. Siegbahn mißt enge Dubletts oft in zweiter Ordnung. Duane und Stenström haben zur Entscheidung einer Kombinationsfrage zwischen  $L$ - und  $K$ -Serie  $K_{\alpha}$  bereits in fünfter Ordnung gemessen; vgl. Physical Review 15, 329 (1920).

S. 200f.: Die hier gegebene theoretische Zuordnung der  $L$ -Linien zu den Anregungsgrenzen  $ABAB$  hat inzwischen eine fast vollständige Bestätigung erfahren durch eine experimentelle Arbeit von D. L. Webster, Proc. National Acad. of sciences, Jan. 1920, S. 26. Danach erscheinen die Platin- $L$ -Linien  $\epsilon a' a \gamma \zeta$ , sobald man mit der Spannung die Anregungsgrenze  $A$  überschreitet, die Linien  $\eta \beta \delta \vartheta$  sowie  $\nu$  „und vielleicht  $\varphi$ “ wenn man die Grenze  $B$  überschreitet, die Linien  $\psi$ , „wahrscheinlich  $\chi$  und vielleicht  $\varphi$ “, wenn man auch über die härteste Grenze  $B$  hinweggegangen ist.

Dies stimmt völlig mit unserer Klassifikation überein, nur daß wir  $\chi$  nicht der Grenze  $B$ , sondern der Grenze  $A = B$  zuordneten; die Linie  $\varphi$ , deren Stellung im Versuch zweifelhaft bleibt, gehört nach unserer Theorie zur Grenze  $B$ .

S. 219: Merkwürdigerweise ist die Quantenbedingung für den Rotator schon vor Bohr von J. W. Nicholson [Monthly Notices 72 (1912), vgl. insbesondere S. 679] aufgestellt und für die Deutung gewisser solarer und Nebellinien verwertet worden. Da Nicholson aber die ausgestrahlte Frequenz nicht der Bohrschen  $h\nu$ -Bedingung entnimmt, sondern der mechanischen Frequenz gleichsetzt, ist seine Theorie von der Bohrschen weit verschieden.

S. 220 u. 266: Die Bedingung des Phasenintegrals Gl. (20), ausgesprochen für jeden Freiheitsgrad eines mechanischen Systems, tritt zuerst auf bei W. Wilson, Phil. Mag. 29, 795 (1915), und wird dort zur Ableitung des Gesetzes der schwarzen Strahlung verwertet. Eine Anwendung auf das Keplersche Problem der Ellipsenbewegung macht derselbe Verf., Phil. Mag. 31, 156 (1916), wobei er die Exzentrizität der Ellipse ebenso bestimmt wie wir in Gl. (13), S. 266. Der Zusammenhang mit der Balmerischen Serie wird aber nicht berührt.

Der historische Sachverhalt ist bereits von N. Bohr, Kopenhagener Akademie 1918, Teil I, dargestellt, auch bezüglich einer mit W. Wilson gleichzeitigen Arbeit von Ishiwara.

S. 288 u. 289: Ein aus einzelnen Linien bestehendes Resonanzspektrum ist bei Hg nicht beobachtet, sondern nur ein bisher nicht auflösbares, scheinbar kontinuierliches Band. Die Klammer auf S. 288, letzte Zeile, und S. 289, erste und zweite Zeile, ist dementsprechend zu streichen.

S. 290: Die Erforschung des Quecksilbers nach der Methode des Elektronenstoßes ist inzwischen außerordentlich vervollkommenet durch Franck und Einsporn [Zeitschr. f. Phys. 2, 18 (1920)]. Statt der drei bisher bekannten Stufen sind nunmehr nicht weniger als 18 verschiedene Knicke in der Stromspannungskurve bei Beschickung von Hg-Dampf mit Elektronen verschiedener Geschwindigkeit nachgewiesen, von denen die meisten mit spektroskopisch bekannten Energieniveaus identifiziert werden konnten. Von besonderem Interesse ist dabei, daß nicht nur die optisch erhältliche Energiestufe  $(\frac{3}{2}, S) - (2, p_2)$ , sondern auch die (von Paschen optisch gesuchten aber nicht gefundenen) Energiestufen

$$(\frac{3}{2}, S) - (2, p_1) \text{ und } (\frac{3}{2}, S) - (2, p_3)$$

nachgewiesen werden konnten. Dies bedeutet offenbar, daß ein (seiner physikalischen Bedeutung nach übrigens noch völlig dunkles) Auswahlprinzip die optische Beobachtung verhindert, daß es dagegen der Anregung durch Elektronenstoße nichts anhaben kann (vgl. auch S. 394).

S. 459: Nach der gewöhnlichen mathematischen Terminologie wäre unsere quadratische Form  $Q$  als die dem Kristallgitter zugeordnete adjungierte Form zu bezeichnen. Die dem Gitter (richtiger, vgl. S. 461, einer bestimmten Wahl der Gitterstäbe) schlechtweg zugeordnete quadratische Form definiert man nämlich nach Seeber (Eigenschaften der positiven ternären quadratischen Formen, Freiburg 1831) durch das im ursprünglichen Gitter gemessene Abstandsquadrat. Bereits Gauß hat in den Disquisitiones arithmeticae art. 267, 268 zu einer gegebenen ternären quadratischen Form die „adjungierte Form“ eingeführt, deren geometrische Bedeutung diejenige unseres  $Q$ , nämlich das Abstandsquadrat im reziproken Gitter, ist.

Zur Wahl der Bezeichnungen: Während sonst der Buchstabe  $N$  sowohl für die Rydberg-Ritzsche Konstante, für die Ordnungszahl (oder Atomnummer)\* und für die Loschmidtsche Zahl pro Mol (oder Avogadro'sche Zahl) gebraucht wird, haben wir in diesem Buch (1. und 2. Aufl.) bezeichnet

die Rydbergsche Konstante mit  $N$ ,  
die Ordnungszahl mit  $Z$ ,  
die Loschmidtsche Zahl mit  $L$ .

Bei einer Versammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft in Halle, April 1920, wurde unter den Rednern einer Vortragsfolge über Atombau verabredet, in Zukunft zu benennen

die Rydbergsche Konstante mit  $R$ ,  
die Ordnungszahl mit  $Z$ ,  
die Loschmidtsche Zahl mit  $L$ ,

so daß der Buchstabe  $N$  für den Gebrauch von Indizes und sonstigen unbenannten Zahlen frei wird. Ich empfehle den Fachgenossen, dieser Verabredung, der sich auch Herr Siegbahn angeschlossen hat, beizutreten, und werde selbst bei etwaigen späteren Auflagen dieses Buches dementsprechend verfahren.



## 1. Kapitel.

## Vorbereitende Tatsachen.

## § 1.

**Rückblick auf die Entwicklung der Elektrodynamik.**

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts bestand die Elektrodynamik aus einer Reihe verschiedener Elementargesetze. Dem Newtonschen Gravitationsgesetze nachgebildet, behaupteten sie eine unmittelbare Fernwirkung, die, vom Orte der elektrischen Ladung oder dem Sitze des Magnetismus aus, den dazwischen liegenden Raum überspringend, am Orte einer zweiten elektrischen oder magnetischen Ladung angreifen sollte.

Demgegenüber entstand in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine Auffassung, welche das elektromagnetische Feld in seiner stetigen Ausbreitung von Ort zu Ort und von Zeitpunkt zu Zeitpunkt verfolgte, die „Feldtheorie“ im Gegensatz zur „Fernwirkungstheorie“. Von Faraday begründet, wurde sie von Maxwell ausgebaut und von Heinrich Hertz gekrönt. Das elektromagnetische Feld wird in dieser Auffassung veranschaulicht durch den räumlichen Verlauf und den zeitlichen Wechsel der elektrischen und magnetischen Kraftlinien. Die Maxwell'schen Gleichungen lehren, wie die elektrischen und magnetischen Kraftlinien gegenseitig verkettet sind, wie magnetische Veränderungen an jeder Stelle des Feldes elektrische Kräfte zur Folge haben, wie elektrische Ströme von magnetischen Kräften umgeben sind. Dem Zwischenmedium, auch dem nichtleitenden, kommt eine gewisse Durchlässigkeit (Permeabilität) und Aufnahmefähigkeit (dielektrische Kapazität) für magnetische und elektrische Kraftlinien zu; dementsprechend wirkt es an jeder Stelle des Raumes nach seiner dortigen Beschaffenheit auf die Ausbreitung des elektromagnetischen Feldes ein.

Den schönsten Triumph feierte diese Auffassung in den Hertz'schen Versuchen, durch welche die uns geläufigste Natur-

erscheinung, das Licht; an die damals rätselvollste, den Elektromagnetismus, angeschlossen wurde. Nachdem schon Maxwell das Licht als elektromagnetisches Wechselfeld vermutet hatte. (er konnte die Lichtgeschwindigkeit aus rein elektrischen Messungen von Kohlrausch berechnen), stellte Hertz seine „Strahlen elektrischer Kraft“ her, die geradeso wie das Licht zurückgeworfen, gebrochen, von geeigneten Hohlspiegeln gesammelt werden und sich mit Lichtgeschwindigkeit im Raume ausbreiten. Die von Hertz hergestellten elektrischen Wellen hatten eine Wellenlänge von einigen Metern. Von ihnen führt eine fast ununterbrochene Kette von Erscheinungen über die Wärmestrahlen und die ultraroten Wellen hinüber zu den eigentlichen Lichtwellen, deren Wellenlängen nur noch Bruchteile eines  $\mu$  betragen. Als größtes und größtes Glied dieser Kette haben sich dann später, unmittelbar aus den Versuchen von Hertz hervorgegangen, die Wellen der drahtlosen Telegraphie angeschlossen, deren Wellenlängen nach Kilometern zählen (Nauen sendet mit 12 km Wellenlänge); als feinstes und kleinstes Glied beschließt diese Kette nach der anderen Seite hin, wie wir sehen werden, die Röntgenstrahlung und die ihr wesensgleiche, aber noch kurzwelligere  $\gamma$ -Strahlung.

Hertz starb am 1. Januar 1894 als Siebenunddreißigjähriger. Man hätte meinen sollen, daß der Rest seines kurzen Lebens und die Arbeit seiner Nachfolger von dem weiteren Ausbau seiner Wellenversuche und von der Ausgestaltung der Theorie des elektromagnetischen Feldes ausgefüllt worden wäre. Aber bereits die letzte experimentelle Arbeit von Hertz, „Über den Durchgang der Kathodenstrahlen durch dünne Metallschichten“, 1891, wies in andere Richtung.

Die Feldtheorie hatte die Aufmerksamkeit von dem Ursprung der Kraftlinien abgelenkt und hauptsächlich deren allgemeinen Verlauf bei der regulären Ausbreitung des Feldes beleuchtet. Jetzt galt es, die Singularitäten des Feldes, die Ladungen, zu studieren. Die besten Bedingungen hierfür bietet die Kathodenstrahlröhre, eine hochevakuierte Entladungsröhre, stärker ausgepumpt als die (von Plücker und Hittorf studierten) sogenannten Geißler-Röhren. Hier haben wir die Elektrizität in Reinkultur, unbeschwert durch gewöhnliche Materie, dazu in äußerster Geschwindigkeit geradlinig bewegt: Kathodenstrahlen sind Korpuskularstrahlen negativer Elektrizität. Freilich war es nicht Hertz selbst, sondern sein hervorragender Schüler Lenard, der dieser

Auffassung von den Kathodenstrahlen zum Siege verhalf; aber Hertz hatte die zukunftsreiche Bedeutung der Kathodenstrahluntersuchungen erkannt. Er hatte dadurch mit eigener Hand dazu beigetragen, den von ihm soeben erst geschaffenen Bau physikalischer Erkenntnis zu entvölkern und die Arbeiter der nächsten Generation auf die Errichtung eines Neubaus abzulenken. Nicht die Kraftlinienausbreitung, sondern die Ladung als Kraftlinienursprung wurde für die Folge das Interessanteste. Die von Hertz vollendete eigentliche Maxwellsche Theorie behielt ihre Bedeutung für die Erscheinungen großen Maßstabes, z. B. die Elektrotechnik und die Funkentelegraphie, und gestattete hier in bequemer Weise, die Mittelwerte der elektrischen Zustandsgrößen zu bestimmen. Für die tiefer dringende Einzelforschung, für die Erkenntnis der Elementarvorgänge aber bedurfte es einer Vertiefung der Auffassung. An die Stelle der Maxwellschen Elektrodynamik trat die Lorentzsche Elektronendynamik, an die Stelle der kontinuierlichen Feldtheorie der diskontinuierliche Atomismus der Elektrizität. Auf die Fernwirkungs- und die Feldwirkungstheorie folgt somit die noch heute maßgebende atomistische Auffassung des Elektromagnetismus, die Elektronentheorie.

## § 2.

### Atomismus der Elektrizität, Ion und Elektron.

Der Atomismus der Materie besteht so lange, als es eine wissenschaftliche Chemie gibt; er ist für das Verständnis des chemischen Grundgesetzes, des Gesetzes von den multiplen Proportionen, unentbehrlich. Trotzdem hat es nicht an Gegnern der Atomistik gefehlt. Goethe war ein Gegner der Atomistik; es widerstrebte ihm, den schönen Schein der Phänomene durch Zergliederung und menschliche Zutat zu zerstören. Auch der bedeutende Naturforscher und Naturphilosoph Ernst Mach sah die „Atomhypothese“ als etwas Vorübergehendes an; er bevorzugte die Beschreibung der Vorgänge im Sinne kontinuierlich verteilter Stoffe und kontinuierlich wirkender Gesetze. Der letzte (inzwischen bekehrte) Gegner der Atome war der geistreiche Energetiker Wilhelm Ostwald. Heutzutage sind die Einwände gegen die Atomistik verstummt angesichts ihrer schlagenden Erfolge auf allen Gebieten der physikalischen Erkenntnis. Viel hat dazu die restlose Erklärung der Brownschen Molekularbewegung bei-

getragen, welche die wärmetheoretische Seite der Atomhypothese in Flüssigkeiten augenfällig bestätigt. Nicht minder eindrucksvoll zeugt für den atomistischen Aufbau der festen Körper die Lauesche Entdeckung, die wir im 3. Kapitel besprechen werden.

Neben den Atomismus der Materie stellt sich, als eine notwendige Folge desselben, der Atomismus der Elektrizität. Es gehörte allerdings ein Helmholtz dazu, um diese Folgerung zu ziehen. Er tut es in seiner Faraday-Vorlesung<sup>1)</sup> 1881, auf Grund der von Faraday entdeckten und zahlenmäßig formulierten Gesetze der Elektrolyse „Wenn wir Atome der chemischen Elemente annehmen, so können wir nicht umhin, weiter zu schließen, daß auch die Elektrizität, positive sowohl wie negative, in bestimmte elementare Quanta geteilt ist, die sich wie Atome der Elektrizität verhalten. Jedes Ion<sup>2)</sup> muß, solange es sich in der Flüssigkeit bewegt, mit je einem elektrischen Äquivalent für jeden seiner Valenzwerte vereinigt bleiben.“

In der Tat besagt das Faradaysche Äquivalentgesetz: Ein und dieselbe Elektrizitätsmenge scheidet bei ihrer Entladung in verschiedenen Elektrolyten stets chemisch äquivalente Mengen der Zersetzungsprodukte aus. Chemisch äquivalent sind z. B. unter den einwertigen Elementen die folgenden Mengen (gleich den betreffenden Atomgewichten hier in runden Zahlen mitgeteilt):

$$1 \text{ g H, } 35,5 \text{ g Cl, } 107,9 \text{ g Ag.}$$

Zu ihrer Abscheidung bedarf man nach dem Faradayschen Gesetz stets derselben durch den Elektrolyten hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge, nämlich der „Äquivalentladung“

$$E = 96494 \text{ Coulomb}^3) = 9649,4 \text{ CGS-Einheiten.}$$

Die konstanten Gewichtsverhältnisse 1 g H, 35,5 g Cl und 107,9 g Ag verstehen wir nun auf Grund des Atomismus der Materie: 1 g H besteht aus ebensoviel Atomen H, wie 35,5 g Cl aus Atomen Cl, wie 107,9 g Ag aus Atomen Ag. Die für alle

<sup>1)</sup> Vorträge und Reden, Bd. II, S. 272.

<sup>2)</sup> Ionen sind bekanntlich die bei der Elektrolyse „wandernden“ Bestandteile des Elektrolyten, das „Kation“ ist der im Sinne des positiven Stromes, also sozusagen „herabwandernde“ positiv geladene Bestandteil, das „Anion“ der „hinaufwandernde“ negativ geladene Bestandteil. Z. B. ist bei HCl das Kation H, das Anion Cl.

<sup>3)</sup> Ein Coulomb =  $\frac{1}{10}$  der im sogenannten absoluten oder CGS-System festgesetzten, elektromagnetisch gemessenen Ladungseinheit.

gleiche Äquivalentladung  $E$  verstehen wir dann aber gleichzeitig auf Grund des Atomismus der Elektrizität: Die Äquivalentladung  $E$  besteht aus ebensovielen Atomen der Elektrizität oder „Elementarladungen  $e$ “, wie 1 g H aus Atomen H oder 35,5 g Cl aus Atomen Cl usw. besteht. Mit jedem einwertigen Atom (oder allgemeiner mit jedem einwertigen Ion) ist je eine Elementarladung  $e$ , mit jedem zweiwertigen Atom oder Ion sind je zwei Elementarladungen usw. verbunden. Wie der Atomismus der Materie ein unmittelbarer Ausfluß der chemischen, ist der Atomismus der Elektrizität ein unmittelbarer Ausfluß der elektrochemischen Grundtatsachen.

Der kürzeren Ausdrucksweise wegen führen wir noch zwei Benennungen ein. Unter einem Mol verstehen wir (nach Ostwald) diejenige Anzahl Gramm, die durch das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes angegeben wird. Also: 1 Mol  $H_2O = 18$  g, 1 Mol  $H_2 = 2$  g. (Bei einatomigen Elementen spricht man statt vom Mol vom Grammatom, z. B. 1 Grammatom H = 1 g.) Ferner: Unter der Loschmidtschen Zahl  $L$  verstehen wir diejenige Anzahl Molekeln (bzw. Atome), die auf ein Mol (bzw. ein Grammatom) des betreffenden Stoffes kommen. Sie wird also z. B. bei Wasser bzw. bei dissoziiertem Wasserstoff definiert durch die Gleichungen:  $18 \text{ g} = L m_{H_2O}$ ,  $1 \text{ g} = L m_H$ , wobei  $m_H$  die in Grammen gemessene Masse eines Wasserstoffatoms,  $m_{H_2O}$  die ebenso gemessene Masse einer Wassermolekel bedeutet. In Hinsicht auf die Bezeichnung wäre noch zu bemerken, daß neuerdings statt „Loschmidtsche Zahl“ vielfach „Avogadrosche Zahl“ gesagt wird, weil dieselbe Zahl auch im Avogadroschen Gasgesetz eine Rolle spielt. Da aber Loschmidt der erste war, der diese Zahl (auf gaskinetischem Wege) erfolgreich zu bestimmen unternahm, so scheint es billiger, seinen Namen mit ihr zu verbinden. Daß er sich dabei nicht auf das Mol, sondern auf den Kubikzentimeter ( $\text{cm}^3$ ) bezog, ist eine bloße Äußerlichkeit. Nötigenfalls kann man die oben definierte Zahl  $L$  näher als „Loschmidtsche Zahl pro Mol“ bezeichnen.

Die Äquivalentladung  $E$  besteht, wie wir sahen, aus ebensoviel, nämlich, wie wir jetzt sagen können, aus  $L$  Elementarladungen  $e$ , wie 1 g Wasserstoff aus Atomen  $m_H$ . Wir schreiben daher

$$9649,4 = Le, \quad 1 = Lm_H,$$

woraus folgt

$$(1) \quad \frac{e}{m_H} = 9649,4, \quad \frac{1}{m_H} = L.$$

Das Verhältnis Ladung durch Masse heißt auch die spezifische Ladung des betreffenden Ions. Für das positive Wasserstoffion beträgt diese spezifische Ladung also 9649,4, für das zweiwertige positive Kupferion

$$\frac{2e}{m_{\text{Cu}}} = \frac{2 \cdot 9649,4}{63,6},$$

für das einwertige negative Chlorion

$$\frac{-e}{m_{\text{Cl}}} = -\frac{9649,4}{35,5} \text{ usw.}$$

Die Elektrolyse zeigt, wie uns bereits Helmholtz sagte, daß sowohl die positive wie die negative Elektrizität sich aus Elementarquanten  $\pm e$  zusammensetzt. Es besteht aber in anderer Hinsicht ein großer Unterschied zwischen positiver und negativer Elektrizität: Die positive Elektrizität kennen wir nur als Ion, d. h. in unlösbarer Verbindung mit gewöhnlicher Materie, die negative Elektrizität tritt bei der Elektrolyse, wie wir sahen, ebenfalls zunächst als Ion auf; wir kennen sie aber auch im freien Zustande, losgelöst von aller gewöhnlichen Materie, sozusagen als abstrakte Elektrizität. Es ist dies das große Ergebnis der Kathodenstrahluntersuchungen, auf die wir bereits im vorigen Paragraphen hinwiesen und auf die wir im folgenden Paragraphen näher eingehen.

Die besondere Stellung der negativen Elektrizität, ihr Vorkommen als reines Elektrizitätsatom, erfordert einen besonderen Namen: Nach dem Vorgange von Stoney<sup>1)</sup> nennen wir das negative Elektrizitätsatom Elektron.

Wenn wir das Elektron als von gewöhnlicher Materie unbeschwert bezeichneten, so heißt dieses nicht, daß es jeder Trägheit bar sei. Vielmehr bringt das bloße Vorhandensein von elektrischer Ladung, sowie allgemeiner von Energie jeder Art, auch eine gewisse Massenwirkung mit sich. Die solcherweise mit dem Elektron verbundene Masse wurde früher als „elektromagnetische“ Masse bezeichnet. Die Bezeichnung ist aber, wie

<sup>1)</sup> Wie es scheint, hat Stoney unabhängig von und etwa gleichzeitig mit Helmholtz auch die Existenz des elektrischen Elementarquantums aus den Tatsachen der Elektrolyse erschlossen. In der mathematischen Grundlegung der Elektronentheorie von H. A. Lorentz (Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden 1895) kommt das Wort Elektron noch nicht vor; es heißt dort noch Ion.



man nach der neueren Entwicklung der physikalischen Grundbegriffe in der Relativitätstheorie sagen muß, zu eng: nicht nur die elektrische Ladung verursacht eine Massenwirkung, sondern auch die Kohäsionsenergie, die die Ladung zusammenhält und (auf eine uns noch unverständliche Art) an der Explosion verhindert. Wir sprechen daher heutzutage lieber schlechtweg von der Elektronenmasse  $m$  und sehen sie als eine durch die Kathodenstrahlerfahrungen gegebene Tatsache an.

Von den gewöhnlichen Massen der Atome und Ionen ist die Elektronenmasse ihrer Größe nach durch eine weite Kluft geschieden. Die Elektronenmasse  $m$  ist etwa 1800mal so klein, wie die Masse  $m_H$  des leichtesten Atoms. Dementsprechend ist die spezifische Ladung des Elektrons, das Verhältnis Elementarladung  $e$  zu Elektronenmasse  $m$ , um denselben Faktor größer als die spezifische Ladung des Wasserstoffatoms. Der zurzeit beste Wert<sup>1)</sup> dieses Verhältnisses ist

$$(2) \quad e/m = 1,769 \cdot 10^7.$$

Aber nicht nur die Kathodenstrahluntersuchungen haben zur Kenntnis dieses Wertes von  $e/m$  geführt. Mit noch größerer Genauigkeit lassen optische Erfahrungen darauf schließen, Messungen an Spektrallinien, auf die wir im 4. und 5. Kapitel und an den magnetisch zerlegten Spektrallinien, auf die wir im 6. Kapitel zurückkommen. (Die vorstehend angegebene Zahl ist spektroskopischen Messungen von Paschen entnommen.) Auch der allgemeine Gang der Lichtbrechung in durchsichtigen Körpern (festen Körpern und Gasen) liefert gemäß der Dispersions-

<sup>1)</sup> In elektromagnetischen CGS-Einheiten. Die beigefügte Zehnerpotenz deutet bekanntlich an, um wieviel Stellen das Komma nach rechts zu rücken ist; bei negativer Zehnerpotenz ist das Komma um so viel Stellen nach links zu rücken, wie der negative Exponent von 10 angibt. Diese Schreibweise empfiehlt sich nicht nur durch größere Übersichtlichkeit, sondern auch dadurch, daß wir anderenfalls genötigt wären, am Ende unserer Zahl vier Nullen hinzuzufügen, welche durch die Erfahrung nicht belegt sein würden, gegen deren Hinschreiben sich also das physikalische Gewissen sträuben müßte.

Allgemein sei bemerkt, daß wir im folgenden die Erfahrungsdaten so genau angeben werden, wie sie noch gerade gesichert sind. Wir tun dies namentlich deshalb, um dem Leser bei jedem Schritte gegenwärtig zu halten, daß es sich auch bei den kühnsten Spekulationen der modernen Theorie um Dinge handelt, die ihre genaue zahlenmäßige Unterlage in der Erfahrung haben.

theorie von Drude für  $e/m$  Werte von der gleichen Größenordnung. Aber auch in der metallischen Stromleitung erkennen wir die Wirksamkeit der Elektronen, nicht minder in den radioaktiven Prozessen, bei der Erzeugung der Röntgenstrahlen, im lichtelektrischen Effekt usw. Daraus ist zu schließen: Das Elektron ist ein universeller Baustein aller Materie. Mag es im elektrischen Strome langsam dahinfließen oder mit äußerster Geschwindigkeit als Kathodenstrahl den Raum durchheilen, mag es beim radioaktiven Zerfall oder bei einem lichtelektrischen Prozeß emittiert werden, mag es in unserer Lampe schwingen (oder, wie wir heute vielleicht besser sagen sollten, „springen“), mag es den Gang des Lichtes in der Fernrohrlinse beeinflussen, immer ist es dieselbe physikalische Einheit, seine Identität nachweisend durch gleiche Ladung und gleiche Masse<sup>1)</sup>, insbesondere durch das gleiche Verhältnis von Ladung und Masse.

Wenn wir uns nun nach den bisherigen Aussagen ein Bild des Elektrons entwerfen wollen, so fällt dieses ziemlich dürftig aus. Im Grunde ist ein Elektron, ebenso wie jede negative Ladung, nichts anderes als eine Stelle, in die elektrische Kraftlinien von allen Seiten einmünden. Und zwar geradlinig und gleichmäßig von allen Seiten, wenn wir ein ruhendes Elektron darstellen wollen. Dieselbe Darstellung gilt aber auch, nach den Begriffsbestimmungen der Relativitätstheorie, für ein beliebig bewegtes Elektron, sofern wir sein Kraftlinienbild von einem mitbewegten Beobachter aufgezeichnet denken, also den Kraftlinienverlauf aufnehmen lassen in einem Raume, der an der Bewegung des Elektrons teilnimmt. In diesem Falle ist auch die Masse des bewegten Elektrons mit der Masse des ruhenden Elektrons, seiner „Ruhmasse“, identisch. Im anderen Falle, wenn sich das Elektron gegen den sein Feld ausmessenden Beobachter bewegt, würden die elektrischen Kraftlinien gekrümmt erscheinen und außerdem von magnetischen Kraftlinien begleitet sein. Auch die Masse würde dann (vgl. § 4) gegenüber ihrem Ruhwerte erhöht erscheinen.

Von der Angabe einer bestimmten Ausdehnung des Elektrons sehen wir nach unseren heutigen Vorstellungen besser ab; sie ließe sich nur berechnen unter der Annahme, daß die ganze Massenwirkung elektromagnetischen Ursprunges sei, einer An-

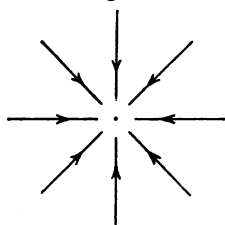
---

<sup>1)</sup> „Gleiche Masse“ heißt genauer gesagt „gleiche Ruhmasse“; vgl. hierzu dieses Kapitel, § 4, Gl. (2).

nahme, die wegen der Existenz der Kohäsionsenergie (s. oben) nicht berechtigt ist; überdies würde man dabei die willkürliche Voraussetzung machen müssen, daß die Elektronenladung  $e$  sei es den Rauminhalt, sei es die Oberfläche einer Kugel gleichmäßig erfülle, worüber wir aus der Erfahrung nichts entnehmen können. Immerhin mag so viel erwähnt werden, daß, wie man auch im einzelnen rechnen möge, man auf eine subatomare Ausdehnung des Elektrons kommt, eine Ausdehnung, die etwa  $10^{-5}$  mal so klein ist, wie die Ausdehnung eines gewöhnlichen Atoms.

Ganz ähnlich wie das Bild des Elektrons fällt dasjenige des Ions, z. B. des positiven Wasserstoffions aus. Die Kraftlinien sind dabei, als von positiver Ladung ausgehend, mit umgekehrtem

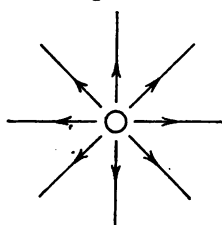
Fig. 1 a.



Elektron.

$$\begin{aligned} e/m &= 1,769 \cdot 10^7 \\ e &= 1,591 \cdot 10^{-20} \\ m &= 0,903 \cdot 10^{-27} \end{aligned}$$

Fig. 1 b.



H-Ion.

$$\begin{aligned} e/m_H &= 9649,4 \\ e &= 1,591 \cdot 10^{-20} \\ m_H &= 1,650 \cdot 10^{-24} \\ L &= 1/m_H = 6,07 \cdot 10^{23} \end{aligned}$$

Pfeilsinn zu verstehen, wie beim Elektron; sie sind ebenfalls geradlinig und gleichmäßig verteilt, wenn wir auch hier einen relativ zu unserem Ion ruhenden Beobachter voraussetzen. Im Gegensatz zum Elektron, Fig. 1 a, kommt dem Ion im allgemeinen eine bestimmte Ausdehnung zu, die wir in der Fig. 1 b andeuten. (Nur gerade beim Wasserstoffion, das sich auf einen bloßen Kern [vgl. 2. Kap., § 3, Nr. 2] reduziert, wird diese Ausdehnung illusorisch und wie beim Elektron von subatomarer Größe.)

Unsere Zeichnungen haben wir mit den charakteristischen Werten der spezifischen Ladung, sowie mit den Werten der absoluten Ladung und Masse versehen und dadurch zu einem Merkblatt für die Eigenschaften des Elektrons und Ions ausgestaltet. Über den Ursprung dieser Zahlen werden wir teilweise erst im nächsten Paragraphen berichten.

## § 3.

**Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen.**

Die Kathode einer Vakuumröhre ist nach der schon bei Gelegenheit des Wortes Kation erklärten Terminologie (vgl. Anm. auf S. 4) diejenige Elektrode, nach der der positive Strom hingeht, aus der also der negative Strom austritt. Der Umstand, daß die Kathodenstrahlen von der Kathode ausgehen, weist also bereits darauf hin, daß es sich um eine Strömung negativer Elektrizität handelt. Bei hohem Vakuum und hinreichender Spannung folgt diese Strömung nicht, wie in gewöhnlichen Geißleröhren, der Form der Röhre, sondern breitet sich geradlinig von der Kathode, normal zu dieser aus. Indem wir das Ergebnis der jahrzehntelangen Kathodenstrahlforschung<sup>1)</sup> von Hittorf bis J. J. Thomson und Lenard vorwegnehmen, sprechen wir von Kathodenstrahlpartikeln oder sogleich von Kathodenstrahlelektronen. Ihre Geschwindigkeit erhalten diese Elektronen aus dem Spannungsgefälle an der Kathode, so zwar, daß die kinetische Energie des Elektrons gleich wird der Arbeit, die das Spannungsgefälle an dem Elektron leistet. Indem die kinetische Energie mit der Elektronenmasse  $m$ , die Arbeitsleistung mit der Elektronenladung  $e$  proportional ist, erkennt man, daß die Geschwindigkeit  $v$  des Elektrons durch seine spezifische Ladung  $e/m$  und durch die Röhrenspannung<sup>2)</sup>  $V$  (Voltzahl  $\cdot 10^8$ ) bestimmt wird. Die Formel, die nichts anderes als der Satz der lebendigen Kraft (Energiesatz in der Mechanik) ist, lautet

$$(1) \quad v = \sqrt{2 \frac{e}{m} V}.$$

Man kann geradezu sagen, daß die Versuche mit Kathodenstrahlen die einfachsten und saubersten Bestätigungen der Grundsätze der Mechanik liefern, sauberer als Versuche mit einem geworfenen Stein und einfacher als die Bewegung der Himmelskörper. Da wir später auf die Elektronenbewegungen im Atom die Grundsätze der Mechanik ausgiebig anzuwenden haben werden überzeugen wir uns gern gleich hier von ihrer Gültigkeit in der Kathodenstrahlröhre.

Als bequemes Versuchsobjekt dient uns eine Wehneltöhre

<sup>1)</sup> Näheres etwa in der vortrefflichen Darstellung von Kaufmann: Müller-Pouillet, Bd. 4, fünftes Buch.

<sup>2)</sup> Die in Volt gemessene Spannung wird durch den Faktor  $10^8$  auf das absolute elektromagnetische CGS-System umgerechnet.

(Betriebsspannung 110 Volt, Luftdruck etwa 0,1 mm Quecksilber, Kathode mit einem Fleck aus CaO versehen, der bei Rotglut den Elektronenausritt erleichtert). Die Leuchterscheinungen in der Röhre, welche sehr eindrucksvoll sind, rühren, wie hier vorab bemerkt sei, nur mittelbar von den Kathodenstrahlelektronen her, indem diese die Reste der Gasfüllung treffen und zum Leuchten anregen. Wir bestätigen nun mittels unserer Röhre die folgenden mechanischen Gesetze:

Fig. 2 a.



1. Beim Fehlen äußerer Kräfte beschreibt ein Körper eine geradlinige Bahn mit konstanter Geschwindigkeit. Dementsprechend sehen wir in Fig. 2a das Kathodenstrahlbündel von der Kathode  $K$  geradlinig ausstrahlen und in der Antikathode  $AK$  verschwinden. (Oberhalb des Kathodenstrahlbündels sieht man auf dieser und den folgenden Aufnahmen ein Spiegelbild desselben, das in der Glaswand der Röhre entstanden

ist.) Die Antikathode ist im allgemeinen nicht an Spannung gelegt und ist zu unterscheiden von der Anode. Daß das Kathodenstrahlbündel sich mit der Entfernung von seinem Ursprung verbreitert („streut“), rührt von der Beeinflussung der Elektronenbahnen durch die Gasreste her. Bemerkenswert ist der verhältnismäßig hohe Wert der Elektronengeschwindigkeit bei der verhältnismäßig geringen Spannung von 110 Volt. Aus (1) folgt nämlich rund

$$V = 6 \cdot 10^8 \text{ cm/sec} = \frac{1}{50} c,$$

wo  $c = 3 \cdot 10^{10}$  die Lichtgeschwindigkeit ist.

2. Unter dem Einfluß einer zentripetal, d. h. überall senkrecht gegen die Bahn gerichteten Kraft beschreibt ein Körper eine Kreisbahn mit konstanter Geschwindigkeit. Die Zentripetalkraft ist dabei gleich dem senkrecht zur Bahn gerichteten Trägheitswiderstande, der sogenannten „Zentrifugalkraft“. Wir stellen die für den Versuch erforderliche

Fig. 2 b.



Zentripetalkraft her durch ein Magnetfeld, hier durch einen gewöhnlichen Stabmagneten *MM*. Ein Magnetfeld übt auf bewegte Ladungen („Stromelemente“) eine Kraft aus senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien und zur Bewegungsrichtung. In Fig. 2 b verlaufen die magnetischen Kraftlinien von vorn nach hinten, die fragliche Zentripetalkraft liegt also in der Zeichenebene der Figur. Unter ihrem Einfluß sehen wir das Kathodenstrahlbündel zu einem Kreis gekrümmt (ev. zu einer

Spirale, wenn Anfangsrichtung der Kathodenstrahlen und magnetische Feldrichtung nicht genau zueinander senkrecht stehen, hier zu einer Kurve variabler Krümmung, weil das Magnetfeld nicht homogen ist). Es ist sehr schön zu sehen, wie sich der Kreis verkleinert oder vergrößert, je nachdem man das Feld verstärkt oder schwächt. In Formeln haben wir, wenn *H* die Intensität des Magnetfeldes, *ρ* den Radius des Kreises (allgemeiner den Krümmungsradius der Kurve) bedeutet:

$$(2) \quad evH = m \frac{v^2}{\rho}$$

Links steht die vom Magnetfelde herrührende Zentripetalkraft, rechts der Trägheitswiderstand des Elektrons oder, wie man kurz sagt, die Zentrifugalkraft. Auch hier tritt, wie man sieht, das Verhältnis  $e/m$  maßgebend auf. Man berechnet aus (2)

$$(2a) \quad v = \frac{e}{m} \rho H.$$

3. In einem homogenen und parallelen Kraftfelde, wie es z. B. die Schwere an der Erdoberfläche darstellt, beschreibt ein Körper eine Parabel, deren Gestalt von dem Werte  $g$  der Fallbeschleunigung oder allgemeiner der Beschleunigung in dem betreffenden Kraftfelde abhängt. Bei unserer Röhre erzeugen wir das erforderliche Kraftfeld als elektrisches Feld, indem wir die Antikathode negativ aufladen, etwa dadurch, daß wir

sie durch die Hand mit der Kathode verbinden. Das so entstehende Feld ist auf die Nähe der Antikathode beschränkt und hier leidlich homogen. Die Kathodenstrahlen, die früher in der Antikathode verschwanden, werden jetzt (vgl. Fig. 2c) durch die elektrische Feldstärke parabolisch zurückgekrümmt. (Über der Antikathode liegt eine Art Dunkelraum, der die Regelmäßigkeit der Parabel etwas stört.) Ist  $F$  die Feldstärke, so hat man für die hier wirksame Fallbeschleunigung

$$(3) \quad g = \frac{e}{m} F.$$

Fig. 2c.



Diese und ähnliche Versuche führen offenbar zur Bestimmung von  $e/m$  auf mannigfachen Wegen. Man kann z. B. (1) und (2a) verbindend  $v$  eliminieren und aus den meßbaren Größen  $\varrho$ ,  $H$ ,  $V$  die Größe  $e/m$  berechnen. Der Wert, der sich so erstmalig ergab, schloß die Entdeckung des Elektrons in sich: Indem er nämlich fast 2000mal größer als der Wert von  $e/m_H$  war, der aus der Elektrolyse folgte, wies er auf die Existenz einer Mikromasse hin, die fast 2000mal kleiner als die Masse des Wasserstoffatoms ist.

Von besonderem Interesse für die Fragen des Atombaues sind gewisse Ergebnisse über die Absorption der Kathodenstrahlen. Lenard war der erste, der die Kathodenstrahlen aus der Gefangenschaft der Röhre befreite und sie durch äußerst dünne Metallfolien (Lenardfenster) in die Luft austreten ließ. Wenn sie sich hier auch bald an den vielen Hindernissen der Luftmolekeln tot liefen, so erwiesen sie doch deutlich ihre korpuskulare Existenz unabhängig von ihrer Erzeugerröhre. Systematische Absorptionsversuche zeigten nun: Maßgebend für die Absorption, d. h. für das Totlaufen eines Elektrons ist lediglich die Masse der Atome des absorbierenden Mittels, nicht sein Aggregatzustand, seine chemische Zusammensetzung oder physikalische Beschaffenheit; dagegen würde nach gaskinetischen Vorstellungen die Querschnittssumme der Atome maßgebend sein für den Zusammenstoß und damit für das Abfangen eines Kathodenstrahlteilchens. Der Vergleich der tatsächlichen und der gaskinetischen Verhältnisse führt Lenard zu folgender Vorstellung vom Aufbau der Materie: Nur ein verschwindend kleiner Bruchteil des von Materie erfüllten Raumes ist wirklich undurchdringlich (wenigstens für schnelle Kathodenstrahlen); durch den ganzen Zwischenraum können die Elektronen unbehindert hindurchschießen. Die undurchdringlichen Zentren nennt Lenard Dynamiden<sup>1)</sup>. Sie werden als elektrische Kraftfelder angesehen und üben auf die Elektronen eine Anziehung aus, die aber bei großen Geschwindigkeiten schon in mäßiger Entfernung von dem Kraftzentrum der Dynamide nicht mehr wirksam wird. Bei kleinen Geschwindigkeiten wächst der Wirkungsbereich der Anziehung an bis zur Größe der gaskinetischen Wirkungsbereiche. Die Zahl der Dynamiden pro Atom muß Lenard der Masse des Atoms, also dem Atomgewicht proportional setzen, um das Absorptionsgesetz für schnelle Kathodenstrahlen zu erhalten.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 12, 714 (1903).



Die ganze Vorstellungsweise, die Lenard schon 1903 entwickelte, stimmt in auffälligster Weise überein mit der Kerntheorie, die Rutherford 1913 auf einem ganz anderen Tatsachenmaterial aufbaute (2. Kap., § 2). Man braucht nur statt Dynamide Kern, statt Dynamidenzahl pro Atom Kernladung zu sagen, um die Lenardschen Ergebnisse in die jetzt übliche Sprache zu übersetzen. Auch die subatomare Kleinheit der Dynamiden, die Lenard berechnet, stimmt annähernd mit der Größenordnung der Kerne, wie sie sich nach Rutherford ergibt. Proportionalität der Dynamidenzahl mit der Masse des Atoms bedeutet dann Proportionalität der Kernladung mit dem Atomgewicht (vgl. 2. Kapitel, § 2). Unterscheidend und für die Fruchtbarkeit der Vorstellung wesentlich ist aber der Umstand, daß bei einem Element von der Ordnungszahl  $Z$  (Atomgewicht etwa  $2Z$ ) Lenard  $Z$  einzelne, räumlich eventuell getrennte Dynamiden, Rutherford dagegen einen einzigen,  $Z$ -fach geladenen Kern annimmt. Im übrigen bestätigt unser Vergleich der beiden Vorstellungskreise nur die sich öfter aufdrängende Beobachtung, daß wichtige, wissenschaftlich reife Entdeckungen von verschiedenen Forschern unabhängig voneinander gemacht werden können.

Dem Gegensatz Elektron-positives Ion stellt sich an die Seite der Gegensatz Kathodenstrahl-Kanalstrahl<sup>1)</sup>. Die Kanalstrahlen erhalten ihre Geschwindigkeit ebenfalls aus dem Spannungsgefälle vor der Kathode, sie laufen aber nach rückwärts, in der umgekehrten Richtung wie die Kathodenstrahlen (Goldstein 1886). Sie sind daher umgekehrt geladen, wie die Kathodenpartikelchen, sie sind positive Strahlen. Damit sie ihren Weg rückwärts von der Kathode einschlagen können, muß diese mit Löchern („Kanälen“) versehen sein. Auch die Kanalstrahlen laufen, wie die Kathodenstrahlen, geradlinig; auch sie werden durch ein Magnetfeld und durch ein elektrisches Feld abgelenkt, aber im umgekehrten Sinne, wie die Kathodenstrahlen, entsprechend ihrer umgekehrten Ladung. Außerdem aber ist die Ablenkung erheblich kleiner wie bei den Kathodenstrahlen. Bestimmt man nämlich aus den Ablenkungsversuchen die spezifische Ladung der Kanalstrahlpartikeln, so findet man einen Wert von der Größenordnung der elektrochemischen Äquivalentladung, und zwar genau den

---

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellung bei W. Wien, Handbuch der Radiologie Bd. 4, Leipzig 1917.

Wert  $e/m_H$ , wie er in § 2, Fig. 1 b angegeben wurde, bei Wasserstoff-Kanalstrahlen, wenn die Röhre mit Wasserstoff gefüllt war, einen 200 mal so kleinen Wert bei Quecksilber-Kanalstrahlen (Atomgewicht des Quecksilbers = 200), wenn die Röhre Quecksilberdampf enthielt usw. Im letzteren Falle kommen übrigens auch Vielfache dieses Wertes vor, was auf mehrfache Ladung des Quecksilberatoms (bis zu 8 Elementarquanten J. J. Thomson) hinweist; im ersteren Falle wird neben der vollen auch die halbe Äquivalentladung beobachtet, was auf die Bildung positiv geladener Wasserstoffmolekeln (Mol-Ionen neben Atom-Ionen) deutet.

Überhaupt sind die Verhältnisse bei den Kanalstrahlen nicht so typisch einfach und durchsichtig, wie bei den Kathodenstrahlen. Es liegt dies u. a. an den häufigen Umladungen der Kanalstrahlionen (W. Wien). Sie neutralisieren sich nach kurzen Wegstrecken durch Aufnahme eines Elektrons, um sich bei folgenden Zusammenstößen durch Verlust eines oder mehrerer Elektronen wieder positiv aufzuladen (eventuell laden sie sich auch negativ auf durch Elektronenaufnahme). Dafür sind die Erscheinungen bei den Kanalstrahlen andererseits viel mannigfaltiger und lehrreicher, da die Kanalstrahlen als Ionen befähigt sind, eigenes Licht auszustrahlen (J. Stark). Die Leuchterscheinungen der Kanalstrahlen haben (vgl. 6. Kap., § 6) der modernen Physik unschätzbare Material gerade auf dem uns hier interessierenden Gebiet geliefert.

Der gegensätzliche Charakter als Ion und Elektron kommt auch in den Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen und Kathodenstrahlen zum Ausdruck. Die verhältnismäßig große Masse des Kanalstrahlions nimmt bei gleicher Spannung an der Röhre eine viel kleinere Geschwindigkeit an, wie die kleine Masse des Kathodenstrahlelektrons. Die betreffenden Geschwindigkeiten stehen theoretisch im Verhältnis der Quadratwurzel aus den Massen des Elektrons und Ions, da die Gl. (1) auch für die Geschwindigkeits-erzeugung an den Kanalstrahlionen Gültigkeit behält. Bei den Kathodenstrahlen erreicht man z. B. mit einer Spannung von 30 000 Volt eine Geschwindigkeit von  $10^{10}$  cm/sec =  $c/3$ ; bei den Kanalstrahlen kommt man kaum über  $2 \cdot 10^8$  cm/sec hinaus.

Bisher war — sowohl beim Ion wie beim Elektron — nur von der Messung der spezifischen Ladung die Rede. Dagegen haben wir am Ende des vorigen Paragraphen auch den absoluten Wert der Elementarladung  $e$ , als eine für Ion und Elektron gleiche, unveränderliche und universelle Größe mitgeteilt. Wir müssen

daher noch ergänzungsweise berichten, wie man die Elementarladung selbst bestimmen kann. Es versteht sich von selbst, daß man dann (durch Vergleich mit der spezifischen Ladung) auch die Elektronenmasse  $m$  (Ruhmasse) und die absolute Masse des Wasserstoffatoms  $m_H$ , sowie die Loschmidtsche Zahl  $1/m_H$  und die Masse aller übrigen Atome beherrscht. Die so sich ergebenden Werte von  $m$ ,  $m_H$  und  $L$  sind ebenfalls am Ende des vorigen Paragraphen vermerkt.

Der Wege sind viele, um zur Elementarladung  $e$  zu gelangen. Aus unseren Gedankengängen über die Theorie der Spektrallinien wird sich eine spektroskopische Bestimmung von  $e$  ergeben, welche für die Zukunft vielleicht die genauesten Zahlenwerte verspricht (vgl. 5. Kap., § 6). Zurzeit aber scheint derjenige Weg am sichersten, der mit besonderem Erfolg von Millikan<sup>1)</sup> beschritten ist:

Ein Makroion, d. h. ein aus vielen Atomen zusammengesetztes geladenes Massenteilchen, am besten wegen seiner Kugelgestalt ein Öltröpfchen, wird durch ein elektrisches Feld entgegen seiner Schwere in der Schwebelage gehalten bzw. durch Abänderung des Feldes oder durch Änderung seiner Ladung fallen gelassen. Die Ladung kann durch radioaktive oder Röntgenbestrahlung um ein oder mehrere Ladungseinheiten  $e$  variiert werden. Indem man die Fallzeiten an demselben Teilchen wiederholt beobachtet, erhält man die nötigen Daten, um zugleich die Größe des Teilchens und seine Ladung zu berechnen. Das Ergebnis der während einer Reihe von Jahren wiederholten Messungen Millikans lautet

$$(4) \quad e = (4,774 \pm 0,004) 10^{-10}.$$

Hier ist die Elementarladung in sogenannten elektrostatischen Einheiten angegeben. Man erhält ihren Wert in den bei der spezifischen Ladung üblichen elektromagnetischen Einheiten durch Division mit  $c = 3 \cdot 10^{10}$ :

$$(5) \quad e = (1,591 \pm 0,001) 10^{-20}.$$

Eben diesen Wert haben wir, um die letzte nicht mehr sichere Dezimale gekürzt, am Schlusse des vorigen Paragraphen notiert.

#### § 4.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Strahlen.

Es gibt nicht nur künstlich erzeugte Kanalstrahlen und Kathodenstrahlen, sondern auch solche natürlichen Ursprungs.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (6) 34, 1 (1917).

welche die radioaktiven Elemente bei ihrem Zerfall aussenden<sup>1)</sup>); die positiv geladenen  $\alpha$ -Strahlen, welche den Kanalstrahlen entsprechen und die negativ geladenen  $\beta$ -Strahlen, welche Kathodenstrahlen sind. Diese natürlichen Korpuskularstrahlen sind viel gewaltsamer, viel rasanter als die künstlichen. Sie legen damit unmittelbares Zeugnis ab von den gewaltigen Energiequellen, die im Inneren der Atome zur Verfügung stehen und an die auch die moderne Röhrentechnik nicht entfernt heranreicht. Da die Kraftfelder im Inneren des Atoms später Gegenstand unseres besonderen Studiums sein werden, ist es gut, sich schon hier ein Bild zu machen von ihrer elementaren Gewalt.

Die Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Strahlen von Radium C beträgt  $2 \cdot 10^9$  cm/sec. Sie ist etwa 10mal so groß, wie die bei Kanalstrahlen erreichte Geschwindigkeit. Die Energie, die zur Erzeugung dieser 10mal größeren Geschwindigkeit benötigt wird, ist, wie aus Gl. (1) des vorigen Paragraphen folgt, 100mal, wenn wir auf den Träger der  $\alpha$ -Strahlen (s. u.) Rücksicht nehmen, sogar 400mal so groß wie bei den Wassertoff-Kanalstrahlen. Während wir eine Kanalstrahlröhre mit 30 000 Volt = 30 Kilovolt (KV) betreiben, würden wir also zur Erzeugung der  $\alpha$ -Strahlenergie eine Spannung von etwa 12 000 KV nötig haben. Ähnliches zeigt der Vergleich von Kathodenstrahlen und  $\beta$ -Strahlen. Man erzeugt künstliche Kathodenstrahlen von  $\frac{1}{3}c$  bis  $\frac{1}{2}c$  Geschwindigkeit. Dagegen kennt man natürliche  $\beta$ -Strahlen, die sich nur um 1 Proz. und weniger von  $c$  unterscheiden. Da, wie wir sehen werden, die Lichtgeschwindigkeit  $c$  die unübersteigbare Grenze für jede Geschwindigkeit von Massenteilchen ist, eine Grenze, die nur durch unbegrenzte Steigerung des Energieaufwandes angenähert werden kann, so gehört zu einer Geschwindigkeit, die sich  $c$  bis auf 1 Proz. nähert, bereits eine Spannung von derselben Größenordnung, wie wir sie soeben für die  $\alpha$ -Strahlen angaben.

Offenbar ist es bei solcher Annäherung der  $\beta$ -Strahlgeschwindigkeiten an die Lichtgeschwindigkeit bequem, diese Geschwindigkeiten nicht durch ihren absoluten Wert  $v$  in cm/sec anzugeben,

---

<sup>1)</sup> Allgemeines über radioaktive Strahlungen bei St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig 1916 und E. Rutherford, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen, Leipzig 1913, Handbuch der Radiologie, Bd. II.

sondern durch ihren Verhältniswert gegenüber  $c$ . Man bezeichnet diesen Verhältniswert, der stets ein echter Bruch ist, selbst durch den Buchstaben  $\beta$ :

$$(1) \quad \beta = \frac{v}{c}, \quad 0 < \beta < 1.$$

Aus Ablenkungsversuchen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen hat sich für die spezifische Ladung derselben ergeben: bei den  $\alpha$ -Strahlen ein Wert gleich der Hälfte der Äquivalentladung  $e/m_H$ , bei den  $\beta$ -Strahlen ein wesentlich größerer Wert, nämlich von der Größenordnung der spezifischen Elektronenladung  $e/m$ . Der letztere Befund bestätigt die obige Aussage:  $\beta$ -Strahlen sind besonders schnelle Kathodenstrahlen. Der erstere Befund aber stellte die Physiker vor eine schwierige Entscheidung, die erst ohne Zweideutigkeit getroffen werden konnte, nachdem es gelungen war, die Wirkung einzelner  $\alpha$ -Teilchen nachzuweisen, die  $\alpha$ -Teilchen zu zählen. Die Entscheidung war zu treffen zwischen den folgenden drei Möglichkeiten, die mit dem Werte der spezifischen  $\alpha$ -Strahlladung vereinbar sind:

1.  $\frac{e}{m_{H_2}}$ , d. h. die  $\alpha$ -Teilchen sind einfach geladene Wasserstoffmolekeln.
2.  $\frac{e}{m_x}$ , d. h. die  $\alpha$ -Teilchen sind einfach geladene Atome eines bisher unbekanntes Elementes  $x$  vom Atomgewicht 2.
3.  $\frac{2e}{m_{He}}$ , d. h. die  $\alpha$ -Teilchen sind doppelt geladene Heliumatome (Atomgewicht von He gleich 4,00).

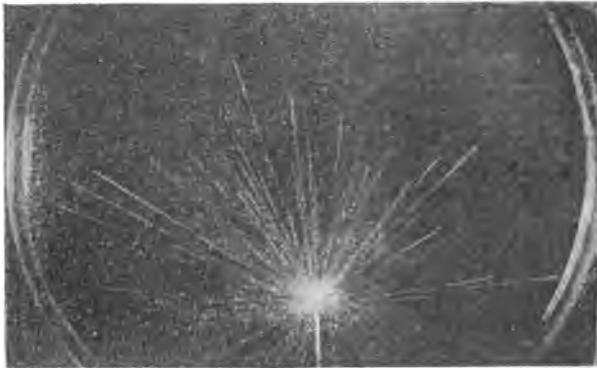
Die angedeuteten experimentellen Untersuchungen haben der dritten dieser Möglichkeiten recht gegeben. Die radioaktiven Elemente sind also imstande, aus ihrem Inneren doppelt positiv geladene Heliumatome zu produzieren.

Daraufhin verstehen wir den Unterschied in den allgemeinen Eigenschaften der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen. Die  $\alpha$ -Strahlen haben vermöge ihrer großen Masse ( $4 m_H$ ) eine große Beständigkeit in ihrer Bahn. Sie zertrümmern die ihnen in Gestalt von Luftmolekeln entgegentretenen Hindernisse; die Luftmolekeln werden dabei ionisiert, d. h. in  $+$  und  $-$  geladene Ionen getrennt. Und zwar bilden die  $\alpha$ -Strahlen in atmosphärischer Luft auf jedem Millimeter ihrer Bahn mehrere tausend Ionen. Die  $\beta$ -Strahlen dagegen werden wegen ihrer äußerst geringen Masse leichter aus

ihrer Bahn abgelenkt. Sie beeinflussen die Luftmolekeln, in deren Nähe sie kommen, verhältnismäßig wenig und bilden nur hin und wieder Ionen (5 bis 10 pro Millimeter je nach ihrer Geschwindigkeit).

Diese Eigenschaften der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen werden durch schöne Aufnahmen von C. T. R. Wilson<sup>1)</sup> sinnfällig gemacht und photographisch festgehalten, Aufnahmen, die häufig reproduziert sind und die auch wir hier betrachten müssen. Die Methode besteht darin, daß man ein radioaktives Präparat in die Nähe eines mit Wasserdampf übersättigten Kastens bringt, in welchen somit

Fig. 3 a.



$\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen eintreten. Die von ihnen gebildeten Gasionen dienen, gerade so wie Gasionen oder Staubteilchen bei der Regenbildung in der Atmosphäre, als Kondensationskerne für den übersättigten Wasserdampf, der sich bei plötzlicher Expansion der feuchten Luft rapide auf ihnen niederschlägt. Was man photographiert, sind die so entstehenden Ansammlungen von Wassertropfchen.

Die Bahn eines  $\alpha$ -Teilchens kennzeichnet sich als dicker, scheinbar zusammenhängender, in Wirklichkeit aus einzelnen Nebeltropfchen bestehender Strich (starke Ionisierung). Er behält seine gerade Richtung im allgemeinen bei (große Masse). Fig. 3a zeigt ein Bündel von  $\alpha$ -Strahlen, die von dem Ende eines radioaktivierten Drahtes ausgehen, wie es die Strahlen von der aufgehenden Sonne zu tun scheinen. Fig. 3b rührt von  $\alpha$ -Strahlen her,

<sup>1)</sup> Deutsche Übersetzung im Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 10, 34 (1913).

die von einem Konvergenzpunkt außerhalb des Bildes ausgehen. Mehrere von ihnen zeigen am Ende ihrer Reichweite, wo ihre Geschwindigkeit bereits geschwächt ist, auffallende Knicke. Wir machen hier auf diese scheinbar zufällige Nebenerscheinung besonders aufmerksam, weil sich daraus später (2. Kapitel, § 2) weittragende Folgerungen ergeben werden.

Fig. 3 b.



Die Bahn eines  $\beta$ -Teilchens dagegen wird viel öfter und leichter abgelenkt (kleine Masse) und ist nur selten mit photographisch wirksamen Nebeltröpfchen betupft (geringe Ionisierung). Fig. 4 (a. f. S.) zeigt außer diffus verteilten Nebeltröpfchen hauptsächlich zwei solche  $\beta$ -Strahlbahnen, von denen besonders die eine mehrmals stark umgebogen ist. In Fig. 5 (S. 23) erkennt man außer einem dicken, stark vergrößerten und am Ende auffällig geknickten  $\alpha$ -Strahl mehrere Spuren von  $\beta$ -Strahlbahnen.

Zur Natur der  $\beta$ -Strahlen wollen wir noch ein anderes wissenschaftliches Dokument beibringen, eine der in den berühmten

Kaufmannschen  $\beta$ -Strahlversuchen<sup>1)</sup> erhaltenen Ablenkungsfiguren in etwa sechsfacher Vergrößerung. Das durch feine Blenden ausgesonderte  $\beta$ -Strahlbündel eines Radiumpräparates wird der gleichzeitigen Wirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes ausgesetzt. Die Kraftlinien beider Felder sind zueinander und zur photographischen Platte parallel und, sagen wir, horizontal gerichtet. Die elektrischen Kraftlinien lenken das

Fig. 4.



$\beta$ -Strahlelektron in ihrer Richtung ab, in der Figur nach rechts oder beim Kommutieren des Feldes nach links. Die magnetischen Kraftlinien lenken senkrecht zu ihrer Richtung ab, in der Fig. 6 nach oben. Beide Ablenkungen hängen von der Geschwindigkeit ab. Je größer die Geschwindigkeit, desto kleiner die Ablenkung. Für jede Geschwindigkeit des  $\beta$ -Elektrons wird also ein anderer abgelenkter Punkt

oder bei Kommutation ein Punktepaar rechts und links aufgezeichnet. Da nun in dem  $\beta$ -Strahlbündel alle möglichen Geschwindigkeiten bis hart an die Lichtgeschwindigkeit heran vorkommen, so entsteht ein kontinuierlicher Kurvenzug von Ablenkungspunkten, oder vielmehr es entstehen zwei Kurvenäste die nach dem Treffpunkte des unabgelenkten Strahles hin zusammenlaufen. Der letztere zeichnet sich ebenfalls auf, dank der photographischen Wirkung der nicht ablenkbaren  $\gamma$ -Strahlen (vgl. § 5). Man kann aus den Formeln (2) und (3) des vorigen

<sup>1)</sup> W. Kaufmann in den Jahren 1901 bis 1906, zusammenfassende Darstellung Ann. d. Phys. 19, 487 (1906).



Paragraphe leicht nachrechnen, daß die Kurvenäste zwei sich berührende Parabeln sein müßten, mit vertikaler Tangente im unabgelenkten Fleck, wenn die Elektronenmasse  $m$  konstant, das heißt für alle Geschwindigkeiten die gleiche wäre. Tatsächlich

Fig. 5.



berühren sich die beiden Kurvenäste nicht (vgl. die in der Fig. 6 eingezeichneten Tangenten  $t$  und  $t'$ ), sondern laufen, unter einem gewissen Winkel gegeneinander geneigt, zusammen. Hieraus ist zu schließen, daß die Elektronenmasse von der Geschwindigkeit abhängt, und zwar daß sie unbegrenzt wächst, wenn sich die Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nähert.

Fig. 6.



Dieses Ergebnis erregte begreifliches Staunen; erschütterte es doch das altherwürdige Dogma von der Konstanz der Massen. Aber Kaufmann wünschte mehr aus seinen Aufnahmen abzulesen. Er wünschte ihnen auch das Gesetz zu entnehmen, nach dem die Masse des Elektrons sich mit der Geschwindigkeit ändert. In dieser Hinsicht standen sich zwei Theorien gegenüber, die zu verschiedenen Formen dieses Gesetzes führten, die ältere Theorie

vom absoluten Äther (die ursprüngliche Lorentzsche Theorie, für die hier in Betracht kommenden Fragen besonders von Abraham ausgebaut) und ihre jüngere Rivalin, die Theorie von der Relativität der Bewegungen (Einsteins Schöpfung). Die letztere Theorie behauptet eine besonders einfache Form des Gesetzes der Massenveränderung, nämlich die Formel:

$$(2) \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

Hier ist  $\beta$  die in Gl. (1) erklärte, im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit  $c$  gemessene Geschwindigkeit,  $m_0$  die „Ruhmasse“, die der Geschwindigkeit  $\beta = 0$  entspricht,  $m$  die Masse des bewegten Elektrons. Die Relativitätstheorie behauptet diese Formel dabei nicht nur für die Elektronenmasse  $m$ , sondern für jede beliebige materielle Masse. Jede beliebige Masse soll mit zunehmendem  $\beta$  zunehmen und für  $\beta = 1$  unendlich groß werden. Daraus würde bereits die im Anfange dieses Paragraphen aufgestellte These folgen, daß die Lichtgeschwindigkeit eine unübersteigbare Grenze für alle materiellen Geschwindigkeiten bildet, daß die Lichtgeschwindigkeit nur asymptotisch angenähert, nie überschritten werden kann.

Man versteht hieraus, daß die Ablenkungsversuche der  $\beta$ -Strahlen lange Zeit als das experimentum crucis für und wider die Lehre von der Relativität der Bewegungen angesehen wurden, daß sie somit entscheiden sollten über unsere Grundanschauungen von Raum, Zeit, Bewegung und Äther. Was die Kaufmannschen Versuche betrifft, so hat sich allerdings gezeigt, daß ihre Genauigkeit zu dieser Entscheidung nicht ausreichte. Nachfolgende Versuche verschiedener Forscher haben dann mehr und mehr die Richtigkeit der relativistischen Massenformel (2) erhärtet. Wir werden aus unseren spektroskopischen Betrachtungen heraus ebenfalls zu einer Bestätigung dieser Formel, also zu einer Abweisung der entgegenstehenden Abrahamschen Formel kommen auf einem Wege, der an Sicherheit alle übrigen Methoden hinter sich läßt (vgl. 5. Kap., § 6). Dementsprechend werden wir die Relativitätstheorie weiterhin als erwiesen ansehen und unserer späteren Theorie der Feinstruktur zugrunde legen.

Hiermit könnten wir unsere Übersicht über die korpuskularen Strahlen abschließen, wenn nicht noch einige allgemeine Fragen zu berühren wären, welche die Natur der Elektrizität an-

gehen. Sollen wir die Elektrizität unitarisch oder dualistisch auffassen? Ist sie substantiell oder energetisch, Stoff oder Kraft?

Die Frage unitarisch oder dualistisch ist früher besonders beim galvanischen Strom aufgeworfen worden. Bewegt sich im Leitungsdraht nur eine Elektrizität oder bewegen sich entgegengesetzte Elektrizitäten in entgegengesetzten Richtungen? Der Streit blieb ein Wortgefecht, weil sich keine entscheidenden Versuche dazu ersinnen ließen. Auch heutzutage sind wir in dieser Frage auf dem galvanischen Gebiete eigentlich nicht vorwärts gekommen, aber unter Heranziehung anderweitiger Erfahrungen über Elektronen dürfen wir wohl behaupten: Das Strömende im Leitungsdraht kann nur die negative Elektrizität sein; jeder Leitungsstrom in Metallen ist ein Elektronenstrom. Insofern ist unsere Entscheidung unitarisch ausgefallen.

Auch in den folgenden Beispielen denken wir unitarisch. Wenn wir vom  $\alpha$ -Teilchen als doppelt positiv geladenem Heliumatom sprechen, so meinen wir damit ein He-Atom, welches zwei Elektronen verloren hat. Ebenso ist das positive H-Ion ein H-Atom, welches ein Elektron verloren hat, das negative H-Ion ein H-Atom, dem sich ein fremdes Elektron angelagert hat. Trotzdem ist unser Standpunkt nicht streng unitarisch: Positive Ladung besagt mehr als Abwesenheit negativer. Positive Elektrizität ist stets mit gewöhnlicher Masse vergesellschaftet. Wir haben also zwei nicht nur dem Vorzeichen, sondern auch der Art nach verschiedene Elektrizitäten. Wir haben, als Repräsentanten negativer und positiver Elektrizität: das Elektron und die Materie.

Auch in folgendem besteht ein Art-Unterschied zwischen negativer und positiver Elektrizität. Wir können uns ein Atom (oder einen Körper) beliebig hoch negativ geladen denken, d. h. wir können ihm beliebig viel Elektronen hinzufügen. Wir können aber die positive Ladung nur bis zu einer gewissen Höchstgrenze steigern; wir können nämlich dem Atom nur so viel Elektronen entziehen, als es deren von Hause aus besitzt. Bei dem He-Atom ist, wie wir sehen werden, diese Höchstgrenze mit zwei positiven Ladungen bereits erreicht, beim H-Ion bereits mit einer.

Damit ist eigentlich auch schon die andere Frage beantwortet: Ob wir uns die Elektrizität als Substanz vorstellen dürfen? Sicherlich ist die negative Elektrizität für uns heutzutage etwas

Stoffliches. Sie ist der eine universelle Grundstoff, der dem anderen Grundstoff, der positiv geladenen Materie, gleichberechtigt zur Seite tritt. Wenn wir den unveränderlichen Bestand als Merkmal der Substanz ansehen, so ist sogar die Ladung (positive sowohl wie negative) substantieller als die Materie (Elektronenmasse oder gewöhnliche Masse). In der Tat sahen wir im Anschluß an die Kaufmannschen Versuche, daß jede Masse mit ihrem jeweiligen Bewegungszustande (richtiger mit dem Bewegungszustande relativ zu dem jeweiligen Beobachter) veränderlich ist. Bei der elektrischen Ladung ist auch in der Relativitätstheorie von einer solchen Veränderlichkeit nicht die Rede. Die Ladung erweist sich, wegen ihrer völligen Unveränderlichkeit, im Gegensatz zur Masse, als wahre Substanz.

### § 5.

#### Röntgen- und $\gamma$ -Strahlen.

Röntgens Entdeckung fällt in das Jahr 1895. Er arbeitete mit einer hochevakuierten Kathodenstrahlröhre und beobachtete das Auftreten durchdringender Strahlen, die von derjenigen Stelle der Röhre ausgingen, wo die Kathodenstrahlen die Glaswand trafen. Die Strahlen breiten sich von ihrem Ursprung nach allen Seiten geradlinig im Raume aus und werden durch den Magneten nicht abgelenkt<sup>1)</sup>. Aus diesem Grunde sah bereits Röntgen seine „X-Strahlen“ als Wellenstrahlung an. Ob sie longitudinalen oder transversalen Charakter haben, blieb zunächst unentschieden. Die Vervollkommnung der Röhrentechnik hat es bekanntlich mit sich gebracht, daß man die Röntgenstrahlen nicht an der Glaswand entstehen läßt, sondern an einer dem Kathodenstrahlbündel entgegengesetzten Antikathode, am besten aus einem Metall von hohem Schmelzpunkt (z. B. Platin-Iridium) gebildet. An ihr werden die auftreffenden Kathodenstrahlelektronen gebremst. Durch tellerförmige Ausbildung der Kathode gestaltet man den Brennfleck des Kathodenstrahlbündels möglichst klein.

Die Frage „longitudinal oder transversal“ wurde erst zehn Jahre nach der Röntgenschen Entdeckung durch Barkla ent-

<sup>1)</sup> Die für diesen Paragraphen in Betracht kommende ältere Entwicklung des Gebietes ist zusammengestellt bei R. Pohl, Die Physik der Röntgenstrahlen. Braunschweig 1912 (Sammlung Wissenschaft).

schieden. Barkla fand, daß die primären Röntgenstrahlen teilweise, die sekundären in gewissen Richtungen vollständig polarisiert sind. Der Nachweis gelang mit Hilfe der tertiären Röntgenstrahlen, das heißt der Sekundärstrahlen der sekundären. Das Auftreten sekundärer Röntgenstrahlen war schon in den ursprünglichen Arbeiten von Röntgen festgestellt worden; alle Körper, insbesondere Metalle, welche von primären Röntgenstrahlen getroffen werden, werden zum Ausgangsort neuer (sekundärer) Röntgenstrahlen. In gleicher Weise erzeugen die sekundären Röntgenstrahlen tertiäre. Aus Gründen, die später klargestellt werden sollen, benutzte Barkla als Sekundärstrahler nicht Metalle, sondern Stoffe, die lediglich aus leichten Atomen aufgebaut sind (Kohle, Paraffin, Papier). Einschaltungsweise erwähnen wir eine andere Folge der Röntgenbestrahlung, die sekundären Kathodenstrahlen, welche 1900 von Dorn entdeckt wurden. Sie treten gleichzeitig mit den sekundären Röntgenstrahlen auf und gleichen in ihrer Geschwindigkeit den primären Kathodenstrahlen, durch die die primären Röntgenstrahlen erzeugt werden.

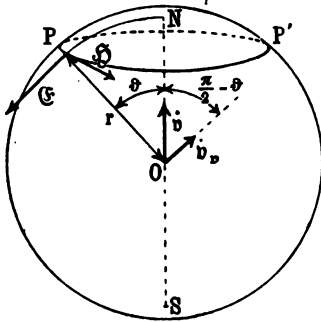
Polarisation bedeutet Bevorzugung einer durch den Strahl gelegten Ebene vor der dazu senkrechten. Bei longitudinalen Schwingungen, die in der Richtung des Strahles erfolgen, herrscht Symmetrie um den Strahl und ist daher eine solche Bevorzugung undenkbar. Longitudinale Strahlung ist daher notwendig unpolarisiert. Bei transversaler Schwingung dagegen wird durch Schwingungsrichtung und Strahl eine Vorzugsebene bestimmt. Nur wenn keine Schwingungsrichtung ausgezeichnet ist, kann ein transversal schwingender Strahl unpolarisiert sein. Unter Schwingungsrichtung wolle man dabei nicht die Richtung eines Bewegten, Materiellen, sondern lediglich die Richtung der an der Wellenstrahlung beteiligten elektrischen Kraft verstehen; mit der elektrischen ist eine dazu senkrechte magnetische Kraft verknüpft.

Zunächst eine Vorbereitung allgemeiner Art über die Erzeugung elektromagnetischer Schwingungen. Wir stellen uns dabei auf den Boden der klassischen Elektrodynamik und Elektronentheorie; daß die neueste Entwicklung diesen Boden teilweise verlassen hat, soll uns zunächst nicht stören.

Eine ungleichförmig bewegte Ladung  $e$  strahlt Energie aus; sie erzeugt nämlich ein elektromagnetisches Feld, welches sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet. (Eine gleichförmig bewegte

Ladung, z. B. ein Kathodenstrahlteilchen, führt das elektromagnetische Feld mit sich und strahlt daher nicht.) Infolgedessen ist die Größe des ausgestrahlten Feldes allgemein der Beschleunigung<sup>1)</sup> der Ladung  $\dot{v}$  proportional; im besonderen ist sie in der Richtung  $r = OP$  (vgl. Fig. 7,  $O$  Ort der Ladung,  $P$  Ort der Beobachtung, kurz „Aufpunkt“ genannt) proportional der Beschleunigungskomponente  $\dot{v}_n$ , die in der durch  $\dot{v}$  und  $r$

Fig. 7.



gelegten Ebene senkrecht zu  $r$  steht. Wir schlagen um  $O$  eine Kugel durch  $P$  vom Radius  $r$  und markieren auf ihr als Nordpol und Südpol die Punkte  $N$  und  $S$ , in denen der verlängerte Beschleunigungsvektor die Kugel trifft. Die Lage von  $P$  auf der Kugel wird durch den Winkel  $\vartheta$  (Komplement der geographischen Breite) bestimmt; zugleich ist

$$\dot{v}_n = \dot{v} \sin \vartheta.$$

Die elektrische Kraft liegt in der Meridianebene  $ONP$ , die magnetische ist die Tangente an den Parallelkreis  $PP'$ . Der Größe nach sind beide einander gleich, nämlich

$$(1) \quad \mathfrak{E} = \mathfrak{H} = \frac{e \dot{v}_n}{c^2 r}$$

(die Ladung  $e$  elektrostatisch gemessen). Die hier zum Ausdruck gebrachte Abhängigkeit von  $r$  ist a priori leicht einzusehen. Bei der Ausstrahlung geht durch jede Kugelfläche derselbe Energiestrom. Da die Kugelfläche mit  $r^2$  wächst, muß der spezifische Energiestrom  $\mathfrak{S}$ , der sogenannte Strahlungsvektor, mit  $r^2$  abnehmen. Nun ist  $\mathfrak{S}$  bis auf den vom Maßsystem abhängigen Faktor  $c/4\pi$  gleich dem Produkt von  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  (wenigstens dann, wenn  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  aufeinander senkrecht stehen; vgl. den Zusatz 1 am Schlusse des Buches), also in unserem Falle

$$(2) \quad \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E} \mathfrak{H} = \frac{e^2 \dot{v}_n^2}{4\pi c^3 r^2} = \frac{e^2 \dot{v}^2}{4\pi c^3 r^2} \cdot \sin^2 \vartheta.$$

<sup>1)</sup> Wir deuten im Anschluß an Newton die zeitliche Zunahme durch einen Punkt an:

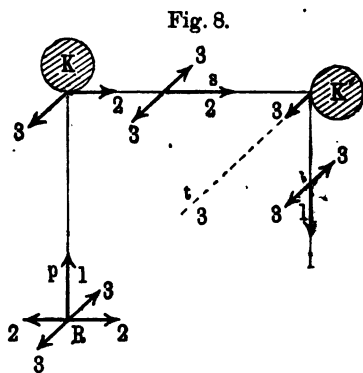
$$\dot{v} = \frac{dv}{dt}.$$

Daraus ergibt sich der gesamte Energiestrom (durch Integration über die Kugeloberfläche, vgl. ebenfalls Zusatz 1 am Schlusse des Buches)

$$(3) \quad S = \frac{2}{3} \frac{e^2 \dot{v}^2}{c^3}.$$

Unsere Felddarstellung (1) ist eine notwendige Folge aus den bewährten Grundsätzen der Elektrodynamik; sie zeigt den transversalen Charakter des Feldes ( $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{H}$  senkrecht zu  $r$ , d. h. zur Strahlrichtung  $\odot$ ); sie zeigt überdies, daß in longitudinaler Richtung, d. h. in Richtung der Beschleunigung  $\dot{v}$ , die Ausstrahlung verschwindet. Dieselbe Tatsache kommt in der drahtlosen Telegraphie zur Geltung: in der Richtung der Antenne (Richtung des Wechselstromes, entsprechend unserem  $\dot{v}$ ) ist die Ausstrahlung Null; sie ist maximal in senkrechter Richtung zur Antenne. Auch die Lage von  $\mathcal{H}$  entspricht den bekannten Verhältnissen bei einem Wechselstrom führenden Draht: die magnetischen Kraftlinien umgeben den Draht in Kreisen (entsprechend unserem Parallelkreise  $PP'$  in Fig. 7).

Dies vorausgeschickt haben wir uns die Entstehung sekundärer Röntgenstrahlen folgendermaßen vorzustellen. Jeder Körper, ob fest, flüssig oder gasförmig ist aus Elektronen (und positiv geladenen Kernen) aufgebaut. Ein primärer Röntgenstrahl falle auf ihn auf. In der Fig. 8 sei 1 die Richtung des primären Strahls von  $B$  (Röntgenröhre) nach  $K$  (zerstreuendem Körper). Wir nehmen den primären Strahl zunächst als unpolarisiert aber transversal an (die Möglichkeit der longitudinalen Schwingung ist durch die Tatsache der Polarisation bereits ausgeschlossen). Zerlegen wir also die elektrische Kraft, wie es in der Figur links unten dargestellt ist, nach den beiden zueinander und zu 1 senkrechten Richtungen 2 und 3, so erhalten wir gleich starke Teilkräfte nach 2 und 3. Die Teilkraft 3 setzt, an die Oberfläche von  $K$  gelangt, die Elektronen in Richtung von 3 in Bewegung. Diese werden dadurch zur Quelle einer neuen Strahlung. Diese Strahlung liefert, wie wir sahen, keine Intensität nach der Rich-



tung 3, maximale nach der Richtung 2. Ebenso setzt die Teilkraft 2 die Elektronen von  $K$  in Bewegung. Die dadurch entstehende Strahlung liefert keine Intensität in die Richtung 2, maximale in die Richtung 3. Daraus folgt: Die Sekundärstrahlen  $s$ , die sich in Richtung 2 fortpflanzen, rühren von Elektronenschwingungen in Richtung 3 her und schwingen ebenfalls in Richtung 3. Sie sind also vollständig polarisiert. Dasselbe gilt von den Sekundärstrahlen, die sich in Richtung 3 fortpflanzen und in Richtung 2 schwingen und von allen Sekundärstrahlen, die sich senkrecht zur primären Richtung 1 fortpflanzen. (Die gegen 1 schiefen Sekundärstrahlen sind teilweise polarisiert.)

Wie erkennt man aber die vollständige Polarisation des Sekundärstrahles  $s$  in Ermangelung eines Nicols, der für Röntgenstrahlen nicht zur Verfügung steht? Dadurch, daß man den Vorgang wiederholt, dem Sekundärstrahl  $s$  einen zweiten zerstreuen Körper  $K'$  entgegenstellt und die tertiären Röntgenstrahlen mißt. Diese werden erzeugt durch Elektronenschwingungen, die ausschließlich die Richtung 3 haben. Sie strahlen maximal in der Richtung  $K' 1$ , gar nicht in der Richtung  $K' 3$ . Der rechtwinklige Linienzug  $pst$  in Richtung 1, 2, 3 beweist durch seine verschwindende Intensität der tertiären Strahlen  $K' 3$  zugleich die vollständige Polarisation der Sekundärstrahlen und die transversale Natur der Primärstrahlen.

Die zerstreuen Körper  $K$  und  $K'$  bestanden bei Barklas Versuch aus Kohle. Die Messung der Tertiärstrahl-Intensität geschah elektroskopisch durch ihre ionisierende Wirkung auf den Luftraum eines Kondensators (Ionisierungskammer), ein empfindliches Reagens auf Röntgenstrahlen, das bereits in den ursprünglichen Arbeiten Röntgens ausgebildet war. Die Sekundärstrahlen  $K2$  und  $K3$  müßten sich bei völlig unpolarisierter Primärstrahlung durch dieselbe Meßmethode als gleich intensiv erweisen. In Wirklichkeit zeigen, wie Barkla und später Bassler fanden, bereits die Sekundärstrahlen Intensitätsunterschiede mit der Richtung. Sie zeigen dadurch eine teilweise Polarisation der primären Strahlung an.

Der letztere Umstand führt uns tiefer ein in den Entstehungsvorgang der primären Röntgenstrahlen. Sei (Fig. 9)  $K$  die tellerförmig gebildete Kathode,  $AA$  die Antikathode. Die Kathodenstrahlen werden beim Auftreffen auf die Antikathode gebremst, ihre durchschnittliche Verzögerungsrichtung wird durch den Pfeil  $\bar{u}$

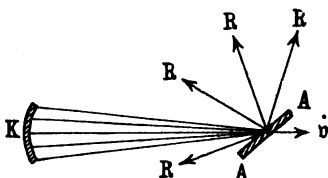


der Figur dargestellt. Diese Geschwindigkeitsänderung erzeugt Strahlung, um so kürzere und intensivere, je größer die Geschwindigkeitsänderung. In dieser Strahlung haben wir den Grund (besser gesagt einen Grund) für die auftretende Röntgenstrahlung zu sehen. Das entstehende Feld ist durch die frühere Fig. 7 beschrieben. Die dortige Richtung  $SN$  wird jetzt durch die Kathodenstrahlrichtung  $KA$  vertreten. Die elektrische Kraft liegt in den Meridianebenen, also jetzt in der Ebene  $KAR$  durch Kathodenstrahl und Röntgenstrahl. Die Entstehungsweise der Röntgenstrahlen weist also unmittelbar auf eine Vorzugsebene der elektrischen Kraft hin. Die Beobachtung (von Barkla u. a.) hat die hierdurch angezeigte Lage der Polarisationssebene bestätigt.

Nach unserer Betrachtung würden wir sogar eine vollständige Polarisierung der primären Röntgenstrahlen erwarten. Woher rührt der unvollständige Charakter der Polarisierung? Einen naheliegenden Grund dafür kann man in den Richtungsänderungen sehen, die die auftreffenden Kathodenstrahlen vor und bei ihrer Bremsung in dem Material der Antikathode erfahren mögen. Durch diese wird zugleich mit der Pfeilrichtung von  $\dot{v}$  auch die Polarisationsrichtung verwaschen. Es gibt aber noch einen tieferen Grund dafür.

Barkla hat gefunden, daß jedes Material bei der Beschießung mit Kathodenstrahlen eine ihm eigentümliche Strahlung („Eigenstrahlung, charakteristische Strahlung, Fluoreszenzstrahlung“) aussendet. Während wir die zuvor betrachtete Strahlung („Bremsstrahlung“, „Impulsstrahlung“) den erzwungenen Schwingungen der Mechanik vergleichen können — als zwangläufige Folge des Bremsvorganges —, entspricht diese Eigenstrahlung den freien Schwingungen der Mechanik: die Elektronen des Antikathodenmaterials sind durch den Eingriff der Kathodenstrahlen aus ihrer Ruhelage (bzw. aus ihrer stabilen Bahn) herausgeworfen und streben nach dieser zurück. Sie emittieren dabei eine für das Antikathodenmaterial charakteristische Frequenz. Dieser Umstand begründet eine Ähnlichkeit mit der optischen Fluoreszenz, bei der ebenfalls eine für das fluoreszierende Material charakteristische, von der auffallenden verschiedene Schwingungs-

Fig. 9.



frequenz auftritt. Der Vorgang ist ein freiwilliger, durch den Kathodenstrahl zwar angeregter, aber, insbesondere seiner Richtung nach, nicht zwangsläufig bedingter. Die Eigenstrahlung ist daher unpolarisiert und die Gesamtstrahlung (Bremsstrahlung + Eigenstrahlung) nur teilweise polarisiert.

Durch die besprochenen Polarisationsversuche ist die Röntgenstrahlung als transversale Wellenstrahlung außer Zweifel gesetzt. Wir sprechen heute von Röntgenlicht und unterscheiden es vom sichtbaren Licht nur durch seine größere Härte (Durchdringungsfähigkeit). Dieser allgemeine Charakter des Röntgenlichtes wird sinnfällig durch eine hier wiedergegebene Aufnahme

Fig. 10.



von C. T. R. Wilson (vgl. § 4, S. 20). Im Gegensatz zu den früheren Aufnahmen (Fig. 3, 4, 5) sehen wir hier keine geradlinige oder gekrümmte korpuskulare Bahn, sondern ein breites Wellenbündel, welches den Kondensationsraum in horizontaler Richtung durchstreicht. Dieses Bündel wird uns photographisch sichtbar auf dem Umwege über die sekundären Kathodenstrahlen (s. S. 27), das heißt die durch Röntgenbestrahlung an den Luft- und Wasserdampfmolekeln befreiten Elektronen, die seitlich und unregelmäßig verlaufen und den Wasserdampf kondensieren.

Die „Härte“ des Röntgenlichtes vertritt das, was wir beim gewöhnlichen Licht seine Farbe nennen. Große Härte bedeutet große Schwingungsfrequenz oder kleine Wellenlänge, geringe Härte oder größere „Weichheit“ bedeutet geringere Schwingungsfrequenz oder größere Wellenlänge. Diese Sprechweise hat bei der Eigenstrahlung keine Schwierigkeit. Wir bezeichneten diese als freie Schwingung und werden geneigt sein, ihr eine für das Antikathodenmaterial charakteristische Schwingungsdauer (oder eine

Reihe von solchen) zuzuschreiben. Der experimentelle Befund hat dies in vollem Umfange bestätigt. Die Eigenstrahlung ist nicht nur „charakteristische Strahlung“, sondern auch „homogene Strahlung“. Sie besteht aus wenigen scharf definierten Schwingungsarten, deren jede einer homogenen, monochromatischen Lichtsorte entspricht. Wenn wir die spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlen kennen gelernt haben werden (3. Kap.), werden wir sehen, daß sich die Eigenstrahlung als Linienspektrum darstellt.

Dabei sei, als Ergänzung des Früheren, folgendes eingeschaltet: Mit dem Atomgewicht des die Eigenstrahlung aussendenden Körpers wächst die Härte und Intensität der Eigenstrahlung. Die Schwermetalle der Antikathode geben viel und harte Röntgeneigenstrahlung. Kohle, Paraffin usw. geben wenig und nur sehr weiche Eigenstrahlung, die in wenig Zentimeter durchlaufener Luftstrecke bereits absorbiert wird und kaum mehr die Bezeichnung Röntgenstrahlung verdient. Wir verstehen daher, daß Barkla, um durch die Eigenstrahlung des zerstreuenden Körpers nicht gestört zu werden, bei seinen Polarisationsversuchen Körper von kleinem Atomgewicht benutzen mußte. Andererseits mußte die Röhrentechnik beim Antikathodenmaterial zu den Schwermetallen greifen, um außer der Bremsstrahlung auch die Eigenstrahlung zu verwerten.

Nicht so unmittelbar scheint unsere Erklärung der Härte auf den Fall der Bremsstrahlung anwendbar zu sein. Der Bremsvorgang ist ein einmaliger, kein periodischer Vorgang. Infolgedessen scheinen die Begriffe Schwingungsdauer und Wellenlänge hier nicht am Platze. Während der Bremsdauer geht von der Antikathode ein einmaliger Stoß, ein elektromagnetischer Impuls in den Raum hinaus, dessen Feld zwischen zwei Kugeln eingeschlossen ist, die um den Ort der Bremsung beschrieben sind und sich mit Lichtgeschwindigkeit erweitern. Der Abstand der beiden Kugelschalen voneinander mißt die Breite der Störungszone, die Impulsbreite. Statt von der „Wellenlänge“ hat man daher früher von der „Impulsbreite“ der Röntgenstrahlung gesprochen.

Es ist aber eine einfache mathematische Wahrheit, daß sich auch ein unperiodischer, einmaliger Vorgang durch eine Überlagerung von rein periodischen Vorgängen darstellen läßt. Zum Beispiel läßt sich ein Knall durch eine kontinuierliche Folge musikalischer Töne von geeignet gewählter Stärke und Phase wiedergeben

(Fouriersche Integraldarstellung einer willkürlichen Funktion.) Die physikalische Realisierung dieser mathematischen Darstellung heißt das Spektrum des Vorganges. Von dem Augenblicke an, wo man das Spektrum des Vorganges entwerfen kann, wird man sogar die spektrale Ausdrucksweise wegen ihrer quantitativen Bestimmtheit bevorzugen. Dieser Augenblick war bei den Röntgenstrahlen mit der Laueschen Entdeckung gekommen. Seitdem sprechen wir von dem Spektrum, von Wellenlänge und Schwingungsfrequenz auch bei der Bremsstrahlung. Allerdings haben wir dann statt einer Impulsbreite eine kontinuierliche Folge von Wellenlängen; zu jeder von ihnen gehört eine rein periodische Schwingung von bestimmter Intensität. Das Spektrum ist nicht, wie bei der Eigenstrahlung, ein Linien-, sondern ein kontinuierliches Spektrum. Es gleicht dem Spektrum des weißen Lichtes und wird daher gelegentlich auch als weißes Röntgenspektrum bezeichnet. Der Unterschied zwischen dem weißen Röntgenspektrum und zum Beispiel dem weißen Sonnenspektrum liegt nur in der Größenordnung des maßgebenden Wellenlängenbereiches, des Bereiches maximaler Intensität. Diese Wellenlänge ist beim Röntgenspektrum etwa 10000 mal kleiner als beim Sonnenspektrum.

Wie wir sahen, hängt die Härte der Eigenstrahlung ab von dem Atomgewicht des emittierenden Materials der Antikathode. Dagegen hängt die Härte der Bremsstrahlung allein ab von der Spannung der Röntgenröhre, oder, was nach Gl. (1) in § 3 dasselbe ist, von der Geschwindigkeit der auftreffenden Kathodenstrahlen; und zwar wächst bekanntlich die Härte mit der Spannung der Röhre. In spektraler Sprechweise heißt dieses, daß sich der an Intensität maßgebende Wellenlängenbereich des kontinuierlichen Spektrums bei wachsender Spannung nach kleineren Wellenlängen hin verlagert. Noch ein anderes, besonders bemerkenswertes Gesetz gilt: die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums verschiebt sich mit wachsender Spannung und proportional mit dieser nach der Seite der kleineren Wellenlängen. An diesem Gesetze ist vor allem bemerkenswert, daß es eine scharf ausgeprägte kurzwellige Grenze des Bremsspektrums überhaupt gibt. Die Auflösung eines kurzen Röntgenimpulses in rein periodische Wellen würde zunächst ein Spektrum erwarten lassen, das nach der Seite der hohen Frequenzen (kurzen Wellenlängen) unbegrenzt wäre und mit stetig zu Null abnehmender Amplitude auslaufen würde.

Daß dem in Wirklichkeit nicht so ist, zeigt, daß mit der klassischen mechanisch-elektromagnetischen Auffassung des Bremsvorganges noch nicht das letzte Wort gesprochen ist; es tritt hier vielmehr, wie durch die später zu bringende zahlenmäßige Formel des genannten Gesetzes klar werden wird, die moderne Mechanik der Quantentheorie in ihr Recht.

Für unser eigentliches Thema – Atombau und Spektrallinien – wird die Eigenstrahlung mit ihrem für das emittierende Atom charakteristischen Linienspektrum naturgemäß wichtiger sein als die Bremsstrahlung mit ihrem im wesentlichen schon durch die Röhrenspannung gegebenen kontinuierlichen Spektrum. Zunächst aber müssen wir noch einige Erfahrungen über letzteres zur Sprache bringen, wobei wir uns wieder vollkommen auf den Boden der klassischen Dynamik und Mechanik stellen können. Wahrscheinlich werden auch bei diesen Überlegungen in Zukunft quantentheoretische Abänderungen nötig werden (vgl. 6. Kap., § 1).

Wir fragen nach der gesamten zerstreuten Sekundärstrahlung, die ein von primären Röntgenstrahlen getroffener Körper (Radiator) aussendet. Diese zerstreute Sekundärstrahlung hat, im Gegensatze zu der mit ihr gleichzeitig auftretenden sekundären Eigenstrahlung des Radiators, dieselbe Härte, genauer gesagt, dasselbe kontinuierliche Spektrum wie die primäre Strahlung. Ihre Intensität ist, für das einzelne emittierende Elektron berechnet, durch Gl. (3) gegeben. Wir schreiben sie hier für die Volumeneinheit des Radiators hin und verstehen unter  $n$  die Anzahl Atome pro Volumeneinheit, unter  $Z$  die Anzahl Elektronen pro Atom. (Der Radiator wird als chemisches Element vorausgesetzt; bei einer Verbindung wären die verschiedenen Atome zu unterscheiden.) Dann ergibt sich aus (3)

$$(4) \quad S = \frac{2}{3} \frac{e^2 \dot{v}^2}{c^3} n Z.$$

Die Beschleunigung  $\dot{v}$  des einzelnen Elektrons ist zwangsläufig mit der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}_p$  des primären Röntgenstrahles verknüpft durch die Gleichung

$$(5) \quad m \dot{v} = -e \mathcal{E}_p.$$

Hierbei ist das Elektron als frei angenommen; ist es an eine Ruhelage gebunden, so würde noch die rücktreibende Kraft der Bindung hinzutreten. Bei hinreichend harten Röntgenstrahlen kann man von dieser Kraft absehen; bei optischen Frequenzen

muß sie berücksichtigt werden (vgl. Zusatz 2 am Schluß des Buches). Indem wir (5) in (4) eintragen, ergibt sich

$$(6) \quad S = \frac{2}{3} \frac{e^4}{m^2 c^3} \mathfrak{E}_p^2 n Z.$$

Andererseits bestimmen wir die Energie  $P$  der primären Strahlung, welche gleichzeitig auf die Flächeneinheit des Radiators auffällt und diesen zur Sekundärstrahlung anregt. Diese ist [vgl. Gl. (2), wo  $\mathfrak{H} = \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_p$  und  $\mathfrak{H} \perp \mathfrak{E}$  ist]

$$(7) \quad P = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E}_p^2.$$

Aus (6) und (7) folgt:

$$(8) \quad \frac{S}{P} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot n Z.$$

Die Energie  $S$  entsteht auf Kosten der Energie  $P$  und bewirkt daher eine Schwächung dieser, eine „Absorption durch Zerstreuung“. Das Verhältnis  $S/P$  heißt der „Absorptionskoeffizient durch Zerstreuung“ und wird mit  $s$  bezeichnet. Wir gehen von ihm über zu dem „Massenabsorptionskoeffizienten“  $s/\rho$ , indem wir mit der Dichte  $\rho$  dividieren. Während  $s$  die Zerstreuung in der Volumeneinheit, mißt  $s/\rho$  die Zerstreuung in der Masseneinheit. Nun ist

$$(9) \quad \rho = n m_H M = n \frac{M}{L},$$

wo  $M$  das Atomgewicht für Wasserstoff = 1, also  $m_H M$  die Masse des einzelnen Atoms und  $n m_H M$  die Masse der in der Volumeneinheit enthaltenen Atome, d. h. die Dichte  $\rho$  bedeutet;  $L = \frac{1}{m_H}$  ist (wie S. 5), die „Loschmidtsche Zahl pro Mol“.

Aus (8) und (9) ergibt sich

$$(10) \quad \frac{s}{\rho} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4 L}{m^2 c^4} \frac{Z}{M} = K \cdot \frac{Z}{M}.$$

Der Faktor  $K$  ist eine universelle, von der Natur des Radiators unabhängige Größe. Sein Wert läßt sich nach den Angaben vom Schluß des § 1 bei Fig. 1a und 1b berechnen. Man beachte dabei, daß wir gegenwärtig  $e$  in elektrostatischen Einheiten gerechnet haben, also nach der Bemerkung am Schluß

von § 2  $e$  mit  $c$  dividieren müssen, um auf elektromagnetische Einheiten zu kommen. Man hat hiernach

$$\frac{e}{mc} = 1,77 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{eL}{c} = 9,65 \cdot 10^8, \quad \frac{e}{c} = 1,59 \cdot 10^{-20},$$

also

$$(11) \quad K = 0,40.$$

Hiernach kann man aus (10) das Verhältnis  $Z/M$  bestimmen, wenn der Massenabsorptionskoeffizient beobachtet ist. Solche Beobachtungen liegen vor von Barkla (Luft) und von Barkla und Sadler (C, Al, Cu, Ag). Sie ergaben für Luft, C und Al den Wert (in Zentimetern und Grammen)

$$(12) \quad s/\rho = 0,2;$$

für Cu und Ag wurden größere Werte (0,4 und 1,5) gefunden; doch handelt es sich bei diesen nicht mehr um reine Zerstreung, vielmehr treten hier neben den gestreuten Sekundärstrahlen auch die sekundären Eigenstrahlungen auf, die den Energieverbrauch an primärer Strahlung und daher auch den Massenabsorptionskoeffizienten erhöhen. Mit Rücksicht darauf können wir sagen: Die Messungen für kleines Atomgewicht geben für  $s/\rho$  den einheitlichen Grenzwert 0,2; die Messungen für größeres Atomgewicht widersprechen nicht der Annahme, daß derselbe Wert mit einer gewissen Annäherung allgemein gelte, sofern man nur nach der Absorption durch Zerstreung fragt. Aus (10), (11) und (12) folgt nun aber das merkwürdige Resultat:

$$(13) \quad \frac{Z}{M} = \frac{0,2}{0,40} = \frac{1}{2}.$$

Die Anzahl der Elektronen im Atom ist halb so groß wie das Atomgewicht (bewiesen für Atomgewichte kleiner als 27, extrapoliert auf größere Atomgewichte und hier, wie sich später zeigen wird, nur annähernd richtig).

Wir gehen von den Sekundärstrahlen zurück zu den primären Strahlen und fragen, ob sich deren Entstehungsweise (Bremsung an der Antikathode) aus den Beobachtungen des näheren nachweisen läßt. Dazu müssen wir zunächst die Formeln (1) ein wenig verallgemeinern. Diese Formeln bezogen sich auf die Ausstrahlung eines Elektrons, das mit  $\dot{v}$  beschleunigt wird, aber keine gegen  $c$  in Betracht kommende Geschwindigkeit

besitzt. Sie sind daher auf schnellere Kathodenstrahlen ( $\beta = v/c =$  z. B.  $\frac{1}{8}$ ) nicht ohne weiteres anwendbar; vielmehr müssen sie, wenn  $\beta$  nicht sehr klein ist, ersetzt werden durch (vgl. Zusatz 1 am Schluß des Buches)

$$(14) \quad \mathfrak{E} = \mathfrak{H} = \frac{e \dot{v}_n}{c^2 r (1 - \beta \cos \vartheta)^3} = \frac{e \dot{v}}{c^2 r} \frac{\sin \vartheta}{(1 - \beta \cos \vartheta)^3}.$$

$\vartheta$  bedeutet, wie in Fig. 7, den Winkel zwischen der Richtung des betrachteten Röntgenstrahles und der Richtung von  $\dot{v}$  (gleich Richtung des erzeugenden Kathodenstrahles). Statt (2) erhält man daher für die Energiestrahlung  $\mathfrak{E}$  unter dem Winkel  $\vartheta$  pro Zeit und Flächeninhalt gerechnet:

$$(15) \quad \mathfrak{E} = \frac{e^2 \dot{v}^2}{4 \pi c^3 r^2} \frac{\sin^2 \vartheta}{(1 - \beta \cos \vartheta)^5}.$$

Dies die Ausstrahlung für einen beliebigen Augenblick des Bremsprozesses;  $\beta$  meint die in diesem Augenblicke noch vorhandene Geschwindigkeit, geteilt durch  $c$ . Um die gesamte Ausstrahlung  $\bar{\mathfrak{E}}$  während des ganzen Bremsprozesses zu erhalten, muß man alle Beträge  $\mathfrak{E}$  summieren (nach der Zeit integrieren). Es ergibt sich (vgl. Zusatz 1)

$$(16) \quad \bar{\mathfrak{E}} = \frac{e^2 v}{16 \pi c^3 r^2} \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta} \left( \frac{1}{(1 - \beta \cos \vartheta)^4} - 1 \right).$$

Im Gegensatz zu (15) bedeutet hier  $\beta$  die anfängliche Geschwindigkeit des Kathodenstrahles, die im Verlaufe der Bremsung auf Null herabgesetzt wird. Für  $\beta = 0$  (langsame Kathodenstrahlen) ergibt sich daraus

$$(17) \quad \bar{\mathfrak{E}}_0 = \frac{e^2 \dot{v} \beta}{4 \pi c^2 r^2} \sin^2 \vartheta.$$

Das Ergebnis dieser Rechnung wird durch Fig. 11 veranschaulicht. Die Kurve  $\frac{1}{10}$  stellt die Ausstrahlung für  $\beta = \frac{1}{10} \ll 1$ , also im wesentlichen nach Gl. (17) dar, für jeden Winkel  $\vartheta$  zwischen 0 und 180°. Dieselbe zeigt ein Maximum für  $\vartheta = 90^\circ$ , wie wir es früher für die zerstreute Sekundärstrahlung festgestellt haben, und symmetrischen Abfall beiderseits von  $\vartheta = 90^\circ$ . Natürlich hat man sich die Figur räumlich zu vervollständigen, indem man sie um die Richtung des Kathodenstrahles rotiert. Die Kurve  $\frac{1}{6}$  ist für  $\beta = \frac{1}{6}$  gezeichnet. Das Maximum ist hier nach der Seite der kleineren  $\vartheta$  verschoben, und durch einen kleinen Kreis markiert, noch mehr ist es in der äußersten Kurve

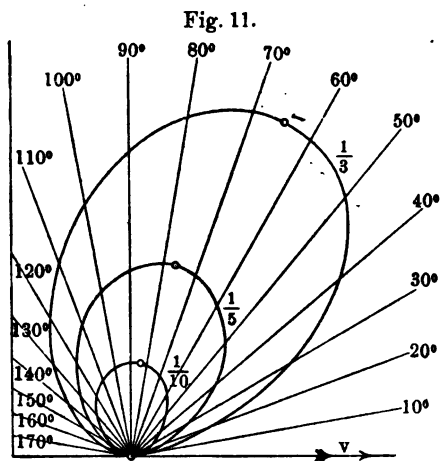


verschoben, die für  $\beta = \frac{1}{3}$  gilt. Für  $\beta \leq 1$  würden wir eine birnenförmige Gestalt der Ausstrahlungskurve mit einem Maximum nahe bei  $\vartheta = 0$  erhalten. Für  $\vartheta = 0$  selbst, ebenso wie für  $\vartheta = 180^\circ$  ist (wegen des Faktors  $\sin^2 \vartheta$ ) die Ausstrahlung unter allen Umständen Null, wie dies bereits oben bei der Sekundärstrahlung besprochen wurde. Bezüglich der Größenverhältnisse der Figur sei bemerkt, daß alle drei Kurven für gleiches  $\nu$  gezeichnet sind.

Dieses Voreilen des Maximums wurde vom Verfasser bereits 1909 theoretisch abgeleitet<sup>1)</sup> und ist in der Erfahrung mehrfach festgestellt worden, am sichersten in einer Arbeit von W. Löbe<sup>2)</sup>. Im Versuche sind die Intensitätsunterschiede nicht so ausgesprochen wie in unserer Figur, weil sich hier der Bremsstrahlung die unpolarisierte Strahlung, hauptsächlich also die nach allen

Richtungen gleich intensive Eigenstrahlung der Antikathode, überlagert. Neben den Intensitätsunterschieden treten Unterschiede in der Härte der primären Röntgenstrahlung auf. Die Härte nimmt nämlich von  $\vartheta = 180^\circ$  bis  $\vartheta = 0^\circ$  gleichmäßig zu, wie man durch einfache geometrische Betrachtung im Sinne des Dopplerschen Prinzips nachweist<sup>1)</sup>. Auch diese Härteunterschiede haben sich in der Erfahrung gezeigt.

Obwohl wir in der Folge das kontinuierliche Röntgenspektrum nur gelegentlich berühren werden (im 3. Kapitel, § 6), haben wir die letzten Betrachtungen hier in Kürze eingeschaltet, um dem Leser ein Bild davon zu geben, wie erfolgreich und im einzelnen zuverlässig die klassischen Methoden der Strahlungsberechnung sind. Daß sie trotzdem quantentheoretisch verfeinert werden müssen, unterliegt heutzutage keinem Zweifel und wurde bereits oben an dem Beispiel der kurzwelligen Grenze des kontinuier-



<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 10, 969 (1909).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. 44, 1033 (1914).

lichen Spektrums erläutert. Natürlich dürfen dabei die Leistungen der klassischen Methoden nicht verloren gehen. —

Wie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen zu den Kanal- und Kathodenstrahlen, verhalten sich die radioaktiven  $\gamma$ -Strahlen zu den Röntgenstrahlen. Sie sind eine Wellenstrahlung, welche das Auftreten schneller  $\beta$ -Strahlen zu begleiten scheint. Ebenso wie die Röntgenstrahlen sind sie magnetisch und elektrisch nicht ablenkbar. Sie traten uns bereits in der Kaufmannschen Fig. 6 des vorigen Paragraphen (im nicht abgelenkten Flecke derselben) entgegen. Ihre Härte ist außerordentlich, selbst verglichen mit den härtesten Röntgenstrahlen. Auch die  $\gamma$ -Strahlen lassen sich spektral zerlegen. Dabei hat sich zunächst ein Linienspektrum der  $\gamma$ -Strahlung ergeben in einem Spektralbereich, welcher gegenüber dem der härteren Röntgenstrahlen bei etwa noch 10 mal kleineren Wellenlängen liegt. Es ist möglich, daß es außer den bisher gefundenen  $\gamma$ -Wellenlängen noch wesentlich härtere gibt. Immerhin darf man sagen, daß der Härteunterschied zwischen Röntgenstrahlen und  $\gamma$ -Strahlen lange nicht so groß ist, wie zwischen sichtbarem Licht und Röntgenstrahlen (letzterer wird in Wellenlängen etwa durch den Faktor  $10^{-4}$  gemessen). Ob es außer dem Linienspektrum auch einen kontinuierlichen Untergrund im  $\gamma$ -Strahlspektrum gibt, ist noch unentschieden. Die Verknüpfung zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen läßt ihn erwarten. Es würde sich dabei handeln um diejenige Strahlung, welche mit der Erzeugung der  $\beta$ -Strahlgeschwindigkeit zwangsläufig verbunden wäre, ähnlich wie die „weiße“ Röntgenstrahlung mit der Vernichtung der Kathodenstrahlgeschwindigkeit. Die Einseitigkeit der Energieemission, die bei den Röntgenstrahlen mit zunehmendem  $\beta$  zunimmt, müßte bei den  $\gamma$ -Strahlen auf das schärfste ausgeprägt sein. In der Tat sprechen Versuche von Edgar Meyer<sup>1)</sup> für einen hohen Grad von Einseitigkeit bei der  $\gamma$ -Strahlemission. Auch die  $\gamma$ -Strahlen erzeugen sekundär gestreute Wellenstrahlung und sekundäre  $\beta$ -Strahlung, letztere annähernd von der gleichen Geschwindigkeit wie die primäre  $\beta$ -Strahlung, mit der das Auftreten der  $\gamma$ -Strahlung assoziiert ist. Bei der Radiumtherapie ist allein die  $\gamma$ -Strahlung wirksam und von dieser vermutlich wieder nur ihre sekundäre  $\beta$ -Strahlung, die in den bestrahlten kranken

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 37, 700 (1912); vgl. auch E. Buchwald, ebenda 39, 41 (1912).

Gewebe entsteht und sie dadurch zum Zerfall bringt (vgl. Fig. 10 in der der entsprechende Vorgang für die röntgendurchstrahlte Luft dargestellt wurde).

Alles in allem besteht kein Zweifel über die Wesensgleichheit von  $\gamma$ -Strahlen und Röntgenstrahlen.

## § 6.

### Radioaktivität.

Bisher haben wir nur die physikalischen Äußerungen der radioaktiven Prozesse besprochen. Wir müssen nun einiges über die chemischen Träger dieser Prozesse nachtragen<sup>1)</sup>.

Es ist bezeichnend, daß wir die Radioaktivität wesentlich nur bei den Elementen mit größten Atomgewichten vorfinden. Uran, der „Urahn“ der Radiumfamilie, ist das schwerste von allen Elementen (Atomgewicht 238,2); Thorium, die Muttersubstanz der Thoriumfamilie, ist unter den schon vor der Radioaktivität bekannten Elementen das zweitschwerste (Atomgewicht 232,15). Wir dürfen uns also die Vorstellung bilden, daß Atome, die zu schwer mit Materie beladen sind, sozusagen hypertrophische Gebilde darstellen, die instabil sind und in einfachere Formen zerfallen.

Das Gesamtergebnis der radiochemischen Forschung wollen wir hier vorwegnehmen in Gestalt der nachstehenden Stammbäume. Wie man imstande war, diese Stammbäume aufzustellen, wird erst unten (Zerfallstheorie), zum Teil erst im nächsten Kapitel (§ 4, Verschiebungssätze) entwickelt werden. Bemerken wir hier nur, daß eine Orientierung in der Mannigfaltigkeit der neuen Elemente ohne den Ariadnefaden der Theorie unmöglich gewesen wäre. Bemerken wir andererseits, daß nur die außerordentliche Empfindlichkeit der elektroskopischen Aktivitätsbeobachtungen, die die Empfindlichkeit der Wage weit hinter sich läßt, den Nachweis der oft nur in winzigsten Mengen verfügbaren Zerfallsprodukte ermöglicht hat.

Früher unterschied man drei radioaktive Familien, die Uran-Radium-, die Aktinium- und die Thoriumfamilie.

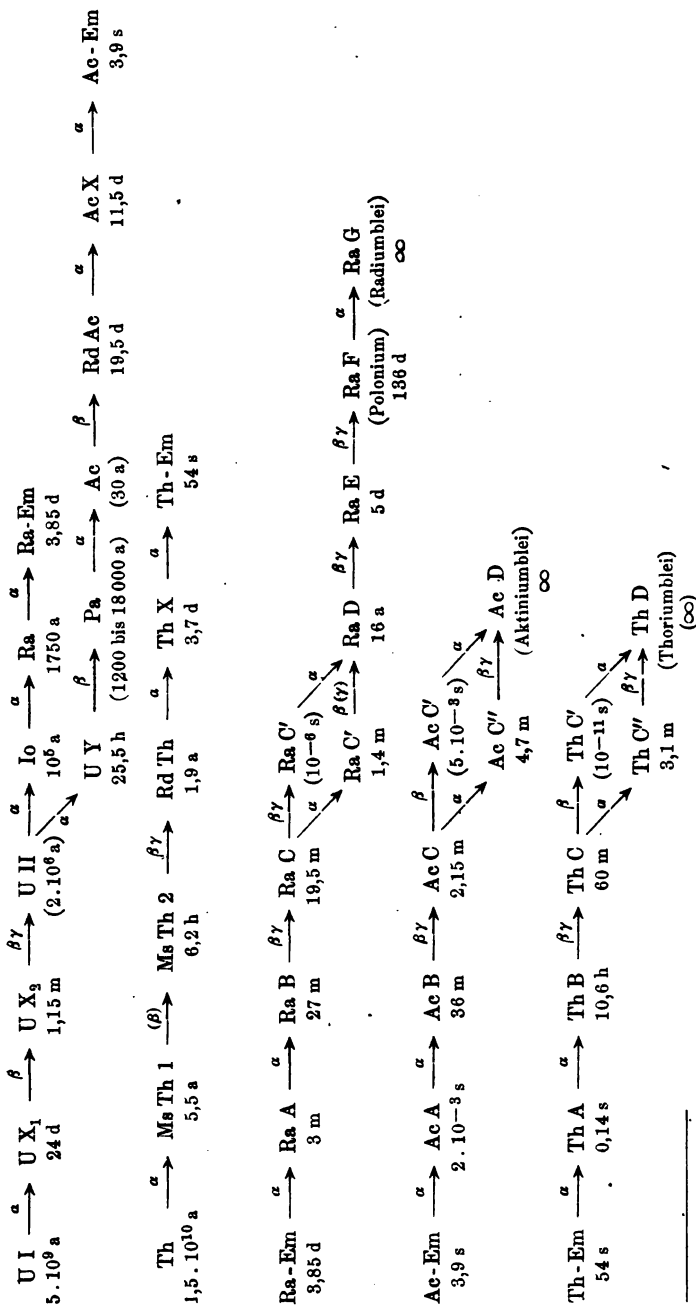
<sup>1)</sup> Vgl. außer den zu § 3 genannten ausführlichen Werken insbesondere die zusammenfassende Bearbeitung von Fajans im Jahrg. 16 der Physik. Zeitschr., 1915: Das periodische System der Elemente, die radioaktiven Umwandlungen und die Struktur der Atome; ferner das in der Sammlung Vieweg erscheinende Buch desselben Verfassers: Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen, 1919.

Man vermutete aber, daß die Aktiniumreihe von der Uranreihe abzweige. Dies hat sich durch Entdeckung des Protaktiniums von Hahn und Meitner bestätigt, der Ort der Abzweigung (Uran II in unserer Tabelle) ist nicht ganz sicher. Es bleiben also nur zwei Familien übrig: die Uranfamilie und die Thoriumfamilie (s. Tabelle 1).

Unser Stammbaum zeigt in seinen oberen Reihen die Entwicklung von den beiden Muttersubstanzen U und Th bis zu den drei Emanationen (Edelgasen). Die weitere Entwicklung, die in den nunmehr getrennten drei Familien genau parallel geht, ist in den unteren Reihen dargestellt. Sie endigt je mit einem Elemente vom Charakter des Bleis: in der Aktiniumreihe mit AcD (Aktiniumblei), in der Thoriumreihe mit ThD (Thoriumblei), wobei es noch nicht sicher ist, ob hier ein wirklich unveränderliches Endprodukt vorliegt oder nur ein äußerst langsam zerfallendes Zwischenglied, dessen weiterer Zerfall noch unbekannt ist. In der Radiumreihe ist das analoge RaD jedenfalls nicht das Endprodukt; hier schließt sich vielmehr noch die Reihe RaE, RaF = Polonium und RaG = Radiumblei an. Der Parallelismus der drei Stammbäume zwischen den Emanationen und den D-Produkten zeigt sich nicht nur in der Zahl der Zerfallsprodukte und ihrer Stellung im natürlichen System der Elemente (vgl. Tabelle 2 im 2. Kap., § 4), sondern auch in der Art ihres Zerfalles; an gleichen Stellen der Stammbäume wird der Zerfall bewirkt entweder durch  $\alpha$ -Umwandlung (Heliumemission) oder durch  $\beta$ -Umwandlung (Elektronenemission) oder durch gleichzeitige  $\alpha$ - und  $\beta$ -Umwandlung. Die hier benutzte Bezeichnung der Zerfallsprodukte trägt diesem Parallelismus Rechnung; sie ist von Stefan Meyer und Schweidler vorgeschlagen und weicht von der bisher üblichen, historisch entstandenen und daher weniger systematischen Bezeichnungsweise, wie sie z. B. in dem eingangs zitierten Bericht von Fajans gebraucht wird, in der Benennung der C- und D-Produkte ab.

Die Art der Umwandlung ist in unserer Tabelle durch die Buchstaben  $\alpha$  und  $\beta$  über dem Umwandlungspfeil gekennzeichnet, ebenso das Auftreten von  $\gamma$ -Strahlen. Das letztere ist, wie wir am Schlusse des vorigen Paragraphen sagten, an das gleichzeitige Auftreten von  $\beta$ -Strahlen gebunden. Nur an wenigen Stellen, z. B. bei UX<sub>1</sub> und UY, haben wir  $\beta$ -Umwandlungen ohne begleitende  $\gamma$ -Strahlung, soweit bisher festgestellt. Es sind dies immer verhältnismäßig langsame, leicht absorbierbare  $\beta$ -Strahlen, bei denen

Tabelle 1<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> Die Abkürzungen der Tabelle bedeuten: U = Uran, Ra = Radium, Io = Ionium, Em = Emanation, Th = Thorium, Ac = Aktinium, Ms = Meso, Rd = Radio, Pa = Protaktinium.

wir die zugehörige  $\gamma$ -Strahlung als schwach und verhältnismäßig weich vermuten können. Infolgedessen sprechen diese Ausnahmen nicht gegen die allgemeine Regel der Verknüpfung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung. Die medizinisch verwerteten  $\gamma$ -Strahlen sind diejenigen von Ra C und Ms Th 2.

Unter der Bezeichnung des Elementes ist die „Halbwertszeit“ angegeben, welche im wesentlichen übereinstimmt mit der „mittleren Lebensdauer“ des Elementes. Wie man dieselbe bestimmt, werden wir später erläutern. Die Abkürzungen a, d, h, m, s bedeuten: Jahr, Tag, Stunde, Minute, Sekunde. Wir haben also langlebige Elemente von Jahrmillionen Lebensdauer (U I von der Halbwertszeit  $5 \cdot 10^9$  Jahren, Th noch doppelt so langlebig) und kurzlebige Elemente von Sekunden und Bruchteilen einer Sekunde, die kurzlebigsten finden sich unter den mit C' bezeichneten Elementen:

$$\text{Ra C}' 10^{-6} \text{ s}, \quad \text{Ac C}' 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}, \quad \text{Th C}' 10^{-11} \text{ s};$$

diese Zahlen sind indessen, wie überhaupt die eingeklammerten Halbwertszeiten nicht durch Beobachtung, sondern durch Rechnung gefunden. Auch in bezug auf die Halbwertszeiten besteht ein gewisser Parallelismus der drei Familien innerhalb des oben genannten Bereiches (von der Emanation bis zur Bleigruppe).

Besonders interessant ist die Verzweigung zwischen Ra C und Ra D über Ra C' und Ra C'' und die genau entsprechenden Verzweigungen des Th- und Ac-Stammbaumes. Daß sich Ra C bei verschiedener Art des Zerfalles ( $\beta$ - oder  $\alpha$ -Umwandlung) in verschiedene Produkte (Ra C' und Ra C'') umwandelt, ist verständlich. Daß diese Produkte bei der entsprechend umgekehrten Art des Zerfalles ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Umwandlung) in das gleiche Element (Ra D) übergehen, wird durch die Verschiebungssätze im 3. Kap., § 4 wahrscheinlich gemacht werden, ist aber nicht empirisch gesichert. Neben diesen Verzweigungen haben wir in unserer Tabelle noch die (vorläufig hypothetische) Verzweigung bei U II, die in einer doppelten  $\alpha$ -Strahlung bestehen soll.

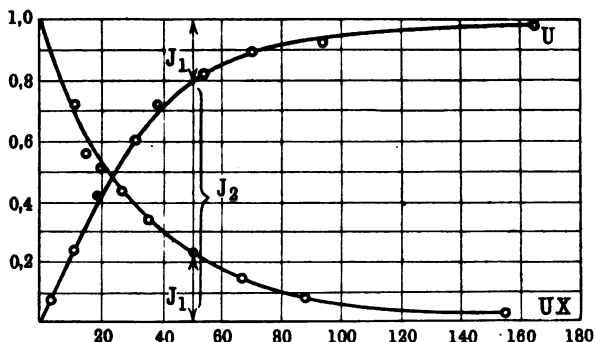
Man sieht: vermöge dieser Verzweigungen gibt es in unseren Stammbäumen nicht nur Kinder und Enkel, sondern auch Brüder und Vettern ersten und höheren Grades.

Wir kommen nun zu einem kurzen Bericht über die Gesetze des radioaktiven Zerfalls. Diese Gesetze sind von außerordentlich einfacher und ursprünglicher Art. Sie sind vollständig unabhängig

von Temperatur und Druck und unterscheiden sich dadurch grundsätzlich von den Gesetzen, die die gewöhnlichen chemischen Umwandlungen beherrschen. Sie sind auch unabhängig davon, ob der wirksame Stoff als Element oder als Salz, ob rein oder mit anderen Stoffen gemengt, vorliegt. Alles weist darauf hin, daß es sich nicht um eine Wirkung von Atom zu Atom, sondern um einen inneratomistischen Prozeß handelt.

Wir betrachten in Fig. 12 einen besonders einfachen Fall. Es handelt sich um den Zerfall von U in UX, genauer gesagt, von UI in UX<sub>1</sub>, also um denjenigen Prozeß, der am Anfange

Fig. 12



unseres Stammbaumes steht. Als Indikator diene die  $\beta$ -Strahlaktivität. Man denke sich also für das Folgende die  $\alpha$ -Strahlen durch Absorption unterdrückt<sup>1)</sup>; nur die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen gelangen ins Elektroskop, ionisieren die Luft und erzeugen eine in die Blättchen des Elektroskops fließende Ladung, welche als Maß dient für die Anzahl der durch  $\beta$ -Umwandlung zerfallenden Atome. Die  $\gamma$ -Strahlen sind im Vergleich mit den  $\beta$ -Strahlen als Ionenbildner so gut wie unwirksam. Dementsprechend verstehen wir hier unter Aktivität lediglich  $\beta$ -Aktivität; „inaktiv“ bedeutet „keine  $\beta$ -Strahlen produzierend“. Das ursprünglich zur Verfügung stehende Präparat ist nicht reines Uran, sondern enthält bereits einen gewissen (minimalen) Prozentgehalt an UX. Man kann letzteren durch wiederholte Niederschläge mit Bariumsulfat von dem Uran trennen. Das so isolierte UX nimmt die ganze Aktivität des Präparates mit sich, das

<sup>1)</sup>  $\frac{5}{100}$  mm Al genügen, um die schnellsten  $\alpha$ -Strahlen fast vollständig zu absorbieren.

U selbst bleibt als zunächst inaktiv zurück. In der Figur ist daher die Anfangsaktivität des U gleich Null, diejenige des UX gleich 1 gesetzt. Von diesem Anfangszustande aus nimmt die Aktivität des UX regelmäßig ab bis zur Null, diejenige des U aber erholt sich gleichzeitig und steigt von 0 bis 1. Vergleicht man die beiden Kurven miteinander, so sieht man, daß ihre Ordinaten sich an jeder Stelle zu 1 ergänzen. Ist  $J_1(t)$  die Aktivität von UX zur Zeit  $t$ ,  $J_2(t)$  diejenige von U, so gilt

$$(1) \quad J_2(t) = 1 - J_1(t).$$

Trotzdem also die beiden Produkte voneinander getrennt sind (chemisch und z. B. auch räumlich durch weiten Abstand), wirken sie doch fernerhin im vollkommensten Einvernehmen: was das eine an Aktivität verliert, gewinnt das andere; die Aktivitätssumme beider ist konstant, wie sie es ohne unsere chemische Trennung sein würde.

Die Erklärung ist nach der Zerfallstheorie von Rutherford und Soddy folgende: Durch die Konstitution des Atoms und lediglich durch diese ist eine gewisse Wahrscheinlichkeit gegeben, dafür, daß ein beliebig herausgegriffenes Atom in einer beliebig herausgegriffenen Zeiteinheit zerfällt. Diese Wahrscheinlichkeit heißt die Zerfallskonstante des Atoms. Daraus folgt als eigentlicher Grundsatz der Zerfallstheorie: Die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Atome ist gleich der Zerfallskonstanten mal der Anzahl der jeweils vorhandenen Atome (nämlich gleich der Wahrscheinlichkeit des Zerfalles für ein Atom mal der Anzahl der Atome). Weiter ist aber die Aktivität des Präparates bis auf eine Apparatkonstante gleich der Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Atome (in unserem Falle der durch  $\beta$ -Umwandlung zerfallenden Atome). In Verbindung mit dem vorstehenden Grundsatz ergibt sich:

$$(2) \quad J(t) = C \lambda n.$$

$J$  = Aktivität zur Zeit  $t$ ,  $C$  = Apparatkonstante,  $\lambda$  = Zerfallskonstante,  $n$  = Anzahl der radioaktiven Atome zur Zeit  $t$ .

Wir wenden nun diesen Grundsatz an auf die beiden Kurven der Fig. 12.

1. Im Falle des von seiner Muttersubstanz isolierten UX ändert sich die Atomzahl  $n$  nur durch den Zerfall der vorhandenen Atome. Daher ist  $-dn$  die Zahl der zerfallenden Atome in der



Zeit  $dt$ . Hieraus und aus dem Grundsatz der Zerfallstheorie folgt die Differentialgleichung für den Zerfall von UX:

$$(3) \quad -dn = \lambda n dt.$$

Daraus ergibt sich, wenn  $n_0$  die anfängliche Atomzahl von UX und  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet

$$(4) \quad n = n_0 e^{-\lambda t}$$

und nach (2)

$$(5) \quad J(t) = C \lambda n_0 e^{-\lambda t}.$$

In unserer Figur haben wir den Maßstab so gewählt, daß  $J(0) = 1$  war; wir haben also zu setzen:

$$(6) \quad C \lambda n_0 = 1$$

und bekommen

$$(7) \quad J_1(t) = e^{-\lambda t}.$$

Mit diesem Exponentialgesetz stimmt die Beobachtungskurve in Fig. 12 vollkommen überein. Aus ihrem Abfall können wir die Zerfallskonstante  $\lambda$  bestimmen.

2. Im Falle des vom UX befreiten U sei  $N$  die Anzahl der Uranatome zur Zeit  $t$ ,  $N_0$  die anfängliche Zahl,  $A$  die Zerfallskonstante des Urans. Der Zerfall geht nach dem Gesetz (3) vor sich, welches sich nunmehr schreibt:

$$(8) \quad -dN = AN dt, \quad N = N_0 e^{-At}.$$

Nun ist aber die Zerfallskonstante  $A$  des Urans äußerst klein gegen die Zerfallskonstante  $\lambda$  des UX

$$(9) \quad A \ll \lambda.$$

In einer Beobachtungszeit, die nicht nach Jahrtausenden zählt, ist dementsprechend merklich

$$(10) \quad At = 0, \quad e^{-At} = 1,$$

also nach Gl. (8)

$$(11) \quad N = N_0, \quad -\frac{dN}{dt} = AN_0.$$

Die Aktivitätsmessung merkt von dieser Umwandlung nichts, da sie eine  $\alpha$ -Umwandlung ist. Vielmehr kommt es hierfür nur auf die  $\beta$ -Umwandlung des UX an. Nun entsteht aus jedem U-Atom ein UX-Atom. Würde letzteres nicht zerfallen, so hätten wir einfach  $dn = -dN$  und wegen (11)

$$(12) \quad \frac{dn}{dt} = AN_0, \quad n = AN_0 t.$$

Die Anzahl  $n$  der UX-Atome und daher auch ihre Aktivität  $J_2(t)$  würde also gleichmäßig mit der Zeit ansteigen und in Fig. 1 durch eine Gerade dargestellt sein, die Anfangstangente der dort gezeichneten Kurve  $J_2(t)$ . Der Anstieg geht aber nicht unbegrenzt fort, weil die UX-Atome ihrerseits zerfallen; vielmehr bildet sich ein Gleichgewichtszustand heraus, bei dem ebenso viele UX-Atome zerfallen wie entstehen. Ist  $n_0$  diese Gleichgewichtszahl, so ist die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden UX-Atome nach (3) gleich  $\lambda n_0$ , die der entstehenden ist gleich der Zahl der zerfallenden U-Atome, also nach (11) gleich  $\lambda N_0$ . Man hat also im radioaktiven Gleichgewicht:

$$(13) \quad \lambda n_0 = \lambda N_0.$$

Im Gleichgewichtszustande verhalten sich die Atomzahlen von Mutter- und Tochtersubstanz umgekehrt wie die zugehörigen Zerfallskonstanten.

Dieser Gleichgewichtszustand lag bei der ursprünglichen Trennung von U und UX vor. Die soeben berechnete Gleichgewichtszahl  $n_0$  stimmt also überein mit der anfänglichen Atomzahl  $n_0$  des UX in Gl. (4). Im Gleichgewichtszustande wird daher die Aktivität des UX nach (2) und (6)

$$J_2 = C \lambda n_0 = 1.$$

Unsere ursprünglich ansteigende Gerade  $J_2(t)$  biegt also allmählich in eine horizontale Gerade um, die im Abstände 1 von der Zeitachse verläuft.

Wollen wir auch das Gesetz dieses Umbiegens verfolgen, so müssen wir Gl. (12) vervollständigen in

$$\frac{dn}{dt} = \lambda N_0 - \lambda n,$$

indem wir außer dem Entstehen von UX-Atomen ihren Zerfall berücksichtigen. Diese Gleichung schreibt sich wegen (13)

$$\frac{dn}{dt} + \lambda n = \lambda n_0$$

und integriert sich nach einfachsten mathematischen Regeln mit Rücksicht auf die Anfangsbedingung  $n = 0$  für  $t = 0$  folgendermaßen:

$$n = n_0 (1 - e^{-\lambda t}).$$

Durch Multiplikation mit  $C\lambda$  gehen wir zur Aktivität  $J_2(t) = C\lambda n$  über. Für diese ergibt sich mit Rücksicht auf (6)

$$(14) \quad J_2(t) = 1 - e^{-\lambda t}.$$

$J_2(t)$  steigt nach demselben Exponentialgesetz an, wie  $J_1(t)$  abfällt.  $J_2(t)$  und  $J_1(t)$  ergänzen sich zu 1.

Damit ist Fig. 12 völlig erklärt. Aus derselben Figur entnehmen wir zugleich die Halbwertszeit von UX. Betrachten wir nämlich den Schnittpunkt von  $J_1(t)$  und  $J_2(t)$ . Für diesen gilt

$$(15) \quad e^{-\lambda t} = 1 - e^{-\lambda t} \quad \text{oder} \quad e^{-\lambda t} = \frac{1}{2}.$$

Abszisse des Schnittpunktes ist also diejenige Zeit, nach der die Exponentialfunktion auf die Hälfte ihres Anfangswertes für  $t = 0$  herabgesunken ist. In unserem Falle ist, wie die Figur erkennen läßt, diese „Halbwertszeit“  $t_H$  gleich 24,6 Tagen.

Zugleich mit der Halbwertszeit ist auch die Zerfallskonstante gegeben. Aus Gl. (15) folgt nämlich

$$(16) \quad \lambda t_H = \log_{\text{nat}} 2 = 0,693.$$

Die Zerfallskonstanten verhalten sich umgekehrt wie die Halbwertszeiten. Die Halbwertszeiten sind in Tabelle 1 angegeben.

Mit dem Begriff der Halbwertszeit ist nahe verwandt der Begriff der mittleren Lebensdauer. Bezeichnen wir diese mit  $t_L$ , so gilt dafür statt (16)

$$(17) \quad \lambda t_L = 1.$$

Gerade so wie in der sozialen Statistik wird man nämlich die mittlere Lebensdauer definieren, indem man jedes Lebensalter multipliziert mit der verhältnismäßigen Anzahl derjenigen Individuen, welche gerade dieses Lebensalter erreichen aber nicht überschreiten, und indem man die Summe nimmt über alle solche Produkte aus Lebensalter und verhältnismäßiger Anzahl. Dies führt in unseren Bezeichnungen zu folgender Definition von  $t_L$ :

$$(18) \quad t_L = \int_0^{\infty} t \left( \frac{-dn}{n_0} \right) = \int_0^{\infty} t e^{-\lambda t} \lambda dt$$

In der Tat ist im Anschluß an Gl. (3) und (4)  $-dn$  die Anzahl der zur Zeit  $t$  im Zeitintervall  $dt$  zerfallenden Atome,  $n_0$  die Gesamtzahl aller anfänglich vorhandenen Atome, also bedeutet

$$\frac{-dn}{n_0} = \lambda e^{-\lambda t} dt$$

die hier in Frage kommende verhältnismäßige Anzahl oder die Wahrscheinlichkeit des Zerfalles zwischen der Zeit  $t$  und  $t + dt$ .

Multipliziert man nun (18) beiderseits mit  $\lambda$  und führt  $\lambda t = x$  als neue Integrationsvariable ein, so entsteht

$$\lambda t_L = \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = 1$$

in Übereinstimmung mit Gl. (17).

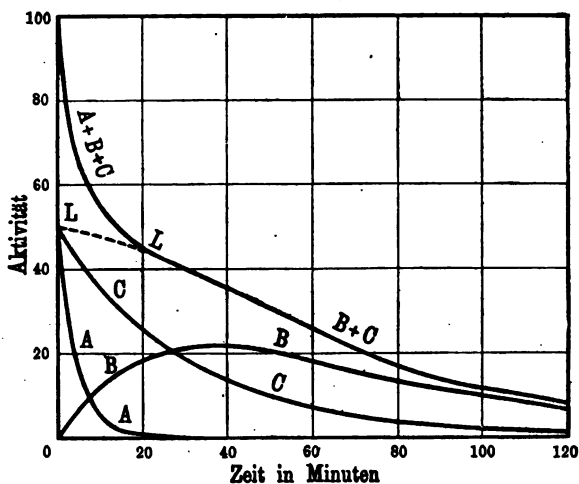
Der Vergleich von (16) und (17) zeigt, daß man aus den Zahlen der Tabelle 1 die mittleren Lebensdauern der radioaktiven Elemente erhält durch Division mit 0,693.

So einfach, wie in unserem bisherigen Beispiel liegen die Verhältnisse aber im allgemeinen nicht. Die bisherige Einfachheit rührte zunächst daher, daß die Lebensdauer von UI sehr groß ist gegen die Lebensdauer von UX<sub>1</sub>. Von der dadurch gegebenen Vereinfachung ( $\lambda \ll \lambda$ ) wurde beim Übergang von Gl. (8) zu Gl. (11) Gebrauch gemacht. Sodann aber kommt weiter in Betracht, daß (vgl. Tabelle 1) die Lebensdauer von UX<sub>2</sub> ( $t_H = 1,15$  m) sehr klein ist gegen die Lebensdauer von UX<sub>1</sub>, und daß die Lebensdauer von UII wieder außerordentlich groß ist ( $t_H = 2 \cdot 10^6 a$ ). Dies hat zur Folge, daß auf den Zerfall jedes UX<sub>1</sub>-Atoms fast unmittelbar, das heißt in einem wahrscheinlichen Abstände von etwa einer Minute, auch der Zerfall des entstandenen UX<sub>2</sub>-Atoms und der Übergang in das UII-Atom erfolgt. Jener Zerfall geht mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung vor sich und erhöht daher die ionisierende Wirkung des Zerfalles von UX<sub>1</sub>; er bildet sogar wegen der größeren Härte der  $\beta$ -Strahlen von UX<sub>2</sub> den Hauptteil der zur Beobachtung gelangenden Gesamtionisation. Eine Verzögerung des Absterbens der Aktivität oder eine Veränderung des Exponentialkurvengesetzes wird aber durch das Hinzukommen des UX<sub>2</sub>-Zerfalles nicht in merklichem Betrage bewirkt. Deshalb konnten wir bei der Erklärung von Fig. 12 kurzweg von dem einheitlichen Produkt „UX“ sprechen, als Zusammenfassung der beiden Elemente UX<sub>1</sub> und UX<sub>2</sub>, wie man es früher tat, als diese beiden Elemente noch nicht getrennt waren. Ebensowenig bewirkt die nach dem Zerfall von UX<sub>1</sub> und UX<sub>2</sub> übrig bleibende Aktivität von UII eine Änderung des Aktivitätsverlaufes, da sie als  $\alpha$ -Aktivität nicht zur Messung gelangt.

Ein volles Bild von der Leistungsfähigkeit der Zerfallstheorie erhalten wir aber erst, wenn wir einen Aktivitätsverlauf betrachten, an dem mehrere Produkte von annähernd gleicher Lebensdauer

beteiligt sind. Das klassische Beispiel liefert hierfür der Niederschlag, den Radium-Emanation erzeugt. Er besteht aus einem Gemisch von RaA, RaB und RaC, welches sich in das langlebige RaD transformiert. Die kurzlebigen Produkte RaC' und RaC'' werden hier unter der Bezeichnung RaC mit einbegriffen. Die  $\alpha$ -Aktivitätskurve dieses Gemisches zeigt Fig. 13. Da RaB nur

Fig. 13.



$\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen emittiert (vgl. Tabelle 1), kommt es für die Messung der  $\alpha$ -Aktivität nicht direkt in Frage, sondern nur so weit, als es sich in RaC umwandelt. Zu Beginn der Messung sind die Produkte A, B und C im Gleichgewicht. Nach (13) gilt dann

$$\lambda_A \cdot N_A = \lambda_B \cdot N_B = \lambda_C \cdot N_C,$$

wenn  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  die Mengen dieser Produkte (eigentlich die Anzahlen ihrer Atome) bedeuten. Diese Mengen sind verschieden. Die Aktivitäten von RaA und RaC, die selbst kurz mit A und C bezeichnet werden mögen, sind aber im radioaktiven Gleichgewicht nach Gl. (2) gleich, wenn die hier vorkommende Apparatkonstante für RaA und RaC gleichgesetzt werden kann; für RaB, das keine  $\alpha$ -Aktivität besitzt, ist diese Konstante gleich Null. Deshalb beginnen in Fig. 13 die Kurven A und C mit derselben Ordinate, B mit der Ordinate 0. Die Kurve B, welche den allmählich sich einstellenden indirekten Beitrag von RaB zur  $\alpha$ -Aktivität darstellt, steigt nun an, ähnlich wie die Kurve für  $J_2$  in Fig. 12, in dem Maße wie RaB RaC ent-

wickelt, aber nicht bis zu einem konstanten Werte, wie früher  $J_2(t)$ , sondern bis zu einem Maximum (wegen der begrenzten Lebensdauer von RaB), um von da aus allmählich wieder auf 0 abzufallen. Die Summe der Ordinaten von  $B$  und  $C$  ist als Kurve  $L = B + C$  eingetragen und zeigt die Aktivität des im ganzen vorhandenen RaC (nämlich der ursprünglich vorhandenen und abklingenden Menge von RaC und des aus RaB entwickelten RaC). Zur Messung gelangt die Kurve  $L + A = A + B + C$  der Gesamtaktivität. Ihr schneller Abstieg zu Anfang zeigt das Vorhandensein der verhältnismäßig kurzlebigen Komponente  $A$  an (Halbwertszeit 3 m); ihr langsamer Abstieg in der Folge weist auf Komponenten von längerer Lebensdauer hin (Halbwertszeit von RaB 27 m, von RaC 19,5 m). Die Zerfallstheorie liefert als theoretische Darstellung dieser Kurve  $A + B + C$  eine Summe von drei Exponentialfunktionen mit den Exponenten  $-\lambda_A t$ ,  $-\lambda_B t$ ,  $-\lambda_C t$  und mit Koeffizienten, die nur von  $\lambda_A$ ,  $\lambda_B$ ,  $\lambda_C$  abhängen. Aufgabe der rechnerischen Analyse ist es, diese drei Unbekannten  $\lambda_A$ ,  $\lambda_B$ ,  $\lambda_C$  zu ermitteln. Darin, daß diese Analyse möglich ist, d. h. daß sich die Beobachtungen restlos durch die Überlagerung von drei Exponentialkurven mit passend gewählten Exponenten und zugehörigen Koeffizienten darstellen lassen, liegt der Nachweis, daß nur drei Komponenten von vergleichbarer Lebensdauer zu der gemessenen Aktivität beigetragen haben. Übrigens ist im vorliegenden Falle auch eine direkte Trennung der Produkte  $A$ ,  $B$ ,  $C$  durch physikalische und chemische Methoden möglich.

Mit diesen wenigen Proben aus dem radioaktiven Beobachtungsmaterial schließen wir unseren Bericht über die radioaktiven Umwandlungsreihen; sie mögen dem Leser ein Bild gegeben haben einerseits von der Einfachheit und Leistungsfähigkeit der Zerfallstheorie, andererseits von den Wegen, die zu den in Tab. 1 niedergelegten genetischen Zusammenhängen geführt haben. Es erübrigt nur noch, zwei Punkte von allgemeinerer Bedeutung zu berühren.

Es handle sich zunächst um die Frage: Ist die Radioaktivität eine Besonderheit der Schwermetalle Ur und Th oder ist sie eine allgemeine Eigenschaft der Materie? Als einzige gesicherte Tatsache ist anzuführen, daß Kalium und Rubidium eine schwache  $\beta$ -Aktivität zeigen. Wenn also auch das hohe Atomgewicht den radioaktiven Zerfall zweifellos begünstigt, so ist es doch nicht allein dafür maßgebend. Die Annahme, daß auch zwischen anderen Elementen genetische Zusammenhänge bestehen und durch radio-

aktive Umwandlungen nachgewiesen werden können, wird durch das Beispiel von K und Rb jedenfalls gestützt. Sie wird überdies nahegelegt durch die Gesetzmäßigkeiten zwischen den Atomgewichten des periodischen Systems, zu denen wir uns im nächsten Kapitel wenden.

Es handle sich ferner um die Frage: Wo stammt die Energie der radioaktiven Äußerungen her? Wir sahen zu Beginn von § 3, daß die Energie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen um ein Vielfaches größer ist als man sie bei Kanal- und Kathodenstrahlen mit allen Mitteln der Technik erzeugen kann. Wenn die Strahlen im Präparate stecken bleiben, erzeugen und unterhalten sie eine Temperaturerhöhung des Präparates um mehrere Grad gegenüber der umgebenden Luft. Die Wärmeenergie, die 1 g Radium abgibt, beträgt etwa 100 kleine Kalorien pro Stunde. Bekanntlich ist es ein altes Problem, wie die Sonne ihre durch Ausstrahlung verloren gehende Energie dauernd ersetzt. Auch hier hat man an die scheinbar unerschöpflichen Energiequellen radioaktiven Ursprungs gedacht. Wo kommt all' diese Energie her? Die Antwort lautet: Aus dem Innern der Atome, genauer gesagt, aus dem Innersten der Atome, aus dem „Atomkern“. Damit deuten wir die Rolle an, die der Radioaktivität für unsere Atomtheorie zukommt. Freilich ist auch die Atomenergie nicht unerschöpflich; indem sie in Gestalt von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen verausgabt wird, findet eine Umwandlung, ein Zerfall des Atoms statt. Das umgewandelte Atom hat weniger Energieinhalt wie das ursprüngliche. Aber die Energiequellen, die sich so der Außenwelt erschließen, sind von ganz anderer Größenordnung, wie die Energien der sonstigen physikalischen und chemischen Prozesse. Sie legen Zeugnis davon ab, welche gewaltigen Kräfte im Innern der Atome (der Atomkerne) tätig sind. Diese Welt des Atominnern ist von der Außenwelt im allgemeinen abgeschlossen; sie wird nicht beeinflusst durch die Temperatur- und Druckbedingungen, die im Äußeren herrschen; sie wird regiert durch das Gesetz der Wahrscheinlichkeit, des spontanen, durch nichts zu beeinflussenden Zerfalles. Nur ausnahmsweise öffnet sich eine Tür, die aus der Innenwelt des Atoms in die Außenwelt führt; die hierbei austretenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen sind Sendboten aus einer uns sonst verschlossenen Welt.

---

## 2. Kapitel.

# Das natürliche System der Elemente.

### § 1.

#### **Kleine und große Perioden, Atomgewichte und Ordnungszahlen.**

Gegenüber der Mannigfaltigkeit der Elemente, welche von der alchimistischen Forschung des Mittelalters und der chemischen Forschung des 18. und 19. Jahrhunderts zutage gefördert wurde, hat der menschliche Geist den Gesichtspunkt der Einheit und Ordnung nie ganz aus dem Auge verloren. Die alte naturphilosophische Forderung nach einem gemeinsamen Urstoff aller Materie trat von Zeit zu Zeit, insbesondere in Form der Proutschen Hypothese (1815), immer wieder auf, weil man nur bei Erfüllung dieser Forderung hoffen konnte, zu einem vollen Verständnis der chemischen Wirkungen zu gelangen.

In bestimmteren Umrissen erschien dieses Ziel seit der Entdeckung des natürlichen oder periodischen Systems der Elemente. In diesem System schreibt man (Lothar Meyer und Mendelejeff um 1870) bekanntlich die Elemente nach der Reihe der steigenden Atomgewichte hin und bricht an geeigneten Stellen ab. Chemisch verwandte Elemente kommen dabei in eine Vertikalreihe zu stehen, z. B. die Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs in der ersten, die Halogene F, Cl, Br, J in der VII. Spalte; als VIII. Spalte schließen sich ihnen seit 1895 (Rayleigh und Ramsay) die Edelgase He, Ne, A, Kr, X, Em an (vgl. Tabelle 2).

Gleichbedeutend mit der Spaltennummer ist allgemein gesprochen die Höhe der Wertigkeit (Valenz) oder genauer der Sauerstoffvalenz. Sie steigt mit jedem Schritte von links nach rechts im periodischen System je um eine Einheit. Dagegen nimmt eine andere Art von Wertigkeit, die Wasserstoffvalenz im periodischen System von rechts nach links zu, besonders aus-



Tabelle 2.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H 1,008							2 He 4,00
2	3 Li 6,94	4 Be 9,1	5 B 11,0	6 C 12,00	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,0	10 Ne 20,2
3	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 27,1	14 Si 28,3	15 P 31,04	16 S 32,06	17 Cl 35,46	18 A 39,89 ←
→ 4	19 K 39,10	20 Ca 40,07	21 Sc 44,1	22 Ti 48,1	23 V 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 27 Co 55,84 58,97 ↔ 58,68
	29 Cu 63,57	30 Zn 65,37	31 Ga 69,9	32 Ge 72,5	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92	36 Kr 83,92
5	37 Rb 85,45	38 Sr 87,88	39 Y 88,7	40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43* →	44 Rn 45 Rh 101,7 102,9 106,7
	47 Ag 107,88	48 Cd 112,40	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 120,2	52 Te 127,5	53 J → 126,92	54 X 130,2
6	55 Cs 132,81	56 Ba 137,37	Seltene Erden		73 Ta 181,5	74 W 184,0	75* →	76 Os 77 Ir 190,9 198,1 195,2
	79 Au 197,2	80 Hg 200,6	81 Tl 204,0	82 Pb 207,20	83 Bi 208,0	84 Po (210,0)	85*	86 Em (222,0)
7	87*	88 Ra 226,0	89 Ac (227)	90 Th 232,15	Pa (230)	92 U 238,2		

Seltene Erden:	57 La 139,0	58 Ce 140,26	59 Pr 140,6	60 Nd 144,3	61* →	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3
	65 Tb 159,2	66 Dy 162,5	67 Ho 163,5	68 Er 167,7	69 Tm I 168,5	70 Yb 173,5	71 Lu 175,0	72 Tu II (178)

Die Zahlen vor den Symbolen der Elemente bedeuten die „Ordnungszahlen“, die Zahlen darunter die Atomgewichte.

geprägt zwischen der VII. und IV. Spalte. Mit zunehmender Sauerstoffvalenz nimmt gleichzeitig der elektropositive Charakter (Basizität) ab und geht in den elektronegativen Charakter (Azidität) über.

In dieser Schreibweise erscheint das System der Elemente wenigstens äußerlich aufgebaut aus Achterperioden. Vor der Entdeckung der Edelgase waren es richtige „Oktaven“ im musikalischen Sinne, d. h. Siebenerperioden (Newlands 1864). Der Aufbau aus Achterperioden ist aber nur scheinbar; das periodische System ist nicht von so einfacher Periodizität. Am Anfange steht nämlich eine Periode von nur zwei Elementen (H, He). Dann folgen zwei Achterperioden, die beiden „kleinen Perioden“ von 8 genau sich entsprechenden Elementen. An sie schließen sich die beiden „großen Perioden“ von 18 Elementen an, welche nur etwas künstlich in das Schema der Achterreihen hineingezwängt werden können. In der Tat folgen hier die Alkalien, Halogene, Edelgase und überhaupt die Elemente von genau entsprechendem chemischen Verhalten erst nach 18 Schritten aufeinander, in unserem Schema also getrennt durch eine Zwischenreihe. Durch Ausrücken nach rechts und links ist dafür gesorgt, daß nur die wirklich sich entsprechenden Elemente genau untereinander zu stehen kommen. Daß H genau genommen weder in die Reihe der Alkalien noch der Edelmetalle Cu, Ag, Au gehört, ist dadurch angedeutet, daß H in die Mitte gestellt ist. C und Si stehen ebenfalls in der Mitte zwischen den beiden Untergruppen der IV. Reihe. Indessen haben auch die in einer Spalte unmittelbar aufeinanderfolgenden und in unserer Tabelle nicht genau untereinander gedruckten Elemente eine gewisse Verwandtschaft: Cu und Ag sind einwertig, ebenso wie die Alkalien, Zn und Cd zweiwertig, ebenso wie die Erden usw. Diese „Nebenverwandtschaft“ schwächt sich ab am Ende unserer Horizontalreihen, namentlich in der VIII. Spalte, in der wir mit den Edelgasen die „Triaden“ Fe, Co, Ni und Ru Rh, Pd vereinigen, Gruppen von Elementen, die unter sich nahe verwandt, aber den Edelgasen so unähnlich wie möglich sind. Nur durch die Vereinigung dieser Triaden in einer Spalte läßt sich die Zahl 18 der großen Perioden an die doppelte Periodenzahl 2 · 8 der kleinen Perioden anpassen.

Auf die großen Perioden folgt sodann eine ganz große Periode von 32 Elementen, welche wieder in ordnungsmäßiger Weise mit einem Alkali (Cs) beginnt und mit einem Edelgas (Em) schließt;

auch sie ist außerdem in der VIII. Spalte mit einer Triade Os, Jr, Pt vertreten. Die ganze Reihe der seltenen Erden aber (von La bis Tu<sub>II</sub> reichend), 16 an der Zahl, widerstrebt jeder Periodizität und läßt sich in den Spalten I bis VIII in keiner Weise unterbringen. Da es sich bei ihnen, ähnlich wie bei den Triaden, um chemisch nahe verwandte Elemente handelt, kann man sie zu einer „Hexadekade“ (Sechzehnergruppe) zusammenfassen, für welche in unserem System zwei Plätze in der III. und IV. Vertikalreihe frei sind. Wenn es drucktechnisch möglich wäre, würden wir, so wie die Triaden in der VIII. Spalte, diese Hexadekade in der III. und IV. Spalte unterbringen; statt dessen mußte sie als Nachtrag ans Ende gesetzt werden. In dieser Weise gedruckt erscheint auch die 32er Periode auf zwei Horizontalreihen verteilt, wobei genau entsprechende Elemente, durch eine Horizontalreihe getrennt, unter den zugehörigen Elementen der 18er Perioden stehen, z. B. W unter Cr und Mo, Au unter Ag usw.

Auf diese größte Periode folgt eine Reihe von nur sechs Elementen, welche mit dem schwersten Element Uran abbricht. Es ist aber durchaus zulässig, sich diese Periode weiter fortgesetzt zu denken, etwa ebenfalls bis zur Zahl 32 und anzunehmen, daß die folgenden Elemente nur aus Stabilitätsgründen nicht mehr existieren. In der Tat gewinnt man aus den Tatsachen des radioaktiven Zerfalles (vgl. 1. Kap., § 6) den Eindruck, daß noch schwerere Elemente wie Uran, wenigstens unter irdischen Verhältnissen, nicht lebensfähig sind.

Die somit allein übrig bleibenden Periodenzahlen 2, 8, 18, 32 kann man schließlich noch in die etwas kabalistische Form bringen

$$2 = 2 \cdot 1^2, \quad 8 = 2 \cdot 2^2, \quad 18 = 2 \cdot 3^2, \quad 32 = 2 \cdot 4^2.$$

Da wir später in dem Aufbau der Elemente aus Elektronen die Möglichkeit zu arithmetischen Beziehungen erkennen werden, so ist es nicht ausgeschlossen, daß auch die vorstehende Darstellung der Periodenzahlen eines Tages einen physikalischen Inhalt gewinnen möge.

Wenn wir das natürliche System der Elemente nach der Reihe der Atomgewichte anschreiben, verstoßen wir an vier Stellen gegen die natürliche Folge. Es unterliegt keinem Zweifel, daß wir das Edelgas A vor dem Alkali K schreiben müssen, obschon sein Atomgewicht größer ist; ferner muß Co vor Ni und Te vor J stehen, entgegen der Reihenfolge der Atomgewichte. Hierzu

kommt als vierte Stelle nach der jüngst erfolgten Entdeckung des Protaktiniums die Folge Th und Pa. In der Tafel sind die so geforderten Umstellungen durch einen Doppelpfeil gekennzeichnet. Die Methode der Röntgenstrahlen wird diese Schönheitsfehler des Systems ausgleichen und die natürliche Reihenfolge der Elemente herstellen. Sie wird hierdurch dartun, daß das Atomgewicht nicht das wahre ordnende Prinzip im natürlichen System liefert, daß es nur eine verwickelte und noch ungeklärte Funktion der wahren „Ordnungszahl“ darstellt.

Schon früher hat man auf Grund des periodischen Systems unbekannte Elemente vorhergesagt und sie nachträglich aufgefunden. Es sind dieses die nationalistisch gefärbten Elemente Gallium (1875, Lecoq de Boisbaudran), Scandium (1879, Nilson), Germanium (1886, Winkler), Polonium (1898, Frau Curie). Diese waren als Ekabor, Ekaaluminium, Ekasilicium von Mendelejeff vorausgesagt und in ihren Eigenschaften genau beschrieben. Heutzutage können wir die Anzahl der noch vorhandenen Lücken des Systems, ebenfalls nach der Methode der Röntgenstrahlen, genau zu 5 bestimmen. In der Tabelle sind sie durch einen Stern gekennzeichnet. Sie sind nach ihrer Stellung im System als Ekamangan, Eka-Ekamangan, Ekajod und Eka-cäsium zu bezeichnen; das fünfte unbekannte Element befindet sich in der Gruppe der seltenen Erden.

Die Atomgewichte sind mit einer die Gesetze des Zufalls weit übersteigenden Regelmäßigkeit ganzzahlig oder annähernd ganzzahlig. Ausnahmen davon sind vorhanden (z. B. Chlor 35,46 und Cu 69,57), aber selten. Besonders häufig sind die ganzen Zahlen von der Form

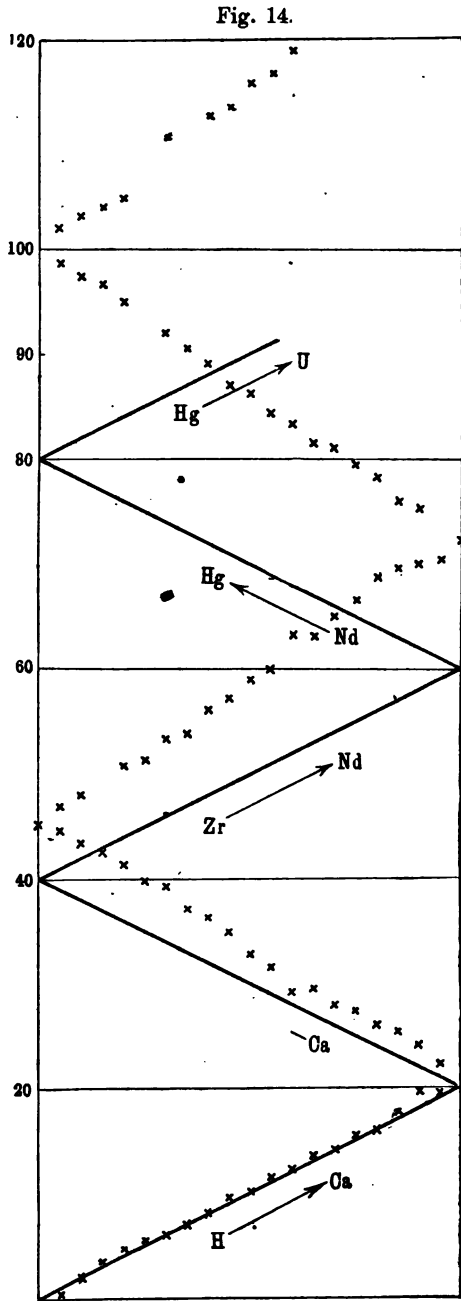
$$4n \text{ und } 4n - 1$$

vertreten, erstere in der Regel an Stellen gerader Nummer, letztere an Stellen ungerader Nummer vorkommend. Die Stellennummer, die in unserer Tabelle bei jedem Element vor seinem Symbol gedruckt ist, werden wir seine „Ordnungszahl“ nennen, aus Gründen, die im nächsten Paragraphen klargelegt werden.

Die Ganzzahligkeit der Atomgewichte würde übereinstimmen mit der Prout'schen Hypothese (Aufbau der Elemente aus Wasserstoffatomen). Es kommen aber durchaus nicht alle ganzen Zahlen vor, sondern vornehmlich die eben genannten Zahlen von der Form  $4n$  und  $4n - 1$ . In Übereinstimmung damit beträgt der durchschnittliche Zuwachs der Atomgewichte von Element zu

Element nicht eine, sondern zwei Einheiten. Oder anders ausgedrückt: Die Ordnungszahl des Elementes fällt durchschnittlich nicht mit dem Atomgewicht, sondern mit der Hälfte des Atomgewichtes zusammen. Allerdings stimmt diese Regel nur am Anfange des Systems (bis Ca); von da ab ergeben sich systematische Abweichungen in dem Sinne, daß das halbe Atomgewicht stärker ansteigt als die Ordnungszahl und sich mit wachsender Ordnungszahl von dieser immer mehr entfernt. Da diese Regel für uns im folgenden Paragraphen wichtig werden wird, wollen wir sie uns durch Fig. 14 einprägen.

Hier ist, lediglich im Interesse besserer Raumausnutzung, der Sinn wachsender Ordnungszahlen (Abszissen) abwechselnd nach rechts und links gezählt, und zwar immer nach je 20 Schritten, so daß die erste Seite des Linienzuges den Elementen von H bis Ca, die zweite denen von Ca bis Zr usw. entspricht; statt der unter 45° ansteigenden Geraden, welche die nicht nur als



Abszissen, sondern auch als Ordinaten aufgetragenen Ordnungszahlen darstellen würde, entsteht dann die gebrochene Zickzacklinie. Außerdem sind als Ordinaten die halben Atomgewichte durch Kreuze markiert. Man sieht, wie sie im Durchschnitt in demselben Maße ansteigen wie die Ordnungszahlen, daß sie aber vom untersten Zuge abgesehen über der Linie der Ordnungszahlen liegen, und zwar mit zunehmender Ordnungszahl in zunehmendem Maße.

Die Ordnungszahl ist zunächst nur Stellenzahl im System; sie wird aber im nächsten Paragraphen einen bestimmten physikalischen Sinn gewinnen. Wir können uns daher auf den Standpunkt stellen, daß es die Ordnungszahl ist, die das Atomgewicht bedingt. Unsere Figur stellt also diese, wie wir sagten, noch recht verwickelte und ungeklärte Funktion (Atomgewicht, Ordnungszahl) vor.

Was die Anordnung des periodischen Systems in unserer Tabelle betrifft, so läßt sich nicht verkennen, daß sie in vieler Hinsicht willkürlich ist. Auf die Willkür der acht Spalten, in die wir die großen Perioden nur mit einigem Zwang bringen können, wurde bereits oben hingewiesen. Eine weitere Willkür besteht darin, daß wir die achte Spalte rechts an die siebente anfügen. Wir können sie, wie es oft geschieht, als „nullte Spalte“ links vor die erste setzen. Die nullte Spalte würde dann die Elemente der „Valenz Null“, d. h. die chemisch inerten Gase enthalten (allerdings daneben auch die in gewissem Sinne chemisch hochwertigen Triaden, es sei denn, daß man darauf verzichtet, Triaden und Edelgase in eine Spalte zu vereinigen; letzteres liegt aber sehr nahe, weil die eine Reihe so schön in die Lücken der anderen Reihe eingreift und dadurch den ganzen Aufbau des periodischen Systems schließt). Man hat auch gelegentlich die Edelgase in die mittelste Spalte der Tabelle gesetzt, wodurch man den Vorteil gewinnt, daß die elektropositiven Elemente sich nach rechts, die elektronegativen nach links hin anschließen. Überhaupt könnte man, wie es bei dem zyklischen Charakter des Systems selbstverständlich ist, die Tabelle bei irgendeiner Vertikalreihe auseinanderschneiden und dafür an den ursprünglichen Rändern zusammenheften.

Um diese Willkür auszuschalten, denkt man sich oft die Tabelle nicht in der Ebene, sondern auf einen Zylinder geschrieben [Chancourtois, Lothar Meyer, Harkins<sup>1)</sup>], wobei

<sup>1)</sup> William D. Harkins und R. E. Hall, American Chemical Society 88 (1916) oder Zeitschr. f. anorgan. Chemie 97, 175 (1916).

man dann die Nebenverwandtschaften innerhalb der großen Perioden und das Herausfallen der seltenen Erden aus der Periodizität sehr hübsch darstellen kann, indem man an geeigneten Stellen von der Oberfläche in das Innere des Zylinders übergeht. Auch Darstellungen durch ebene Spiralen sind vorgeschlagen. Bemerken wir wohl: Die Willkür liegt in der Art der Darstellung, nicht in der Sache. Die Beziehungen der Elemente zueinander sind, trotz aller Mannigfaltigkeit, von großer Folgerichtigkeit. Man ahnt hinter ihnen das Walten tieferer mathematischer Gesetze, zumal heute, wo wir bereits dicht an den Pforten der Erkenntnis stehen, wo wir mit dem Atombau auch den Aufbau des natürlichen Systems zu verstehen beginnen.

Die allgemeine Lehre aber, die wir aus dem Anblick des natürlichen Systems schöpfen, ist diejenige, die wir als alte naturphilosophische Forderung an den Anfang dieses Kapitels setzten: Die Atome der verschiedenen Elemente sind wegen der zwischen ihnen bestehenden gesetzmäßigen Verknüpfungen einander nicht wesensfremd, vielmehr müssen sie gleichartig aufgebaut sein aus übereinstimmenden Einheiten. Damit strafen wir aber den Namen des Atoms, des Unteilbaren, Lügen, und getrauen uns, in das Innere des Atoms einzudringen.

## § 2.

### **Kernladung und Ordnungszahl, das Atom als Planetensystem.**

Die Absorption der Kathodenstrahlen und ihre Abhängigkeit von der Geschwindigkeit führte, wie wir sahen (1. Kap., § 3), Lenard bereits 1903 zu der Anschauung, daß die Materie eine löchrige Struktur habe, daß nur ein verschwindend kleiner Teil des von ihr eingenommenen Raumes für schnelle Kathodenstrahlen undurchdringlich sei, der ganze übrige Teil des Raumes dagegen sie frei passieren lasse (Dynamiden- oder, wie wir sagen wollten, Kerntheorie der Materie).

Zu demselben, quantitativ vertieften Schluß ist Rutherford 10 Jahre später geführt worden auf Grund der Streuung der  $\alpha$ -Strahlen beim Durchgang durch dünne Metallfolien. Ein Bündel  $\alpha$ -Strahlen erleidet dabei zunächst eine allgemeine Streuung, die ganz nach den Gesetzen des Zufalls verteilt ist. Ebenso wie die

Einschüsse eines Gewehrs auf einer Zielscheibe häufen sich die Treffpunkte der  $\alpha$ -Teilchen um eine mittlere wahrscheinlichste Stelle, die Verlängerung des einfallenden  $\alpha$ -Strahlenbündels, und nehmen von da aus nach allen Seiten an Häufigkeit ab. Auf einem Leuchtschirm, wie er in dem bekannten Spinthariskop verwandt wird, kann man das Auftreffen der  $\alpha$ -Teilchen einzeln durch die erregten Szintillationen beobachten und zählen. Es gibt aber einzelne starke Ablenkungen bis zu Winkeln von  $150^\circ$  gegen die

Fig. 15.



Einfallsrichtung, die ganz aus den Zufallsregeln herauszufallen scheinen. Ihre Zahl ist gering (z. B. 1 auf 8000 einfallende Teilchen bei Platin als zerstreuernde Folie und  $\alpha$ -Strahlen von Ra C als gestreuter Strahlung), aber viel größer, als sie nach dem Streuungsgesetz für kleine Winkel zu erwarten wäre. Von Rutherford und seinen Schülern Geiger und Marsden wurde die Verteilung dieser abnormen Ablenkungen auf die verschiedenen Winkelbereiche genau studiert für eine Reihe verschiedener Metallfolien. Entsprechende abnorme Ablenkungen sind uns bereits entgegengetreten in den Wilsonschen Aufnahmen als Knicke am Ende der  $\alpha$ -Strahlbahnen, hier hervorgerufen nicht durch Metallatome, sondern durch Luftmolekeln. Wir lassen die Darstellung eines besonders auffallenden Vorkommnisses (vergrößerter Ausschnitt aus dem früheren Bilde der Fig. 3b) hier folgen. (Fig. 15.)

Was ist dem  $\alpha$ -Teilchen bei diesem Knick zugestoßen? Rutherford schließt auf die Wirkung stärkster elektrischer Felder, die von einem kleinsten Raunteile, dem „Kern“, ausgehen. Da die Größe der abnormen Ablenkungen mit dem Atomgewicht des ablenkenden Elementes zunimmt, muß die Stärke des ablenkenden Feldes dem Atomgewicht proportional sein. Bei Au (Atomgewicht 197) würde die felderzeugende, im Kern konzentrierte Ladung etwa  $\pm 100e$  betragen müssen ( $e$  = Elementarladung), um die gefundenen Ablenkungen zu erklären. Die Ladung der Kerne könnte an sich ebenso gut negativ wie positiv sein, d. h. die Ablenkungen könnten zunächst ebenso gut als Anziehungen



wie als Abstoßungen aufgefaßt werden. Die allgemeinen Erfahrungen aber über Ion und Elektron entscheiden für das positive Vorzeichen der Kernladung. Der Kern muß nämlich nicht nur hohe Ladung, sondern auch hohe Widerstandsfähigkeit, das heißt große Masse haben, um die großen Ablenkungen der  $\alpha$ -Teilchen bewirken zu können. Nun war es die positive Ladung (vgl. S. 6), die mit der schweren Materie ihrer Natur nach verknüpft war, während die negative Ladung dem leichten und leichtbeweglichen Elektron zukam. Elektronen können, als Zentren negativer Ladung, die kleinen Ablenkungen bei der regulären Streuung hervorrufen; für die abnormen Ablenkungen muß der schwere, positiv geladene Kern aufkommen.

Somit ergibt sich das folgende zusammenfassende Bild: Das positiv geladene  $\alpha$ -Teilchen wird von dem positiv geladenen Kern abgestoßen, wenn es ausnahmsweise nahe an ihm vorbeigeht. In der Umgebung des Kerns befindet sich eine Atmosphäre von negativen Elektronen; von ihnen wird das  $\alpha$ -Teilchen angezogen. Diese Anziehungen erklären, indem sie sich nach Zufallsgesetzen überlagern, die regelmäßige Streuung von kleinem Winkel, jene Abstoßungen die seltenen Knickungen mit großer Ablenkung.

Auch über die Ausdehnung der Kerne läßt sich aus den  $\alpha$ -Strahlbeobachtungen etwas entnehmen. Die Verteilung der Ablenkungen auf die verschiedenen Winkel wird von Rutherford unter der Annahme berechnet, daß die Kernladung punktförmig sei. Insoweit als die beobachteten Ablenkungen mit den gerechneten übereinstimmen, zeigen sie also, daß die Kernaussdehnung der Bahn der Teilchen nicht im Wege gestanden hat. Aus den größten beobachteten Ablenkungen ergibt sich so eine obere Grenze für die zulässige Kernaussdehnung. Darwin<sup>1)</sup> findet hierfür bei Gold den Wert  $3 \cdot 10^{-12}$ , bei Wasserstoff  $2 \cdot 10^{-12}$ . Es ist durch diese Schätzung keineswegs ausgeschlossen, daß der Kern in Wirklichkeit noch kleiner ist; größer aber darf er nicht sein, ohne eine Unstimmigkeit mit den  $\alpha$ -Strahlbeobachtungen zu bewirken. Mit Sicherheit können wir hiernach jedenfalls behaupten: Der Kern kann (ebenso wie das Elektron, vgl. S. 9) höchstens subatomare Ausdehnung haben.

<sup>1)</sup> C. G. Darwin, Phil. Mag. 27, 506 (1914); vgl. auch E. Rutherford, Phil. Mag. 27, 494.

Im ganzen muß das Atom elektrisch neutral sein: Infolgedessen ist die Anzahl der Elektronen<sup>1)</sup> pro Atom gleich der Anzahl der im Kern konzentrierten positiven Elementarladungen  $e$ , der „Kernladungszahl“. Ist  $Z$  die Zahl der Elektronen im Atom, so ist die Kernladung  $+Ze$  und die Kernladungszahl  $Z$ . Daher unsere erste These: Kernladungszahl gleich Elektronenzahl. Der Atomismus der negativen Elektrizität hat, wie schon Helmholtz bei der Elektrolyse bemerkt hat, auch den der positiven Elektrizität zur Folge.

Mit Hinzunahme der Rutherford'schen Untersuchungen über  $\alpha$ -Strahlstreuung folgt aber sodann als zweite These: Kernladungszahl gleich Elektronenzahl im Atom gleich etwa halbem Atomgewicht.

Diese These wird gestützt durch ein Ergebnis aus der Theorie und Messung der Röntgenstrahlung: die Größe der Streustrahlung pro Atom. Wie wir [1. Kap., § 5, Gl. (13)] sahen, führt sie zu dem Schluß, daß die Anzahl mitschwingender Elektronen, welche die Streustrahlung emittieren, pro Atom etwa gleich ist der Hälfte des Atomgewichts. Während bei den optischen Wellen nur die äußeren oder lose gebundenen Elektronen (sogenannte Dispersions- oder Valenzelektronen) merklich mitschwingen — die inneren Elektronen sind im Verhältnis zu den optischen Anregungen zu steif gebunden, vgl. Zusatz 2 am Schlusse des Buches —, werden von den viel schnelleren Röntgenstrahlen auch die innersten Elektronen mitgenommen. Das genannte Resultat bezüglich der Streustrahlung wurde daher schon früher von uns dahin gedeutet: Die Gesamtzahl der Elektronen im Atom stimmt annähernd überein mit dem halben Atomgewicht.

Wir ziehen ein weiteres Ergebnis heran, durch welches diese selbe Zahl  $Z$  noch von einer vierten Seite beleuchtet wird. In Fig. 14 des vorigen Paragraphen sahen wir, daß die Ordnungszahl der Elemente, das heißt ihre Stellenzahl im natürlichen System,

---

<sup>1)</sup> Genauer gesagt: Die Anzahl der im Atom außerhalb des Kernes vorhandenen Elektronen. Die radioaktiven Tatsachen werden uns nämlich später zwingen, auch im Innern des Kernes Elektronen anzunehmen. Bei der Bestimmung der Kernladung gehen diese von der vorhandenen positiven Ladung ab. „Kernladung“ bedeutet alsdann nicht die positive Ladung des Kernes schlechtweg, sondern die algebraische Summe von positiver Ladung der Kernmaterie und negativer Ladung der im Kern enthaltenen Elektronen. Näheres hierzu vgl. § 4 dieses Kapitels.

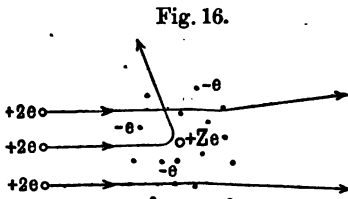
besonders am Anfange desselben annähernd übereinstimmt mit dem halben Atomgewicht. Also gilt auch die erweiterte Schlußthese: Kernladungszahl gleich Elektronenzahl gleich Ordnungszahl gleich etwa halbem Atomgewicht.

Offenbar können die bisher verwerteten Erfahrungen dieses Gesetz nur sehr ungenau begründen. Wir werden im nächsten Kapitel aus den Tatsachen der Röntgenspektren viel sicherere Unterlagen dafür gewinnen. Indem wir letztere vorwegnehmen, behaupten wir: Mit jedem Schritt vorwärts im periodischen System der Elemente wächst die Kernladungszahl exakt um eine Einheit, die Kernmasse annähernd um zwei Einheiten. Da nämlich die Elektronen zum Atomgewicht nur verschwindend wenig beitragen, muß das Atomgewicht wesentlich durch die Masse des Kernes gegeben sein. Weiter aber: Jedes folgende Element im periodischen System enthält ein Elektron mehr als das vorhergehende (von den etwa vorhandenen Kernelektronen abgesehen, vgl. die Anmerkung zu voriger Seite).

Wie aber können sich die Elektronen des Atoms behaupten gegenüber der anziehenden Wirkung der Kernladung? Müssen sie nicht, dieser folgend, in den Kern hineinfallen? Die Antwort — eine mögliche, besonders einfache und befriedigende Antwort. — wird uns von den Verhältnissen im Sonnensystem geliefert. Die Erde fällt in die Sonne deshalb nicht hinein, weil sie durch ihren Umlauf Fliehkräfte entwickelt, die der Sonnenanziehung das Gleichgewicht halten. Die Übertragung auf unser Atommodell führt zu folgender Auffassung: Das Atom ist ein Planetensystem, welches um den Zentralkörper, den Kern, kreist. Das Atom von der Ordnungszahl  $Z$  ist gebildet von  $Z$  einfach negativ geladenen Planeten und einer  $Z$ -fach positiv geladenen Sonne. Die Gravitationsanziehung nach dem Newtonschen Gesetz wird vertreten durch die elektrische Anziehung nach dem Coulombschen Gesetz, welches formal ebenso lautet wie jenes. Ein Unterschied besteht nur insofern, als sich in unserem Mikrokosmos die Planeten gegenseitig abstoßen — ebenfalls nach dem Coulombschen Gesetz —, während sie im Makrokosmos nicht nur von der Sonne, sondern auch voneinander angezogen werden. Daß die dynamischen Gesetze — wir haben sie soeben in der populären Sprechweise der Fliehkraft oder Zentrifugalkraft eingeführt — in unserem Mikrokosmos genau so gelten,

wie im astronomischen Makrokosmos, wird durch unsere weiteren Entwicklungen bis in alle Einzelheiten dargetan werden.

Betrachten wir nun, unter dem Bilde des Planetensystems nochmals den Vorgang der  $\alpha$ -Strahlableitung. Durch unser Planetensystem schießen wir ein  $\alpha$ -Teilchen, einen Kometen, hindurch. Er läuft im allgemeinen geradlinig (oberste und unterste Bahn in Fig. 16) und wird von den nächsten kleinen Planeten nur



wenig angezogen (gestreut). Trifft er aber gerade auf die Sonne oder geht er in deren Nähe vorbei (mittlere Bahn in Fig. 16), so erleidet er eine unverhältnismäßig starke und plötzliche Abstoßung. Er beschreibt eine Hyperbelbahn,

in deren Brennpunkt der Kern steht; der Ablenkungswinkel ist gleich dem Winkel der beiden Asymptoten an die Hyperbel.

Durch diese astronomische Beschreibung des Vorganges deuten wir zugleich den rechnerischen Weg an, auf dem Rutherford erstmalig die Messungen der  $\alpha$ -Strahlableitungen diskutiert und seine Kerntheorie begründet hat. In historischer Hinsicht ist noch nachzutragen, daß van den Broek<sup>1)</sup> die Idee einer mit der Ordnungszahl fortschreitenden Kernladung und Elektronenzahl zum ersten Male klar formuliert und mit chemischen Tatsachen belegt hat.

### § 3.

#### Einfachste Beispiele von Atommodellen.

1. Das Wasserstoffatom. Das einfachste Atom ist das Wasserstoffatom  $Z = 1$ . Es besteht aus einem einfach geladenen positiven Kern und einem Elektron, welches jenen umkreist. In Fig. 17 ist der Kern als Kraftlinienzentrum durch \* gekennzeichnet. Als Beispiele für die Bahn des ihn umlaufenden Elektrons sind drei Kreise gezogen. Der Umlaufsinn derselben ist natürlich willkürlich, ebenso die räumliche Lage der Bahnebene. Zunächst scheint es, als ob auch die Größe der Kreise willkürlich wäre. Wir können das Elektron nämlich auf einem Kreise von beliebigem Radius laufen lassen, wenn wir ihm nur eine solche Geschwindigkeit erteilen, daß die Fliehkraft des Um-

<sup>1)</sup> Physikal. Zeitschr. 14, 32 (1913).

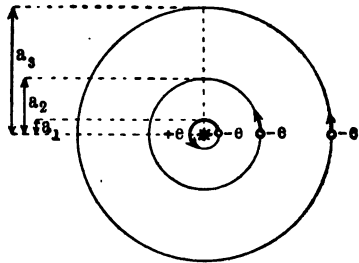
laufes der von dem Kern ausgehenden Anziehung gerade das Gleichgewicht hält. Demgegenüber behaupten wir, daß tatsächlich nur gewisse diskrete-Werte von Bahnradien im Beharrungszustande des Atoms auftreten können. Die Figur weist darauf hin durch Hervorhebung der Radien  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , welche als gesetzmäßig bestimmte Längen (Näheres hierüber in Nr. 4) zu denken sind. Zur Ermöglichung des stationären Umlaufes gehört jedenfalls, daß die Bewegung widerstandslos erfolge; das bedeutet in unserem Falle, daß sie frei von Ausstrahlung sei.

Wir sahen in Kapitel 1, § 5, daß das beschleunigte Elektron Energie ausstrahlt, in einem Betrage, der von seiner Beschleunigung abhängt. Auch die gleichförmige Rotation ist eine beschleunigte Bewegung (wegen Änderung der Geschwindigkeitsrichtung, bei ungeänderter Geschwindigkeitsgröße); auch das rotierende Elektron sollte daher nach der klassischen Elektrodynamik Energie ausstrahlen. In unseren Atommodellen setzen wir uns also, was die Energieausstrahlung betrifft, in bewußten Widerspruch mit der gewöhnlichen Elektrodynamik.

Die beiden Forderungen der diskreten und strahlungsfreien Bahnen beim Wasserstoffatom und weiterhin bei allen unseren Atommodellen erscheinen zunächst reichlich bizarr. Sie sind aber durchaus unerläßlich und werden durch zwei fundamentalste Tatsachen gestützt: Die Diskretheit und Schärfe der Spektrallinien einerseits, die Existenz und Permanenz der Atome andererseits. Alle Bedenken, die sich gegen diese Forderungen erheben mögen, wollen wir hier unter Hinweis auf die Ideengänge der Quantentheorie (4. Kap.) einstweilen zurückschieben.

An dieser Stelle müssen wir uns auf einige ganz unzureichende Andeutungen über das Wesen der Quantentheorie beschränken. Die Quantentheorie stellt bestimmte Regeln auf, nach denen aus allen mechanisch möglichen Bahnen gewisse ausgezeichnete Bahnen herausgehoben werden. Diese Regeln betreffen je nach der Art des Bewegungsvorganges entweder die Energie oder das Moment der Bewegungsgröße, oder die Form oder die Lage der Bahn,

Fig. 17.



derart, daß im einen Falle die Energie, im anderen das Moment der Bewegungsgröße usw. ein ganzes Vielfaches eines Elementarquantums der betreffenden Größenart wird. Je nachdem wir dieses ganze Vielfache, welches wir Quantenzahl nennen werden, gleich 1, 2, 3 ... setzen, erhalten wir eine diskrete Reihe von Quantenbahnen, welche somit der diskreten Reihe der ganzen Zahlen zugeordnet ist. Von allen diesen Quantenbahnen behauptet die Quantentheorie, daß sie stationäre Bewegungszustände seien, also ohne Ausstrahlung durchlaufen werden.

Im Punkte der diskreten Bahnen weicht unser atomares Planetensystem entscheidend von dem solaren ab<sup>1)</sup>. In anderer Hinsicht läßt sich dagegen die Analogie durchführen: Ebenso wie im Sonnensystem ist die allgemeine Bewegung des Elektrons um den Kern eine Ellipse, in deren Brennpunkt der Kern steht, aber auch diese „Keplerellipsen“ sind nur in begrenzter und diskreter Zahl vorhanden und nach quantentheoretischen Bedingungen durch ganz bestimmte Exzentrizitäten und Hauptachsen arithmetisch ausgezeichnet. Doch sind dies Feinheiten des Modells, die wir erst viel später (5. Kap. bei den Wasserstoffdubletts) als wirklich nachweisen können. Fürs erste genügt es, im Sinne der Fig. 17, ausschließlich an Kreisbahnen zu denken.

Bezüglich des Auftretens dieser verschiedenen Kreisbahnen möge schon hier folgendes bemerkt werden: Die innerste Bahn (Radius  $a_1$ , in der Figur) ist die stabilste; in der Regel befindet sich das Wasserstoffelektron in dieser Bahn. Durch eine Anregung von außen (Wärmebewegung, elektrische Felder, Zusammenstöße) wird aber gelegentlich das Elektron in eine der äußeren Bahnen ( $a_2, a_3, \dots$  in der Figur) entfernt, die es gleichfalls stationär, aber mit geringerer Stabilität durchläuft. Sich selbst überlassen fällt es früher oder später in die innerste Bahn oder allgemeiner in eine mehr nach innen gelegene zurück. Nur bei diesen Übergängen wird Energie ausgestrahlt, nämlich der Energieunterschied zwischen der Anfangs- und der Endbahn des Elektrons.

Das Wasserstoffatom ist das Vorbild für alle weiteren Atommodelle, an dem sich die ganze Theorie der Spektral-

<sup>1)</sup> Es ist schwer, bei dieser Gegenüberstellung die Titius-Bodesche Regel nicht zu erwähnen. Diese behauptet bekanntlich, daß zwischen den Bahnradien der Planeten eine einfache arithmetische Beziehung angenähert gelte; wir lehnen es aber ab, hierin einen Ausfluß der Quantentheorie zu sehen und jene Regel mit unseren Gesetzen für die diskreten Atombahnen zu vergleichen.

linien entwickelt hat. Der Grund ist leicht zu verstehen: Nur beim Wasserstoffatom befinden wir uns im einfachen Falle des Zweikörperproblems; alle übrigen Atome stellen uns vor die berüchtigten Schwierigkeiten des Drei- und Mehrkörperproblems.

2. Das Wasserstoffion. Noch einfacher als das Wasserstoffatom ist das einfach positiv geladene Wasserstoffion. Es ist so einfach, daß wir auf seine bildliche Darstellung füglich verzichten müssen. Nach Verlust seines einen Elektrons besteht es nämlich aus einem bloßen Kern von einer gegen die atomaren Dimensionen verschwindenden räumlichen Ausdehnung.

Wir könnten diese besondere Konstitution des Wasserstoffions in Zusammenhang bringen mit seiner besonderen Beweglichkeit bei der Elektrolyse und mit seiner Wirksamkeit in den Wasserstoffsäuren — wir könnten es, wenn nicht einige andere Ionen, zum Beispiel die Hydroxylgruppe (OH), ebenfalls eine ausnahmsweise große Beweglichkeit besäßen, Ionen, welchen zweifellos eine ausgedehntere Konstitution zukommt. Überdies weiß man, daß die elektrolytischen Ionen mit vielfachen Wassermolekeln (oder allgemeiner mit Molekeln des Lösungsmittels) beladen sind. Das wirkliche Wasserstoffion, wie es in den Elektrolyten auftritt, hat daher keineswegs subatomare Ausdehnung, sondern ist ein ausgedehnter Komplex.

Ein anderer Schluß, der sich aus der Konstitution des Wasserstoffions ziehen läßt, ist dagegen voll begründet: Es ist unmöglich, ein zweifach positiv geladenes Wasserstoffion zu denken. Wenn uns ein Chemiker jemals ein solches herstellen könnte, dürften wir nicht anstehen, alles folgende als Irrtum zu erklären. Tatsächlich hat J. J. Thomson<sup>1)</sup> bei seinen Kanalstrahlanalysen niemals zweifach positive Wasserstoffatome gefunden (ebensowenig wie dreifach positive Heliumatome), während bei Quecksilber positive Ladungen bis zu 8 Einheiten auftraten (vgl. 1. Kap., § 3). Die Unmöglichkeit von zweifach positiv geladenem Wasserstoff hängt zusammen mit dem allgemeinen Unterschied

---

<sup>1)</sup> Sir J. J. Thomson, *Rays of positive Electricity*, London 1913. Die große Sicherheit dieses Befundes unterstreicht Thomson (l. c., S. 53) durch folgende Worte: „Kein Wasserstoffatom mit mehr als einer Ladung wurde je beobachtet, obwohl Bilder von Wasserstoffkanalstrahlen fast auf jeder Platte auftreten, also mehr Beobachtungen an Wasserstoff vorliegen als von irgend einem anderen Element.“

zwischen positiver und negativer Ladung, der am Schlusse des 1. Kap., § 4 betont wurde: Negative Ladung kann beliebig, positive nur bis zu einer gewissen Grenze gesteigert werden, nämlich bis zur Entziehung sämtlicher Elektronen des Atoms.

3. Das neutrale Heliumatom. „Hier stock' ich schon, wer hilft mir weiter fort.“ Es müßte bestehen aus einem zweifach positiv geladenen Kern, dem „Heliumkern“, viermal so schwer, wie der Wasserstoffkern, und zwei Elektronen. Wie aber bewegen sich die Elektronen um den Kern? Schon hier straucheln wir über das Dreikörperproblem.

Fig. 18.

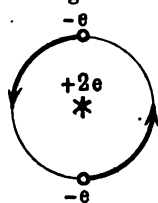
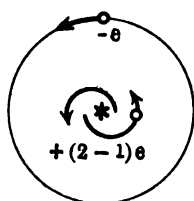


Fig. 19.



Niels Bohr<sup>1)</sup>, dem wir das Modell des Wasserstoffatoms verdanken (nicht nur das allgemeine Bild der Fig. 17 nebst seinen genauen Abmessungen, sondern auch die Zuversicht in seine Richtigkeit), hat in unmittelbarer Erweiterung jenes Bildes für das He-Atom das Modell der Fig. 18 vorgeschlagen: Die zwei Elektronen sollen den He-Kern diametral zueinander umkreisen in gleichem Abstände und auf der gleichen Kreisbahn. Zweifellos ist dies eine mögliche Konstitution des He-Atoms, und sogar eine möglichst einfache. Sie stimmt aber anscheinend nicht mit dem optischen Verhalten

des He-Gases, wie es bei der gewöhnlichen Brechung des Lichtes beobachtet wird. Vielmehr scheint es, daß eines der beiden Elektronen zusammen mit dem Kern einen Doppelstern bilden muß, um den das andere Elektron etwa wie beim Wasserstoffatom herumkreist (vgl. Fig. 19). Der Doppelstern wirkt auf dieses Elektron mit der „effektiven Kernladung“ 1, d. h. mit dem positiven Ladungsüberschuß  $+2 - 1 = +1$  ein. Das Genauere ist uns aber zurzeit noch verschlossen und kann nur aus der zahlenmäßigen Erklärung der Spektren des neutralen Heliums herausgeholt werden<sup>2)</sup>. Daß wir dieses Ziel heute noch nicht erreicht haben, kann uns nicht wundernehmen, da ja auch die Astronomen das Dreikörperproblem trotz jahrhundertelanger Bemühungen noch nicht befriedigend gelöst haben.

<sup>1)</sup> Bohrs grundlegende Arbeiten erschienen 1913 im *Phil. Mag.* 26, 1, 476, 857.

<sup>2)</sup> Wegen der neuesten Fortschritte, die erst während des Druckes dieses Buches entstanden sind, vgl. Zusatz 12.



4. Das ionisierte Heliumatom. Dagegen wird das positiv geladene Heliumatom, dem durch elektrische oder thermische Einwirkung ein Elektron entzogen ist, das  $\text{He}_+$ -Atom, wie wir kurz sagen wollen, wieder sehr einfach. Bestehend aus einem zweifach geladenen Kern und einem Elektron wird es durch dasselbe Bild dargestellt, wie das Wasserstoffatom. Es fällt also, ebenso wie dieses, unter das einfache mathematische Schema des Zweikörperproblems.

Nur in bezug auf die Größe unterscheidet es sich von ihm. Es ist verständlich, daß die doppelte Anziehung, die vom He-Kern ausgeht, die Bahn des umkreisenden Elektrons verkleinert gegenüber der entsprechenden Bahn, die das Elektron um den einfach geladenen H-Kern beschreibt. Indem wir den Entwicklungen des 4. Kap. vorgreifen, wollen wir darüber hier folgendes ohne Beweis mitteilen:

Sei  $a_1$  der Radius der kleinsten Kreisbahn, die das Elektron um den Wasserstoffkern nach Bohr beschreiben kann, oder, wie wir kurz sagen werden, des ersten Bohrschen Kreises. Außer in diesem ersten kann es sich in einem zweiten, dritten, ...  $n$ ten Bohrschen Kreise bewegen. Die Radien derselben sind

$$(1) \quad a_2 = 2^2 \cdot a_1, \quad a_3 = 3^2 \cdot a_1, \quad \dots \quad a_n = n^2 \cdot a_1.$$

Die Zahl  $n$  nennen wir, mit einer schon in Nr. 1 eingeführten Bezeichnung, die Quantenzahl des betreffenden Kreises. Den  $n$ ten Bohrschen Kreis nennen wir etwas allgemeiner auch die  $n$ te Quantenbahn.

Beim ionisierten Heliumatom gibt es ebenfalls einen ersten, zweiten, ...  $n$ ten Bohrschen Kreis; wegen der doppelten Kernladung ist aber der Radius nur halb so groß, wie der entsprechende beim Wasserstoff; wir haben nämlich

$$a_n = \frac{n^2 a_1}{2}$$

oder allgemeiner, bei einem  $Z$ -fach geladenen Kern, welcher von einem Elektron umkreist wird

$$(2) \quad a_n = \frac{n^2 a_1}{Z}.$$

Für eine demnächst beabsichtigte Anwendung (Vergleich der Atomgröße mit dem Atomvolumen) bedarf diese Formel noch einer Erweiterung in zwei Schritten.

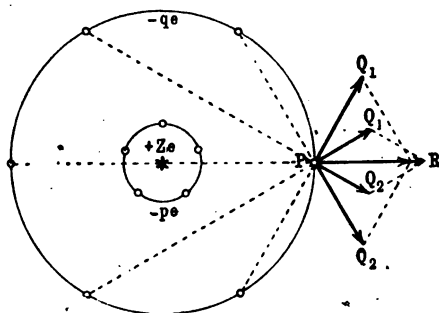
a) Der Kern sei umgeben von einer Anzahl, sagen wir  $p$ , Elektronen; in relativ großer Entfernung befinde sich ein weiteres Elektron. Dieses äußere Elektron werde derart bewegt gedacht, daß es sich unter dem gemeinsamen Einfluß der Kernanziehung, der Abstoßung durch die inneren Elektronen und seiner Fliehkräfte in einer gewissen Kreisbahn im dynamischen Gleichgewicht befinde. (Entsprechendes kann bei den inneren Elektronen angenommen werden.) Dann wirkt auf das äußere Elektron nicht mehr die ganze Kernladung  $Ze$ , sondern nur die „effektive Kernladung“:

$$(3) \quad Ze - pe = Z_{\text{eff}} \cdot e \quad Z_{\text{eff}} = Z - p.$$

Die Kernladung wird nämlich durch die entgegengesetzten Ladungen der benachbarten  $p$  Elektronen „abgeschirmt“.

b) Des weiteren befinde sich in der äußeren Bahn nicht ein Elektron, sondern deren  $q$ , in gleichen Abständen auf ihren Bahnkreis verteilt. Alsdann wirken nicht nur die  $p$  inneren Elektronen abschirmend, sondern auch die  $q$  äußeren Elektronen, letztere allerdings nicht mit der ihrer vollen Zahl  $q$  entsprechenden elektrischen Kraft, sondern nur mit einem Bruchteil derselben, welchen wir  $s_q$  nennen wollen. Dieser Bruchteil  $s_q$  läßt sich allgemein und übersichtlich berechnen, wie wir in Gl. (18) am Ende

Fig. 20.



dieses Paragraphen zeigen werden. Hier genüge der Hinweis, daß die Abstoßungen, die von den  $q-1$  übrigen Elektronen auf eines derselben ausgeübt werden, sich paarweise zu Resultierenden zusammensetzen, die rückwärts verlängert genau durch den Kern hindurchgehen (vgl. in Fig. 20 die Resultierende  $PR$ , die sich aus je zwei spiegelbildlich gleichen Abstoßungen  $PQ_1$  und  $PQ_3$  zusammensetzt). Bei geradem  $q$  gibt es außer den symmetrischen Paaren von Elektronen das zu dem Aufelektron diametrale, dessen Wirkung die nämliche Richtung  $R$  hat. Infolgedessen kann die Gesamtwirkung dieser Abstoßungen nichts anderes liefern, als eine Schwächung der Kernanziehung, das heißt eine

dieses Paragraphen zeigen werden. Hier genüge der Hinweis, daß die Abstoßungen, die von den  $q-1$  übrigen Elektronen auf eines derselben ausgeübt werden, sich paarweise zu Resultierenden zusammensetzen, die rückwärts verlängert genau durch den Kern hindurchgehen (vgl. in Fig. 20 die Resultierende  $PR$ , die sich aus je zwei spiegelbildlich gleichen Abstoßungen  $PQ_1$  und  $PQ_3$  zusammensetzt). Bei geradem  $q$  gibt es außer den symmetrischen Paaren von Elektronen das zu dem Aufelektron diametrale, dessen Wirkung die nämliche Richtung  $R$  hat. Infolgedessen kann die Gesamtwirkung dieser Abstoßungen nichts anderes liefern, als eine Schwächung der Kernanziehung, das heißt eine

weitere zu (3) hinzukommende Abschirmung der Kernladung. An Stelle von (3) erhalten wir daher jetzt als effektive Kernladung

$$(4) \quad Z_{\text{eff}} = Z - p - s_q$$

und an Stelle von (2) als Radius des  $n$ ten Bohrschen Kreises, in dem sich unser Ring von  $q$  Elektronen bewegen kann:

$$(5) \quad a_n = \frac{n^2 a_1}{Z_{\text{eff}}}$$

Nach dieser Abschweifung kommen wir zu unserem ionisierten Helium zurück, bei welchem es keine inneren und nur ein äußeres Elektron gibt ( $p = 0$ ,  $q = 1$ ) und bei welchem  $Z_{\text{eff}} = Z = 2$  wird. Nach Gl. (2), in welche die allgemeinere Gl. (5) jetzt übergeht, sind die Abmessungen seiner Bahnen genau halb so groß wie die der entsprechenden Bahnen des Wasserstoffatoms. Als bildliche Darstellung kann uns wieder Fig. 16 dienen, nur daß wir die Kernladung  $+e$  auf  $+2e$  vergrößert und die Bahnradien auf die Hälfte verkleinert denken müssen.

Für die Theorie der Spektrallinien hat das ionisierte Helium große Bedeutung gewonnen. Gegenüber dem Wasserstoff sind hier wegen Halbierung der Bahnradien die Anziehungsenergien vervierfacht, die Feinstrukturen gewisser Gruppen von Spektrallinien, d. h. ihre in Wellenlängen gemessenen Abstände, aber sechzehnfacht. Daraus ergibt sich, daß das ionisierte Helium für die Prüfung der Theorie der Linienspektren dem Wasserstoff in gewisser Hinsicht überlegen ist: am Wasserstoffspektrum haben sich die großen Umrisse, am Spektrum des ionisierten Heliums die feineren Züge der Theorie entwickelt und bestätigt.

5. Das  $\alpha$ -Strahlteilchen. Sehr charakteristisch und befriedigend ist das Bild, das wir nun weiter von dem doppelt ionisierten Helium, dem Heliumatom mit zwei positiven Elementarladungen gewinnen. Es ist, wie das einfach positiv geladene Wasserstoffion, ein bloßer Kern ohne eigentliche Ausdehnung. Die ausgezeichnete Rolle, die dieses Gebilde im radioaktiven Haushalt als  $\alpha$ -Teilchen spielt, wird nun klar: Die enorme Durchschlagskraft der  $\alpha$ -Teilchen, ihr kometenartiges Eindringen in die Planetensysteme fremder Atome, die doppelte Ladung der  $\alpha$ -Teilchen, die beim Helium dem Verlust aller Elektronen entspricht, die Nichtexistenz von dreifach positiv geladenem Helium. Auch der Umstand, daß bisher niemals eine charakteristische Lichtemission der  $\alpha$ -Strahlen beobachtet wurde, zeugt für unser Modell. Wir

sprechen im ersten Kapitel von dem Leuchten der Kanalstrahlen und von der gleichartigen Natur von Kanalstrahlen und  $\alpha$ -Strahlen. Diese Gleichartigkeit kann sich, wie wir jetzt sehen, auf das Leuchten nicht erstrecken. Man kennt Heliumkanalstrahlen, die aus neutralen und aus einfach ionisierten Heliumatomen bestehen. Dieselben werden unter anderem erkannt an den charakteristischen Linien, die sie ausstrahlen. Zur Ausstrahlung von Spektrallinien gehört aber mindestens ein Elektron, welches sich im Emissionsvorgange umlagern kann. Das zweifach ionisierte Helium ist demgegenüber jedes Elektrons und jedes Leuchtvermögens bar. Daß der Heliumkern, indem er mit seiner enormen Geschwindigkeit als  $\alpha$ -Strahl (fast  $\frac{1}{10}$  Lichtgeschwindigkeit) die Atmosphäre oder eine andere Materie durchsetzt, kein Elektron festhalten oder auf seiner Bahn an sich ziehen kann, ist unmittelbar verständlich.

Erwähnt sei auch, daß wir bereits im Bilde der Fig. 16 von der minimalen Ausdehnung der  $\alpha$ -Teilchen Gebrauch gemacht haben. Wenn wir im Anschluß an jene Figur eine obere Grenze für die Kerngröße eines Atoms aus der Ablenkung der  $\alpha$ -Strahlkometen entnehmen, so lag dem die stillschweigende Voraussetzung zugrunde, daß die  $\alpha$ -Teilchen selbst merklich als punktförmig behandelt werden könnten. Genauer gesagt, lieferte jene Größenbestimmung die Summe der Kernradien des betreffenden Atoms und des Heliumatoms. Indem die Summe subatomar ausfiel, zeigte sich, daß außer dem fraglichen Atomkern auch das  $\alpha$ -Teilchen selbst keine merkliche Ausdehnung haben kann.

Während man gegen die späteren spektralen Bestätigungen unserer Atomtheorie geltend machen könnte, daß sie mancherlei theoretische Zwischenglieder erfordern, folgen die beobachtbaren Eigenschaften des  $\alpha$ -Teilchens unmittelbar aus unseren Grundanschauungen von Kernladung und Kerngröße, Elektronenzahl und Ordnungszahl.

Unser Bild des  $\alpha$ -Teilchens ist so überzeugend, daß es berechtigt erscheint, daraus eine Folgerung auf die Lückenlosigkeit des periodischen Systems zwischen Wasserstoff und Helium zu ziehen. In den oberen Schichten der Atmosphäre und in den Sternnebeln hat man Linien gefunden, die sich bisher keinem bekannten Elemente zuordnen lassen, die vielmehr auf Elemente vom ungefähren Atomgewicht 2 oder 3 hinzuweisen scheinen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Bourget, Fabry und Buisson, Compt. rend. 158, 1017 (1914) (Aufnahmen am Orionnebel).

(Nebulium, Coronium, Protofluor.) Auch aus Gründen der chemischen Systematik hat man die Existenz von Atomen zwischen Wasserstoff und Helium gefordert (Rydberg schloß auf 2 solche Elemente, C. Schmid auf deren 3). An sich naturgemäß höchst unsicher, wird diese Schlußweise durch die Systematik unserer Atommodelle vollends verdächtigt. Gäbe es zwischen H und He 2 oder 3 Elemente, so käme He nicht die Kernladung 2, sondern 4 oder 5 zu. Dann aber wäre das  $\alpha$ -Teilchen kein bloßer He-Kern, sondern ein He-Kern mit 2 oder 3 äußeren Elektronen. Damit aber wären die allgemeinen Erfahrungen über  $\alpha$ -Strahlen unvereinbar. Auch die genauere Durchrechnung der Röntgenspektren spricht gegen eine Heraufsetzung der Ordnungszahl  $Z$  aller schwereren Elemente um einige Einheiten, die bei Zwischenschaltung unbekannter Elemente zu Beginn des natürlichen Systems nötig werden würde. Wir werden daher die Ordnungszahl  $Z = 2$  für He als erwiesen ansehen.

6. Das Li-Atom. Es besteht aus einem dreifach geladenen Kern und drei Elektronen, welche den Kern in gewissen, uns unbekanntem Bahnen umkreisen. Wahrscheinlich steht eines der Elektronen vom Kern relativ weit ab — wir vermuten dies allgemein für die Alkalien auf Grund ihres großen Atomvolumens, vgl. § 5; die beiden anderen würden dann mit dem Kern einen innigeren Verein bilden.

Auch über das einfach ionisierte Lithium läßt sich zurzeit etwas Genaueres nicht aussagen. Seine Bahnen fallen ebenso wie die des neutralen Heliumatoms in den Bereich des Dreikörperproblems. Dagegen ist das zweifach ionisierte Lithium genau wasserstoffähnlich: ein dreifach geladener Kern nebst einem Elektron, in Bahnen, die gegenüber den Wasserstoffbahnen auf ein Drittel verkleinert sind [s. Gl. (2)]. Es wäre in hohem Grade der Mühe wert, dieses zweifach ionisierte Lithium herzustellen und seine Spektren zu messen. Man müßte zu dem Ende dem Li mit den stärksten Mitteln zusetzen (Bombardement durch Kanalstrahlen). Die Linienabstände in der Feinstruktur seiner Spektren sind im Verhältnis zu H auf das  $3^4 = 81$ fache, gegenüber He auf das

$$\frac{3^4}{2^4} = \frac{81}{16} = 5,06 \text{ fache}$$

gesteigert. Die Überlegenheit, die oben dem  $\text{He}_+$  für die Prüfung der Spektraltheorie nachgerühmt wurde, kommt also in noch viel

höherem Grade dem  $\text{Li}_{++}$  zu. Zweifellos wird die Experimentierkunst bald Mittel und Wege finden, um diesen Ionisationszustand des Li zu verwirklichen.

Das dreifach ionisierte Lithium schließlich ist ein reiner Kern ohne spektrale Äußerungen.

7. Das Atom der schwereren Elemente. Mit wachsender Elektronenzahl wachsen natürlich die Schwierigkeiten, die der theoretischen Synthese des Atombaues entgegenstehen. Beim N-Atom hätten wir z. B. die Lage und Bewegung von 7, beim O-Atom von 8 Elektronen zu beschreiben; beim Uranatom handelt es sich gar darum, 92 Elektronen bestimmte Plätze oder Bahnen im Atom anzuweisen.

Zunächst wird man sich damit begnügen müssen, allgemeine Fragen zu formulieren, welche die Elektronenanordnung betreffen. Sind die Elektronen in einzelne Gruppen eingeteilt? Bilden sie Ringe, die den Kern umgeben? Liegen die Ringe in einer Ebene oder sind sie gegeneinander geneigt? Wie groß ist die Zahl der innersten Elektronen des Atoms? Wie viel Elektronen befinden sich in der äußersten Sphäre? Wir werden sehen, daß einzelne dieser Fragen bereits bei dem heutigen Stande unserer Erfahrungen eine mehr oder minder bestimmte Antwort finden werden. Während die Fragen nach den inneren Ringen des Atoms im nächsten Kapitel bei der Theorie der Röntgenspektren in Angriff genommen werden, sind die Fragen nach der Beschaffenheit der Elektronenhülle im Zusammenhang mit dem natürlichen System der Elemente, also in diesem Kapitel, zu behandeln.

8. Die Wasserstoffmolekel. Um auf sichereren Boden zurückzukehren, beschreiben wir zunächst das Modell, das Bohr von der Konstitution der Wasserstoffmolekel  $\text{H}_2$  gegeben hat. Sicher ist, daß dieselbe aus zwei Wasserstoffkernen, je mit der Ladung  $+e$  und zwei Elektronen je von der Ladung  $-e$  bestehen muß. Gibt es eine Anordnung, bei welcher sich diese vier Ladungen im dynamischen Gleichgewicht befinden?

Die Antwort enthält Fig. 21: Die beiden Kerne bilden die Achse der Molekel und sind in Ruhe; die beiden Elektronen kreisen diametral zueinander in der Mittelebene der Kerne um diese Achse.  $a$  sei der Radius des Elektronenkreises,  $b$  der Abstand der Kerne von der Mittelebene. Es handelt sich zunächst um Er-

mittelung des Verhältnisses  $a:b$ . An den Kernen greifen nur elektrische Kräfte an. Nach dem Coulombschen Elementargesetze

$$\frac{ee'}{r^2}$$

haben wir z.B. an dem oberen Kern eine Abstoßung von dem unteren Kern her von der Größe

$$(6) \quad \frac{e^2}{4b^2}$$

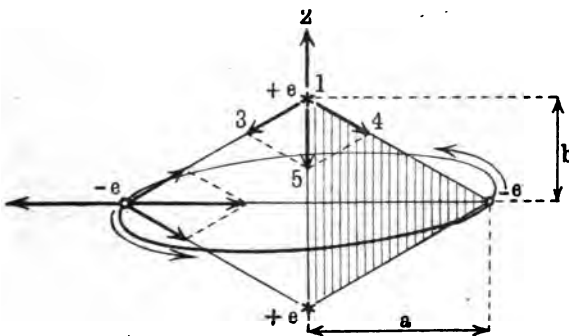
und zwei Anziehungen von den Elektronen je im Betrage

$$\frac{e^2}{a^2 + b^2}.$$

Die beiden letzteren setzen sich zusammen zu einer Resultierenden von der Richtung der Molekelachse und der Größe

$$(7) \quad \frac{2e^2}{a^2 + b^2} \cdot \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}.$$

Fig. 21.



In der Figur ist die Kraft (6) dargestellt durch den Pfeil 12, die Kraft (7), die sich aus 13 und 14 zusammensetzt, durch den Pfeil 15. Das Gleichgewicht der Kräfte (6) und (7) verlangt:

$$(8) \quad \frac{e^2}{4b^2} = \frac{2e^2}{a^2 + b^2} \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}.$$

Daraus folgt:

$$(a^2 + b^2)^3 = 64b^3, \quad a^2 + b^2 = 4b^2,$$

also

$$(9) \quad a = b\sqrt{3}.$$

Man schließt hieraus, daß die beiden Kerne zusammen mit je einem der beiden Elektronen ein gleichseitiges Dreieck bilden. In der Fig. 21 ist das eine der beiden gleichseitigen Dreiecke durch Schraffierung hervorgehoben.

Durch die Beziehung (9) ist das Gleichgewicht der Kräfte an den Kernen gesichert. Wie steht es andererseits mit dem Gleichgewicht der Kräfte an den Elektronen?

Es ist von vornherein klar, daß dieses Gleichgewicht durch eine geeignet gewählte Umlaufgeschwindigkeit stets hergestellt werden kann. Bei fehlender oder sehr geringer Umlaufgeschwindigkeit wird nämlich jedes der beiden Elektronen durch die Anziehung der Kerne nach innen gezogen; bei sehr großer Umlaufgeschwindigkeit überwiegen die Fliehkräfte, die die Elektronen sozusagen nach außen treiben. Es ist leicht, diejenige Größe der Umlaufgeschwindigkeit formelmäßig zu bestimmen, bei der die Fliehkräfte mit den elektrischen Kräften im Gleichgewicht stehen.

Die elektrische Anziehung, die das einzelne Elektron von jedem der beiden Kerne erfährt, ist

$$\frac{e^2}{a^2 + b^2},$$

die Resultierende beider fällt in die Richtung des Bahnradius  $a$  und hat die Größe

$$(10) \quad \frac{2e^2}{a^2 + b^2} \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{e^2}{a^2},$$

letzteres wegen (9). Außerdem wirkt die elektrische Abstoßung von dem anderen Elektron her, ebenfalls in Richtung des Bahnradius  $a$ , aber im umgekehrten Sinne wie (10). Ihre Größe ist

$$(11) \quad -\frac{1}{4} \frac{e^2}{a^2}.$$

Die Winkelgeschwindigkeit der Elektronen sei  $\omega$ , also ihre Umlaufgeschwindigkeit  $a\omega$  und die bei diesem Umlauf auftretende zentrifugale Trägheitskraft

$$(12) \quad ma\omega^2.$$

Zwischen den Kräften (10), (11), (12) soll Gleichgewicht bestehen. Dies verlangt

$$ma\omega^2 = \frac{3\sqrt{3}-1}{4} \frac{e^2}{a^2}$$

oder auch

$$(13) \quad a^3\omega^2 = \frac{3\sqrt{3}-1}{4} \frac{e^2}{m}.$$

Hierdurch ist die verlangte formelmäßige Bestimmung der erforderlichen Umlaufgeschwindigkeit geliefert.



Das somit definierte Modell der Wasserstoffmolekel leidet aber noch an einem schweren Mißstande: Seine Größe ist unbestimmt. Von den drei Bestimmungsstücken des Modelles  $a$ ,  $b$  und  $\omega$  können wir nämlich eines, z. B.  $a$ , willkürlich wählen. Die beiden anderen sind dann durch (9) und (13) gegeben. Es fehlt also noch eine weitere Bestimmungsgleichung, welche  $a$  und damit die Größe der Molekel festlegt.

Dieselbe Bemerkung trifft auch die vorher beschriebenen Atommodelle, insbesondere dasjenige des Wasserstoffatoms, dessen Bahnradius, wie wir in Nr. 1 feststellten, vom Standpunkte der gewöhnlichen Mechanik und Elektrodynamik aus ebenfalls willkürlich sein würde. Es muß also zu den elektromechanischen Bedingungen des Gleichgewichtes noch eine neuartige Bedingung hinzutreten, damit diese Unbestimmtheit behoben werden kann. Es ist die Quantentheorie, welche dies leistet und dadurch erst unsere Modelle zahlenmäßig festlegt. Wir werden erst im 4. Kap. die quantentheoretischen Betrachtungen einführen; gegenwärtig kann es sich nur darum handeln, allgemeine Anschauungen von den Atom- und Molekularmodellen zu geben, bei denen wir die genaueren quantitativen Abmessungen entbehren können.

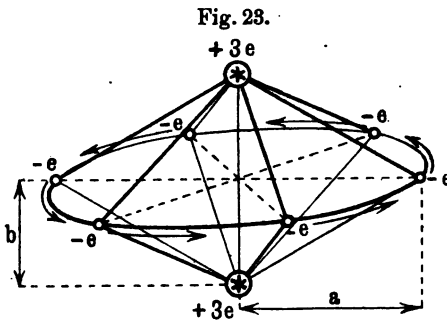
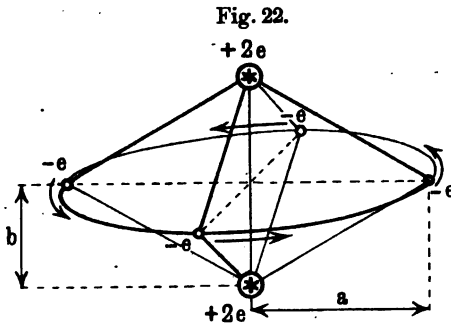
Das in Fig. 21 dargestellte Modell der Wasserstoffmolekel wurde bisher nur als eine mögliche Form des elektro-mechanischen Gleichgewichtes zwischen je zwei Kernen und Elektronen eingeführt. Den Nachweis, daß es höchst wahrscheinlich die wirkliche Form der Wasserstoffmolekel sei, hat Debye<sup>1)</sup> zu erbringen gesucht, indem er die Lichtbrechung in einem aus solchen Modellen zusammengesetzten Gase berechnet und mit dem empirischen Verhalten des Wasserstoffgases in Einklang gefunden hat. Während nämlich bei den Atommodellen die Linienspektren eine unzweideutige Probe auf ihre Richtigkeit gestatten, kämen hierfür bei den Molekularmodellen höchstens die Bandenspektren in Betracht, die aber wegen ihres verwickelten Aufbaues aus unzählig vielen Linien bisher noch keine sichere theoretische Deutung gefunden haben<sup>2)</sup>. Angesichts dessen ist man gezwungen, auf das allgemeine

<sup>1)</sup> Münchener Akademie 1915, S. 1.

<sup>2)</sup> Es ist wohl möglich, daß das sogenannte Viellinienspektrum des Wasserstoffs als Bandenspektrum anzusprechen ist und daher den Aufbau der Wasserstoffmolekel mit derselben Schärfe widerspiegeln könnte, wie das Balmerische Linienspektrum von dem Aufbau des Wasserstoffatoms Zeugnis ablegt. Bisher hat aber das Viellinienspektrum allen Versuchen, es theoretisch zu entwirren, getrotzt. (Vgl. 4. Kap., § 2, Schluß.)

optische Verhalten der Molekeln bei der Refraktion und Dispersion zurückzugreifen. Diese liefern zwar weniger bestimmte Aufschlüsse, als die Spektraluntersuchungen, genügen aber, um im Falle der Wasserstoffmolekel die Richtigkeit des Bohrschen Modelles wahrscheinlich zu machen.

9. Die Modelle der Sauerstoff- und Stickstoffmolekel. Um diese vorzubereiten, betrachten wir zunächst ein der Wasserstoffmolekel nachgebildetes allgemeineres Modell. Es handle sich um zwei Kerne von je  $n$  positiven Ladungseinheiten und um  $2n$  Elektronen, welche sie nach außen hin neutralisieren. Die  $2n$  Elektronen sollen äquidistant auf einem Kreise in der Mittelebene der beiden Kerne um deren Verbindungsline als Achse umlaufen (vgl. Fig. 22 und 23, wo  $n = 2$  und  $n = 3$  genommen ist).



molekel nachgebildetes allgemeineres Modell. Es handle sich um zwei Kerne von je  $n$  positiven Ladungseinheiten und um  $2n$  Elektronen, welche sie nach außen hin neutralisieren. Die  $2n$  Elektronen sollen äquidistant auf einem Kreise in der Mittelebene der beiden Kerne um deren Verbindungsline als Achse umlaufen (vgl. Fig. 22 und 23, wo  $n = 2$  und  $n = 3$  genommen ist).

Wir prüfen das elektrische Gleichgewicht an den Kernen.  $a$  und  $b$  mögen dieselbe Bedeutung haben, wie bei der

Wasserstoffmolekel,  $a =$  Radius des Elektronenringes,  $b =$  halbem Abstand der Kerne. An Stelle der Ausdrücke (6) und (7) tritt jetzt, wegen der  $n$ -fachen Kernladung und der  $2n$ -fachen Besetzung des Elektronenringes:

$$(6') \quad \frac{n^2 e^2}{4 b^2},$$

$$(7') \quad \frac{2 n^2 e^2}{a^2 + b^2} \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}.$$

Setzt man beide einander gleich, so wird man nach Fortheben des Faktors  $n^2$  wieder auf die frühere Gleichung (8) und durch deren Ausrechnung auf (9) geführt. Die beiden Kerne bilden

also auch jetzt mit jedem der sie umkreisenden Elektronen ein gleichseitiges Dreieck, welches um die Verbindungslinie der Kerne als Achse herumdreht wird.

Es handelt sich weiter um die erforderliche Größe der Umdrehungsgeschwindigkeit. Man findet sie aus der Bedingung des Kräftegleichgewichtes am einzelnen Elektron. Die elektrische Anziehung des Elektrons durch die beiden Kerne ist, nach Analogie von (10), gegeben durch

$$(10') \quad \frac{2 n e^2}{a^2 + b^2} \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2}} = \frac{3\sqrt{3} n e^2}{4 a^2}.$$

Die elektrische Abstoßung eines Elektrons durch die  $2n - 1$  übrigen schreiben wir zunächst, vorbehaltlich der Berechnung von  $s_{2n}$ , nach Analogie von (11)

$$(11') \quad -s_{2n} \frac{e^2}{a^2}.$$

Da die Zentrifugalkraft nach wie vor gegeben ist durch

$$(12') \quad m a \omega^2,$$

so folgt als Gleichgewichtsbedingung oder als Bestimmungsgleichung für  $\omega$ , in Verallgemeinerung von (13)

$$(13') \quad a^3 \omega^2 = \left( \frac{3\sqrt{3}}{4} - s_{2n} \right) \frac{e^2}{m}.$$

Unser allgemeines Modell verhält sich also in jeder Hinsicht ähnlich wie das Wasserstoffmodell: es ist von gleicher Gestalt (Verhältnis  $a : b$ ), ist ebenso wie jenes von unbestimmter Größe und verlangt für jede Größe eine bestimmte angebbare Umlaufgeschwindigkeit.

Wir wollen nun zunächst, bevor wir unser allgemeines Ringmodell auf  $O_2$  und  $N_2$  anwenden, die Berechnung der Größe  $s_{2n}$  nachtragen oder, wie wir jetzt lieber sagen wollen, indem wir auch ungerade Werte der Ringelektronenzahl zulassen, die Berechnung der Größe  $s_n$ .

Es handelt sich also darum, die  $n - 1$  Abstoßungen, die ein Elektron von den  $n - 1$  übrigen erfährt, zu einer Resultanten zu vereinen. Da die  $n$ -Elektronen äquidistant über den Kreis (Radius  $a$ ) verteilt sind, stehen je zwei benachbarte voneinander ab um den Zentriwinkel

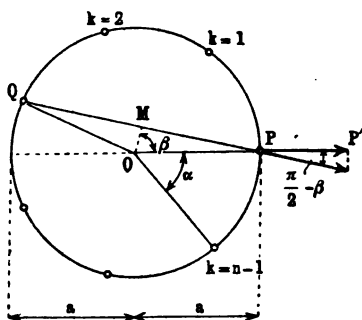
$$\alpha = \frac{2\pi}{n}.$$

Ein erstes Elektron  $P$  steht daher von dem  $(k + 1)$ ten Elektron  $Q$  ab um

$$k\alpha = \frac{2\pi k}{n} = 2\beta.$$

Die Hälfte dieses Winkels dient vermöge des Dreiecks  $OPM$  in Fig. 24 zur Berechnung der halben Entfernung zwischen unserem ersten und dem  $(k+1)$ ten Elektron, d. h. zur Berechnung von

Fig. 24.



$$(14) \quad \frac{1}{2} r_{PQ} = a \sin \beta = a \sin \frac{\pi k}{n}$$

Mithin wird die Coulombsche Kraft, die  $Q$  auf  $P$  in der Richtung  $QP$  ausübt:

$$(15) \quad \frac{e^2}{4 a^2 \sin^2 \frac{\pi k}{n}}$$

Für die Resultantenbildung brauchen wir aber nicht die ganze Kraft, sondern ihre Komponente  $PP'$  in Richtung von  $OP$ . Diese wird aus (15) erhalten durch Multiplikation mit

$$\cos \sphericalangle MPO = \sin \sphericalangle MOP = \sin \beta = \sin \frac{\pi k}{n}$$

und beträgt daher

$$(16) \quad \frac{e^2}{4 a^2 \sin \frac{\pi k}{n}}$$

Die Resultante aller elektrischen Abstöße auf  $P$  wird daher einfach

$$(17) \quad \frac{e^2}{4 a^2} \sum_{k=1}^{k=n-1} \frac{1}{\sin \frac{\pi k}{n}}$$

welche Summe zu bilden ist, beginnend mit dem auf unser erstes Elektron folgenden ( $k=1$ ) bis zu dem demselben vorhergehenden Elektron ( $k=n-1$ ). Der Vergleich dieser Darstellung (17) mit dem früher angeschriebenen Ausdruck (11'), in welchem jetzt  $s_n$  statt  $s_{2n}$  zu schreiben ist und vom Vorzeichen abgesehen werden kann, liefert

$$(18) \quad s_n = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^{k=n-1} \frac{1}{\sin \frac{\pi k}{n}}$$

Noch etwas einfacher kommen wir auf dieselbe Größe  $s_n$ , wenn wir nach der potentiellen elektrischen Energie unseres Elektronen-

ringes fragen. Die Coulombsche Energie, d. h. die zur Coulombschen Kraft gehörige im Felde zweier Ladungen  $e$  und  $e'$  enthaltene nutzbare Arbeit, ist

$$(19) \quad \frac{ee'}{r}.$$

Das gibt für unseren Elektronenring wegen (14)

$$(20) \quad \frac{e^2}{2a} \sum^{(k)} \frac{1}{\sin \frac{\pi k}{n}} = \frac{2e^2}{a} s_n,$$

wenn wir nur solche Glieder hinschreiben, in denen ein bestimmtes erstes Elektron mitspielt. Um zum vollständigen Wert  $V$  der potentiellen Energie zu gelangen, haben wir diesen Ausdruck noch mit  $n$  zu multiplizieren (wir können ja jedes Elektron des Ringes als „erstes“ wählen), zugleich aber zu halbieren (wir würden sonst jede Wechselwirkung zwischen zwei Ringelektronen doppelt rechnen). So entsteht

$$(21) \quad V = \frac{e^2}{a} n s_n.$$

Die Größe  $s_n$  werden wir später oft brauchen. Wir wollen uns daher hier eine tabellarische Übersicht ihrer Werte verschaffen.

Für  $n = 2$  ergibt sich aus (18) ersichtlich

$$s_2 = \frac{1}{4} \frac{1}{\sin \frac{\pi}{2}} = \frac{1}{4} = 0,25,$$

mit diesem Werte geht, wie es sein muß, unsere allgemeine Formel (13') in die besondere Formel (13) der Wasserstoffmolekel über.

Für  $n = 3$  hat man

$$s_3 = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{\sin \frac{\pi}{3}} + \frac{1}{\sin \frac{2\pi}{3}} \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sin 60^\circ} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,577.$$

Für  $n = 4$  wird

$$s_4 = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{\sin \frac{\pi}{4}} + \frac{1}{\sin \frac{\pi}{2}} + \frac{1}{\sin \frac{3\pi}{4}} \right) = \frac{1}{4} (1 + 2\sqrt{2}) = 0,95$$

Für höhere Werte von  $n$  benutzt man die trigonometrischen Tafeln. Man erhält auf diese Weise:

Tabelle 3.

$n = 1$	$s_n = 0,0$	$n = 9$	$s_n = 3,328$
$= 2$	$= 0,25$	$= 10$	$= 3,863$
$= 3$	$= 0,577$	$= 11$	$= 4,416$
$= 4$	$= 0,957$	$= 12$	$= 4,984$
$= 5$	$= 1,377$	$= 13$	$= 5,565$
$= 6$	$= 1,828$	$= 14$	$= 6,159$
$= 7$	$= 2,305$	$= 15$	$= 6,764$
$= 8$	$= 2,805$	$= 16$	$= 7,379$

Für große Werte von  $n$  wird die direkte Ausrechnung un-  
bequem; hier kann man aber die folgende Grenzformel benutzen,  
welche sich bereits bei den zuletzt aufgeführten Werten von  $n$   
bewährt und für allgemeine Abschätzungen bequem ist.

$$(22) \quad s_n = \frac{n}{2\pi} (\log \text{nat } n + 0,12)$$

[abgeleitet in einer Arbeit des Verf. mittels Ersatzes der Summe  
durch ein Integral, Ann. d. Phys. 53, 511 (1917)]. Die Formel  
zeigt, daß und in welcher Weise  $s_n$  mit  $n$  ins Unendliche wächst.

Nun zur Nutzenanwendung auf die Molekeln von  $O_2$  und  $N_2$ .

Wir wissen: das Sauerstoffatom besteht aus einem achtfach  
geladenen Kern und acht Elektronen. Diese Elektronen sind  
aber in verschiedenem Grade mit dem Kern verbunden. Es gibt  
eng gekoppelte, dem Atomkern benachbarte Elektronen, und lose  
gekoppelte äußere Elektronen. Wie bei der Wasserstoffmolekel  
läßt das allgemeine Verhalten der Gase bei der Lichtbrechung  
einen Schluß zu auf die Anzahl der an die Molekel lose gebun-  
denen äußeren Elektronen, die von den Lichtschwingungen merklich  
erregt werden. Für die Sauerstoffmolekel ergibt sich, wie schon  
Drude<sup>1)</sup> 1904 gefunden hat, auf diese Weise die Zahl der  
äußeren Elektronen gleich vier, für das Sauerstoffatom also gleich  
zwei. Die vier Elektronen der Molekel denken wir uns äquidistant  
auf den Elektronenring verteilt; sie werden zusammengehalten  
von zwei „Ersatzkernen“ der Ladung

$$+ 8 - 6 = + 2.$$

In der Tat wirken die sechs inneren Elektronen abschirmend  
auf die eigentlichen, achtfach geladenen O-Kerne; die Restwirkung

<sup>1)</sup> P. Drude, Ann. d. Phys. 14, 677 (1904).

nach außen, durch die wir unsere Ersatzkerne definieren, beträgt also zwei. In Fig. 22 deutet die den Kernen beigegebene Hülle an, daß wir es hier nicht wie bei  $H_2$  mit reinen, unausgedehnten Kernen, sondern mit zusammengesetzten Gebilden zu tun haben. Den Prüfstein für die Richtigkeit dieses Sauerstoffmodelles liefern im Anschluß an Drude, aber in zeitgemäßer Weiterbildung<sup>1)</sup> seiner noch zu allgemein gehaltenen Theorie, die Erscheinungen der Lichtbrechung; sie bestätigen, zum Teil mit derselben Sicherheit wie beim Wasserstoffmodell, unsere Konstruktion der Molekel.

Nunmehr liegt auch der Übergang zur  $N_2$ -Molekel auf der Hand. Nach Drude hat man der  $N_2$ -Molekel sechs, dem N-Atom also drei äußere Elektronen zuzuschreiben. Im Mittelringe unseres Molekularmodelles stehen je zwei benachbarte dieser Elektronen um Zentriwinkel von  $60^\circ$  voneinander ab. Im ganzen enthält das N-Atom sieben Elektronen. Nachdem wir drei von ihnen als äußere erklärt haben, bleiben als innere nur noch vier übrig. Ihre Ladung reduziert die Kernladung im Sinne der Gleichung

$$+7 - 4 = +3.$$

Die fraglichen Ersatzkerne wirken also jetzt mit der Differenzladung 3 in die Ferne (Fig. 23). In optischer Hinsicht bewährt sich dieses  $N_2$ -Modell bei genauerer, über Drude hinausgehender Durchrechnung<sup>1)</sup> etwa ebenso wie das  $O_2$ -Modell.

Ist es ein bloßer Zufall, daß die Zahl 2 und 3, die wir so für das O- und N-Atom als Zahl der äußeren Elektronen gefunden haben, übereinstimmt mit der Zahl ihrer Valenzen („Wasserstoffvalenzen“), wie sie z. B. in  $OH_2$  und  $NH_3$  zum Ausdruck kommen? Wir können diese Frage heute noch nicht entscheiden, ebensowenig wie wir uns ein klares Urteil bilden können über das eigentliche Wesen der Valenzbetätigung, zumal bei nicht-polaren Verbindungen vom Charakter  $O_2$  und  $N_2$ .

Indem wir die Aufzählung dieses Paragraphen überblicken, müssen wir die verhältnismäßige Dürftigkeit der bisher gesicherten und vollständigen Bilder von Atomen und Molekeln bedauern. Völlig gesichert ist das Modell des Wasserstoffatoms und der damit identischen Atome von  $He_+$  und  $Li_{++}$ , welch letzteres aber bisher experimentell leider unzugänglich ist. Vollständig ist

<sup>1)</sup> A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 53, 497 (1917). Die neuesten Beiträge zur Konstitution von  $O_2$  und  $N_2$ , welche die Behauptungen des Textes teilweise in Frage stellen, geben wir im vorletzten Zusatz am Schlusse des Buches.

auch das Modell der  $H_2$ -Molekel; es kann aber in Ermangelung diesbezüglicher Spektrallinien nicht mit derselben Schärfe geprüft werden wie das Wasserstoffatom; auch stehen ihm gewisse Schwierigkeiten im Wege, auf die wir im letzten Paragraphen vom 4. Kapitel hinweisen werden. Unvollständig sind die Modelle von  $O_2$  und  $N_2$ , da wir in ihnen nur die äußersten Elektronen, welche die chemische Valenz betätigen, lokalisieren konnten; außerdem unterliegen auch sie denselben Einwänden wie die  $H_2$ -Molekel. Über das neutrale He-Atom und über die schwereren Atome konnten wir nur vorläufige und unzureichende Angaben machen.

Es bleibt die Aufgabe der Zukunft (wahrscheinlich einer nahen Zukunft), eine vollständige Topologie des Atominnern und darüber hinaus eine mathematische Chemie zu entwerfen, d. h. die genaue Stellung der Elektronen in der Atomhülle aufzuzeigen, welche die Atome befähigt, zu Molekeln und chemischen Verbindungen zusammenzutreten. Eine mathematische Physik gibt es seit über 100 Jahren; eine leistungsfähige mathematische Chemie in dem hier gemeinten Sinne, welche den noch sehr im Dunkeln liegenden Valenzbegriff zu klären und wenigstens in den typischen und einfachen Fällen die eintretenden Reaktionen vorherzusagen sich eignet, ist erst im Entstehen begriffen.

#### § 4.

#### Die radioaktiven Verschiebungssätze und die Isotopentheorie.

In den charakteristischen Eigenschaften des  $\alpha$ -Teilchens (doppelte Ladung, große Durchschlagskraft usw.) sahen wir bereits eine unmittelbare und einleuchtende Bestätigung unserer, d. h. der Rutherford-Bohr-Van den Broekschen Grundanschauungen über Kerne, Kernladung und Ordnungszahl (vgl. den vorigen Paragraphen, Nr. 5). Die Radioaktivität kann uns aber noch weiteres Material hierzu liefern.

Wir betrachten den Stammbaum der Radiumfamilie Tabelle 1, S. 43, und zwar an der Stelle von Ra selbst. Seit der ersten Darstellung des Ra war man nicht im Zweifel, daß Ra in die Gruppe der alkalischen Erden Ca, Sr, Ba gehöre; insbesondere steht Ra dem Ba chemisch so nahe, daß es nur mühsam von ihm zu trennen war; auch die Ähnlichkeit der Spektren beider ist vollkommen. Andererseits gehört die Radiumemanation ihrem ganzen chemisch-inerten Verhalten nach zweifellos in die Gruppe



der Edelgase. Sie nimmt die vor ihrer Entdeckung freie Stelle als letztes Element der sechsten Periode (in unserer Darstellung von Tabelle 2, S. 55) ein, gerade so wie das Ra eine Lücke in der siebenten Periode ausfüllte, an der zweiten Stelle derselben hinter der Lücke das Eka-Cäsiums.

Diese gegenseitige Stellung von Ra und RaEm im periodischen System ist aber eine solche, wie sie durch unsere Kerntheorie gefordert wird. Ra zerfällt in RaEm unter  $\alpha$ -Strahlung. Das doppelt positiv geladene  $\alpha$ -Teilchen kommt aus dem Kern des Ra-Atoms und vermindert daher die positive Ladung desselben um zwei Einheiten  $e$ . Also vermindert sich auch die Ordnungszahl des entstehenden Elementes um zwei Einheiten, d. h. das neu entstehende Element muß dem Ra im System der Elemente um zwei Stellen vorangehen. Zugleich mit der Kernladung vermindert sich die Kernmasse, und zwar dem Atomgewicht von He entsprechend, um vier Einheiten. Das Atomgewicht von Ra ist nach Hönigschmid 226,0. In dem Schema von S. 55 ist daher der Emanation als Atomgewicht  $226 - 4 = 222$  beigefügt, und zwar in Klammern, weil es kein direktes Meßresultat ist. Die Messung steht aber diesem Rechnungsergebnis jedenfalls nicht im Wege: aus der Dichtebestimmung der zur Verfügung stehenden winzigen Menge von Emanation und der Annahme der Einatomigkeit ergab sich (mit begreiflicher Ungenauigkeit)  $223 \pm 4$ .

Wir verallgemeinern die soeben betreffend Ra und RaEm gemachte Bemerkung und sprechen sie als den ersten radioaktiven Verschiebungssatz aus: Bei jedem radioaktiven Zerfall, der von  $\alpha$ -Strahlung begleitet ist ( $\alpha$ -Umwandlung), entsteht ein Produkt, dessen Stellenzahl im periodischen System um zwei Einheiten erniedrigt ist; das Element rückt um zwei Stellen nach links. Gleichzeitig nimmt sein Atomgewicht um vier Einheiten ab.

Wie steht es andererseits mit den  $\beta$ -Umwandlungen, d. h. mit denjenigen radioaktiven Prozessen, die  $\beta$ -Strahlen emittieren? Kommt das  $\beta$ -Strahlelektron in diesem Falle aus der Elektronenhülle des Elementes oder aus seinem Kern? Im ersteren Falle würde der Charakter des Elementes und seine Stellung im periodischen System unverändert bleiben. Wir hätten einen Vorgang, den wir als Ionisierung bezeichnen müßten. Das Element würde um eine Einheit positiv aufgeladen werden, aber seine

chemischen Eigenschaften beibehalten. Wir wissen aber, daß auch die  $\beta$ -Umwandlungen neue Elemente entstehen lassen. Die  $\beta$ -Emission muß also ebenso wie die  $\alpha$ -Emission aus dem Kern kommen.

Wie wir am Ende dieses Paragraphen noch näher ausführen werden, müssen wir in einem Kern von der Ordnungszahl  $Z$  außer den  $Z$  positiven Ladungseinheiten, welche die Ordnungszahl bestimmen, noch positive und negative Ladungen (z. B. He-Kerne und Elektronen) annehmen, welche sich gegenseitig binden und kompensieren (vgl. auch die Anmerkung von S. 64). Wird nun aus diesem neutralen Vorrat eine negative Ladungseinheit (ein Elektron) ausgeworfen, so wird eine positive Ladungseinheit frei. Dann aber muß sich die Kernladung um eine Einheit erhöhen. Daher der zweite radioaktive Verschiebungssatz: Bei den  $\beta$ -Umwandlungen erhöht sich die Ordnungszahl um eine Einheit, das Element rückt um eine Stelle nach rechts. Das Atomgewicht vermindert sich dabei, wegen der kleinen Masse des Elektrons, nicht merklich.

Das Atomgewicht vermindert sich sogar überhaupt nicht, wenn man beachtet, daß das bei einer  $\beta$ -Umwandlung positiv gewordene Atom sich alsbald durch Heranziehung eines atomfremden, freien Elektrons neutralisieren wird. Solche freien Elektronen sind, wie wir annehmen können, im Innern eines Metalls und in einer von radioaktiven Strahlungen durchsetzten und daher ionisierten Atmosphäre stets verfügbar. Natürlich geht das fragliche äußere Elektron nicht in den Kern, sondern in die Elektronenhülle des Atoms über; es stellt auf diese Weise erst die volle Elektronenzahl her, die dem durch  $\beta$ -Umwandlung entstandenen neuen Elemente zukommt. Der Aufladungsprozeß der  $\beta$ -Umwandlung wird also gefolgt von einem Neutralisierungsprozeß. Die kleine Atomgewichtsverminderung, die die Aussendung des  $\beta$ -Elektrons zunächst verursacht, wird dadurch schließlich wieder rückgängig gemacht (vgl. hierzu indessen auch S. 96).

Auch nach der  $\alpha$ -Umwandlung wird schließlich ein Neutralisierungsprozeß Platz greifen: Das durch  $\alpha$ -Emission zerfallene Atom hat zunächst zwei Elektronen mehr, als seiner Kernladung entsprechen. Es wird daher zwei Elektronen an seine Umgebung abgeben, natürlich nicht in Form von  $\beta$ -Strahlung, sondern im Wege eines Ladungsausgleichs ohne erhebliche kinetische Energie.

Die Atomgewichtsabnahme um vier Einheiten, welche der  $\alpha$ -Emission entspricht, wird dadurch noch um ein geringes erhöht.

In historischer Hinsicht sei bemerkt, daß sich Fajans<sup>1)</sup> und Soddy<sup>2)</sup> etwa zu gleichen Teilen in den Ruhm der Entdeckung dieser Verschiebungssätze teilen. Soddy sprach zuerst den Verschiebungssatz für  $\alpha$ -Umwandlungen aus. Fajans prüfte ihn an weiterem Material und fügte den Verschiebungssatz für  $\beta$ -Umwandlungen hinzu. Er und bald darauf Soddy formulierten beide Verschiebungssätze in der heute als allgemein gültig erkannten Fassung.

In unserer Darstellung haben wir die Verschiebungssätze aus der Theorie der Kernladung ohne weiteres abgelesen. Der historische Sachverhalt lag natürlich anders. Weder gab es bei der Entdeckung der Verschiebungssätze diese Theorie, noch war die Zuordnung der radioaktiven Produkte zu den Gruppen des periodischen Systems allgemein durchführbar. Vielmehr haben erst die Verschiebungssätze zur heutigen Ordnung der radioaktiven Elemente geführt; zugleich haben sie der Theorie der Kernladung ein festes Rückgrat gegeben.

Die Tabelle 4 (a. f. S.) von Fajans zeigt einerseits die Verteilung der Radioelemente auf das periodische System, andererseits in der vertikalen Anordnung ihre Verteilung auf die Skala der Atomgewichte. Der Strahlungscharakter ist wie in der früheren Tabelle 1 von S. 43 durch die jedem Elementsymbol vorgesetzten Buchstaben  $\alpha$ ,  $\beta$  ersichtlich.

Verfolgen wir z. B. die Radiumfamilie von Ra beginnend in dem durch den Strahlungscharakter vorgeschriebenen „Pilgerschritt“. Wir kommen von Ra, II. Vertikalreihe, At.-Gew. 226, zu Ra Em, VIII. Reihe, At.-Gew. 222, zu Ra A, VI. Reihe, At.-Gew. 218, zu Ra B, IV. Reihe, At.-Gew. 214, bisher durch fortgesetzte  $\alpha$ -Umwandlung. Von Ra B durch  $\beta$ -Umwandlung zu Ra C, V. Reihe, At.-Gew. 214. Bei Ra C findet die früher (S. 44) besprochene interessante Verzweigung statt: durch  $\alpha$ -Umwandlung zu Ra C'', III. Reihe, At.-Gew. 210 und darauf durch  $\beta$ -Umwandlung zu dem langlebigen Ra D, IV. Reihe, At.-Gew. 210; andererseits von Ra C durch  $\beta$ -Umwandlung zu Ra C', -VI. Reihe, At.-Gew. 214, welchem Elemente wegen seiner Kurzlebig-

<sup>1)</sup> Habilitationsschrift Karlsruhe 1912; Physik. Zeitschr. 14, 131 u. 136 (1913).

<sup>2)</sup> Die Chemie der Radioelemente, Leipzig 1912 (englisch 1911); Chem. News 14, 422 (1913).

Tabelle 4.

At.-Gew.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	At.-Gew.
197	Au								197
200		Hg							200
204			Tl						204
206			$\beta$ Ac C''	Ra G, Ac D					206
207				Pb					207
208			$\beta$ Th C'	Th D	Bi				208
210			$\beta$ Ra C''	$\beta$ Ra D, $\beta$ Ac B	$\beta$ Ra E, $\alpha$ $\beta$ Ac C	$\alpha$ Po, $\alpha$ Ac C'			210
212				$\beta$ Th B	$\alpha$ $\beta$ Th C	$\alpha$ Th C'			212
214				$\beta$ Ra B	$\alpha$ $\beta$ Ra C	$\alpha$ Ra C', $\alpha$ Ac A			214
216						$\alpha$ Th A			216
218						$\alpha$ Ra A		$\alpha$ Ac-Em	218
220								$\alpha$ Th-Em	220
222		$\alpha$ Ac X						$\alpha$ Ra-Em	222
224		$\alpha$ Th X							224
226		$\alpha$ Ra	$\beta$ Ac	$\alpha$ Rd Ac					226
228		$\beta$ Ms Th <sub>1</sub>	$\beta$ Ms Th <sub>3</sub>	$\alpha$ Rd Th					228
280				$\alpha$ Io, $\beta$ U Y	$\alpha$ Pa				280
282				$\alpha$ Th					282
284				$\beta$ U X <sub>1</sub>	$\beta$ U X <sub>2</sub>	$\alpha$ U II			284
288						$\alpha$ U I			288

keit die intensiven  $\gamma$ -Strahlen von RaC zu verdanken sind, und durch  $\alpha$ -Umwandlung abermals zu RaD. Von RaD führt eine zweimalige  $\beta$ -Umwandlung zu RaE, V. Reihe und RaF = Polonium, VI. Reihe, wobei das Atomgewicht 210 erhalten bleibt. Die Stellung von Polonium im periodischen System läßt sich nach Marckwald auf chemischem Wege verifizieren; es ist etwas elektro-negativer als Bi (in dem in § 1, S. 56 erläuterten Sinne), was der ihm angewiesenen Stellung als unmittelbarer Nachfolger von Bi entspricht. Eine letzte  $\alpha$ -Umwandlung führt Polonium über in RaG, auch Radiumblei genannt, IV. Reihe, At.-Gew. 206, also wenig niedriger als das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleies 207,2. Das Radiumblei ist das Endprodukt der Radiumreihe. Auch die Thorium- und Aktiniumreihen endigen, soviel wir wissen, an derselben Stelle des periodischen Systems mit Thoriumblei und Aktiniumblei (ThD und AcD genannt).

Indem wir den Leser bitten, die parallel laufenden Thorium- und Aktiniumumwandlungen an Hand derselben Tabelle selbst durchzugehen, wollen wir nur noch die Anfänge der Radiumreihe, vom Uran abwärts, betrachten, wobei sich zugleich, wie bereits in der Tabelle 1 der radioaktiven Stammbäume (1. Kapitel, § 6) dargestellt, der Ursprung der Aktiniumreihe ergeben wird.

Die Muttersubstanz ist  $U_I$ , VI. Vertikalreihe, At.-Gew. 238; durch  $\alpha$ -Strahlung entsteht  $UX_I$ , IV. Reihe, At.-Gew. 234, durch zweimalige  $\beta$ -Strahlung  $UX_2$  und das langlebige  $U_{II}$  an derselben Stelle wie  $U_I$ , At.-Gew. 234. Durch  $\alpha$ -Strahlung entsteht aus  $U_{II}$  das langlebige  $Io$ , IV. Reihe und durch nochmalige  $\alpha$ -Strahlung das Radium II. Reihe. Untersuchungen von Hahn und Meitner (vgl. S. 42) machen es aber sicher, daß auch Aktinium letzten Endes aus Uran herkommen muß und machen es wahrscheinlich, daß die Abzweigung der Aktiniumreihe bei  $U_{II}$  stattfindet, welches durch  $\alpha$ -Strahlung nicht nur in das langlebige Ionium, sondern auch in das kurzlebige  $UY$  übergeht [beide Produkte in der V. Reihe, At.-Gew. 230. Das Auftreten zweier verschiedener  $\alpha$ -Umwandlungen bei demselben Element ( $U_{II}$ ) mit verschiedenem Endergebnis ( $Io$  und  $UY$ ), also eine „Verzweigung durch bloße  $\alpha$ -Strahlung“ ist ein sonst nicht beobachtetes Vorkommnis.] Man nimmt an, daß sich  $UY$  durch  $\beta$ -Strahlung in die als Protaktinium benannte Muttersubstanz des Aktiniums verwandelt, V. Reihe, At.-Gew. 230. Da  $Ac$  hieraus durch  $\alpha$ -Strahlung entsteht, kommt

es in die III. Reihe, wie schon längst bekannt ist, und erhält dasselbe At.-Gew. 226 wie Ra.

Wir müssen nun auf den interessanten Tatsachenkomplex hinweisen, den man unter der Bezeichnung Isotopen zusammenfaßt. Isotop heißt gleichstellig, isotope Elemente sind solche, die an gleicher Stelle des periodischen Systems stehen. Die Gesamtheit der isotopen Elemente nennt man eine Plejade. Die Plejade von Blei und Polonium umfaßt nicht weniger als acht bzw. sieben Individuen. Diese Individuen unterscheiden sich im Atomgewicht bis zu acht Einheiten, sind sich aber trotzdem so ähnlich, daß ihnen von mancher Seite der Charakter als gesonderte Elemente abgesprochen wird. Isotope Elemente können nämlich durch keine chemischen Mittel voneinander getrennt werden und zeigen auch durchweg gleiche physikalische Eigenschaften. Die einzige Handhabe zu ihrer chemischen Trennung oder physikalischen Unterscheidung bietet die Verschiedenheit ihrer Atomgewichte, die sich in verschiedener Gravitations- und Trägheitswirkung äußern kann.

Die überzeugendste Bestätigung hat die Isotopentheorie im Falle des Bleies gefunden. Indem Bleisotopen verschiedener Herkunft auf ihre Atomgewichte miteinander verglichen wurden, konnte gezeigt werden, daß Blei aus Radiummineralien (Ra G) das At.-Gew. 206,0, Blei aus Thoriummineralien (Th D) das At.-Gew. 207,9 besitzt, während dem gewöhnlichen Blei das At.-Gew. 207,2 zukommt.

Wegen Einschaltung der Isotopen muß der überkommene Rahmen des periodischen Systems erweitert werden. Da jetzt auf eine Stelle des Systems mehrere Anwärter kommen, gestattet das ebene Schema nicht mehr eine eindeutige Einordnung derselben. Am besten ist es, das Schema in den Raum heraus auszubauen. Man denke sich die Isotopen räumlich hintereinander, etwa nach der Länge ihrer Lebensdauer, angeordnet. Das langlebige Element bildet den Hauptvertreter der betreffenden Plejade und würde in unserem räumlichen Schema zu hinterst stehen, in derselben Vertikalebene wie die der Radioaktivität nicht verdächtigen, beständigen Elemente; von diesem langlebigen Element wären auf einer nach vorn herausragenden Horizontalen der Reihe nach die Isotopen verschiedener Lebensdauer anzuordnen. In der zweidimensionalen Elemententafel würde also an letzter Stelle derselben unter Uran genauer zu

verstehen sein  $U_I$ , während das isotope  $U_{II}$  davor anzubringen wäre; an vorletzter Stelle steht Protaktinium als das langlebigste Element dieses Typus (nach Schätzung 1200 bis 180000 Jahre Lebensdauer), während das bisher an dieser Stelle aufgeführte  $U_{X_2}$ , auch Brevium genannt, nur eine Lebensdauer von 1,15 Minuten hat und aus der Elemententafel nach vorn herauszurücken wäre. Von den drei Emanationen ist die Ra-Em die langlebigste (3,85 Tage) und hat daher als Repräsentant der Edelgase in der sechsten Periode zu gelten. In der vorangehenden Tabelle sind diese Hauptvertreter des betreffenden Elemententypus durch stärkeren Druck hervorgehoben. Wir stehen durchaus auf dem Standpunkte, daß auch die übrigen Isotopen richtige Elemente sind. Sie unterscheiden sich voneinander durch ihren Ursprung, ihre Weiterentwicklung und ihre radioaktiven Äußerungen; auch können sie im Prinzip voneinander getrennt werden durch Diffusion im Gaszustande und durch ähnliche Prozesse, in welche die Masse des Elementes eingeht, sofern genügende Mengen zur Verfügung ständen und die Meßgenauigkeit ausreichen würde. Nur für die gewöhnlichen Methoden der analytischen Chemie würde ein Gemisch von Isotopen sich wie ein einheitliches Element verhalten.

Außerhalb der radioaktiven Zerfallsreihen ist das Auftreten von Isotopen nur an einer Stelle des periodischen Systems wahrscheinlich gemacht, nämlich im Falle von Neon und Metaneon (At.-Gew. 20 und 22) durch J. J. Thomson und F. W. Aston<sup>1)</sup>. Der Weg zur Entdeckung des Metaneons war die Kanalstrahlanalyse (verschiedene Ablenkung durch elektrische und magnetische Felder entsprechend dem verschiedenen Werte von  $e/m$ ), also eine Methode, die auf der Verschiedenheit des Atomgewichtes  $m$  beruht. Versuche zur Anreicherung des Metaneons durch chemische Mittel schlugen bezeichnenderweise fehl.

Durch die Entdeckung der Isotopen hat das Atomgewicht seine beherrschende Stelle in der Chemie verloren und an die Kernladung abgetreten. Wir kennen Elemente, z. B. RaG und RaB oder Po und RaA, die sich um acht Einheiten im Atomgewicht unterscheiden und (als Isotope) dennoch in chemischer Hinsicht durchaus gleich reagieren. Wir kennen andererseits Elemente, z. B. RaD und Po, die sich chemisch so verschieden verhalten wie C und O, nämlich zu der vierten und

<sup>1)</sup> Vgl. S. 113 der bereits oben S. 69 zitierten Schrift von J. J. Thomson.

sechsten Vertikalreihe des periodischen Systems gehören, und die dennoch gleiches Atomgewicht haben. Elementenpaare der letzteren Art finden wir in der Tabelle 4 auf einer horizontalen Zeile, Elementenpaare der ersteren Art in einer vertikalen Reihe. Das Atomgewicht ist also für den chemischen Charakter des Elementes innerhalb gewisser Grenzen nichtssagend. Dagegen bestimmt die Kernladung den chemischen Charakter eindeutig indem sie in unseren Modellen von innen heraus die Anordnung der Elektronen bis in die äußere Grenze der Elektronenatmosphäre, den Ursprungsort der chemischen Valenzen, regelt.

Hier möge noch eine extrapolatorische Anwendung der Verschiebungssätze auf die nicht radioaktiven Elemente Platz finden. Die Abnahme der Atomgewichte um vier Einheiten und die Verminderung der Ordnungszahl um zwei Einheiten bei jeder  $\alpha$ -Umwandlung erinnert an eine allgemeine Bemerkung, die wir im ersten Paragraphen dieses Kapitels machten: Zu den geraden Ordnungszahlen  $Z = 2n$  gehören besonders häufig Atomgewichte von der Form  $4n$ , zu den ungeraden Ordnungszahlen  $Z = 2n - 1$  solche der Form  $4n - 1$ . Besonders auffallend tritt diese Erscheinung zu Tage in dem Gebiete zwischen O und Ca. Hier haben wir, wenn wir die Atomgewichte dem vorliegenden Zweck entsprechend auf die nächstgelegenen ganzen Zahlen abrunden und die natürliche Folge in eine (hinsichtlich der Ordnungszahlen und Atomgewichte) gerade und ungerade Reihe auseinanderlegen, die folgende:

Tabelle 5.

$n =$	4	5	6	7	8	9	10
gerade Reihe .. $\left\{ \begin{array}{l} Z = 2n \dots \\ \text{At.-Gew.} \dots \end{array} \right.$	8 16	10 20	12 24	14 28	16 32	18 40*	20 40
ungerade Reihe $\left\{ \begin{array}{l} Z = 2n - 1 \\ \text{At.-Gew.} \dots \end{array} \right.$		9 19	11 23	13 27	15 31	17 35	19 39

Die einzige Abweichung von unserer Zahlenregel findet sich bei der durch einen Stern hervorgehobenen Stelle  $Z = 18$ , Argon, wo das abgerundete At.-Gew. 40 ist, während wir 36 erwarten würden. Bezeichnenderweise tritt diese einzige Anomalie gerade an derjenigen Stelle auf, wo ohnehin eine Störung im Verhalten der Atomgewichte vorliegt, wo nämlich die Reihenfolge der wachsenden  $Z$  nicht mit der Reihenfolge der wachsenden Atom-



gewichte übereinstimmt. Sonst sind die Atomgewichte in der geraden Reihe durchweg gleich  $4n$ , diejenigen in der ungeraden Reihe ausnahmslos gleich  $4n - 1$ . Man kann sich beim Anblick dieser Reihen schwer des Eindrucks erwehren, daß wir es hier mit zwei Folgen von  $\alpha$ -Umwandlungen zu tun haben, deren jede für sich dem Verschiebungssatze gehorcht. Allerdings hat, wie nach den Ausführungen im 1. Kap., § 6 kaum betont zu werden braucht, die experimentelle Forschung bisher durchaus kein Anzeichen für die Realität der hier vermuteten  $\alpha$ -Umwandlungen geliefert.

Auch im weiteren Verlaufe des periodischen Systems findet man als allgemeine Regel die Differenz von vier Einheiten des Atomgewichtes auf die Differenz von zwei Einheiten der Ordnungszahl. Ihren allgemeinen Ausdruck fand diese Regel bereits in der Fig. 14 auf S. 59, welche das Verhältnis zwischen Ordnungszahl und halbem Atomgewicht darstellte. Auch dieser allgemeine Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Ordnungszahl mutet einen wie eine Erinnerung an den Verschiebungssatz für  $\alpha$ -Umwandlungen und wie ein Hinweis auf mögliche genetische Zusammenhänge radioaktiver Art zwischen nicht-radioaktiven Elementen an.

Da wir an dieser Stelle einmal hypothetische Möglichkeiten ins Auge gefaßt haben, so wollen wir auch auf die schon oft vergeblich gesuchte radioaktive „H-Umwandlung“ hinweisen, d. h. den hypothetischen Zerfall eines Stoffes unter Aussendung eines Wasserstoffkernes. Warum sollte nicht der einfachere H-Kern ebenso gut als Zerfallsprodukt höherer Elemente auftreten können, wie der weniger einfache He-Kern? Welches wäre das Verschiebungsgesetz, welches dieser H-Umwandlung zugehört? Da der H-Kern einfach positiv geladen ist und das Atomgewicht 1 hat, lautet es offenbar: Verschiebung im periodischen System um eine Einheit nach links, gleichzeitige Verminderung des Atomgewichtes, um eine Einheit. Man sieht hieraus, daß unsere beiden Reihen vom Atomgewicht  $4n$  und  $4n - 1$  in Tabelle 5 durch eine H-Umwandlung zusammenhängen könnten, derart, daß aus einer Muttersubstanz vom At.-Gew.  $4n_0$  sich zwei Reihen abzweigen: die Reihe  $4n$  durch fortgesetzte  $\alpha$ -Umwandlung, die Reihe  $4n - 1$  durch einmalige H-Umwandlung und nachherige, fortgesetzte  $\alpha$ -Umwandlung. Als interessante Möglichkeit wird man jedenfalls die H-Umwandlung im Auge behalten müssen. Einen entfernten experimentellen Hinweis auf diese Möglichkeit kann man mit Fajans in dem

häufigen Auftreten von Wasserstoffeinschlüssen bei den seltenen Erden sehen oder mit Marsden und Lantsberry<sup>1)</sup> in dem Vorkommen von Teilchen auffallend großer Reichweite bei RaC und RaEm, die man als Wasserstoffkerne anzusprechen geneigt sein wird.

Den Verschiebungssatz für die  $\alpha$ -Umwandlung kann man aber nicht nur mit den ganzzahligen Gesetzmäßigkeiten der Atomgewichte in Verbindung bringen, sondern auch mit der Abweichung derselben von der Ganzzahligkeit.

Die Masse eines Systems nimmt nicht nur ab durch Abgabe von Masse, sondern auch durch Abgabe von Energie. Die relativistische Lehre von der Trägheit der Energie besagt nämlich, daß jede Energieform  $E$  zugleich eine gewisse Masse darstellt, nämlich die Masse  $E/c^2$ , daß Masse und Energie miteinander äquivalent sind. Einstein bezeichnet diesen Satz sogar als das wichtigste Ergebnis der Relativitätstheorie. Wir kommen darauf im 5. Kap., § 1 zurück. Hier benutzen wir diesen Satz zunächst, um die zusätzliche Massenabnahme zu überschlagen, die bei einer  $\alpha$ -Umwandlung wegen der kinetischen Energie des  $\alpha$ -Teilchens als Korrektur anzubringen ist

Die kinetische Energie der  $\alpha$ -Strahlung beträgt

$$E = \frac{1}{2} m_{\text{He}} v^2 = 2 m_{\text{H}} v^2,$$

der zugehörige Massendefekt also

$$\Delta m = \frac{E}{c^2} = 2 m_{\text{H}} \left(\frac{v}{c}\right)^2$$

oder, in der Einheit der Atomgewichte ausgedrückt, in welcher  $m_{\text{H}} = 1$  gesetzt wird, bei  $v = 2 \cdot 10^9$  (RaC)

$$\Delta m = 2 \cdot \left(\frac{2}{30}\right)^2 = \frac{8}{900} = 0,01.$$

Dieser energetische Massendefekt reicht also in die Genauigkeitsgrenze der Atomgewichtsbestimmungen hinein. Von etwas geringerer Größenordnung wie die Energie der  $\alpha$ -Strahlen ist die kinetische Energie der schnellsten  $\beta$ -Strahlen (etwa 16 mal so klein wie jene). Deshalb kommt der energetische Massendefekt der  $\beta$ -Strahlung für die Atomgewichtsbestimmungen einstweilen

1) Phil. Mag. 80, 240 (1915). Dieselbe Erscheinung wurde ganz neuerdings von Rutherford bei dem mit  $\alpha$ -Strahlen bombardierten N-Atom beobachtet und führte zu dem Schluß, daß N aus H- und He-Kernen aufgebaut sei. Vgl. hierzu den letzten Zusatz am Schlusse des Buches.

kaum in Betracht. Der direkte Massendefekt der  $\beta$ -Strahlung wegen Abgabe der Elektronenmasse wird, wie wir S. 88 sahen, durch Neutralisierung exakt kompensiert; der Neutralisierungsvorgang bei der  $\alpha$ -Strahlung, welcher in der Abgabe von zwei Elektronen bestand, wird zwar theoretisch bei der Frage nach der Ganzzahligkeit der Atomgewichte zu berücksichtigen sein, ist aber praktisch zu vernachlässigen.

Man kann in Zweifel ziehen, ob man unter den Verhältnissen der Massenkonzentration im Kern die Kernmasse überhaupt noch additiv berechnen darf, ob man z. B. bei einem aus  $n$  He-Kernen aufgebauten Kern die Masse mit  $4n$  gleichsetzen darf. Die Berechtigung dieses Zweifels ergibt sich sofort aus der energetischen Auffassung der Masse. Die Masse  $\mu$  ist äquivalent einer gewissen Eigenenergie  $E = \mu c^2$ , wenn sie sich isoliert und außerhalb des Kernes befindet. Im Kernverbände bedeutet sie aber zugleich eine gewisse gegenseitige Energie im Verhältnis zu den übrigen Energien oder Massen des Kernes, hervorgerufen durch das Ineinandergreifen der zugehörigen Kraftfelder. Die Masse des Kernes wird sich daher nicht nur nach der Eigenenergie der Bestandteile, sondern auch nach ihrer gegenseitigen Energie bemessen oder, anders ausgedrückt, sie wird nicht nur durch die Eigenmassen  $\mu$  selbst, sondern auch durch die „gegenseitige Masse“ der Bestandteile bestimmt. Auch hiermit kann man die Nichtganzzahligkeit der Atomgewichte in Zusammenhang bringen.

Wir sahen, daß die  $\beta$ -Strahlemission aus dem Kerne kommt. Der Kern enthält also nicht nur positive, sondern auch negative Ladung. (Voraussetzung ist dabei, daß die negative Ladung des  $\beta$ -Elektrons nicht erst bei der  $\beta$ -Emission geschaffen wird, sondern schon vorher im Kern vorhanden war. Wir nehmen dies an, weil wir noch nie irgendein Anzeichen von der Entstehung oder Inkonstanz einer Ladung bemerkt haben.) Hiernach sollte die Kernladungszahl nicht, wie es S. 64 geschah, schlechtweg als Anzahl der positiven Ladungseinheiten, sondern vielmehr als algebraischer Überschuß der positiven über die negativen Ladungseinheiten erklärt werden.

Der Hinweis auf die im Kern enthaltenen Elektronen ist nicht nur aus radioaktiven Gründen unvermeidlich; er ist auch nützlich für das Verständnis des im System der Elemente zunehmenden Exzesses des halben Atomgewichtes über die Kernladungszahl. Denken wir uns die Atome schrittweise aufgebaut,

und zwar einmal allein aus He-Kernen ( $\alpha$ -Teilchen), das andere Mal aus He-Kernen und Elektronen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Teilchen). Im ersteren Falle wird, wenn wir glatte Additivität der Massen annehmen (also von den auf S. 97 geschilderten feineren Umständen absehen), bei  $n$  konstituierenden He-Kernen das Atomgewicht gleich  $4n$ , die Kernladung gleich  $2n$ , das Verhältnis beider also gleich 2. Im zweiten Falle, wenn zu  $n$  konstituierenden He-Kernen noch  $n'$  Elektronen hinzukommen, behält das Atomgewicht merklich seinen vorigen Wert  $4n$  bei, die Kernladung aber geht herunter auf  $2n - n'$ ; das Verhältnis beider wird also größer als 2. Hiernach können wir den in Fig. 14 dargestellten Exzeß zwischen halbem Atomgewicht und Ordnungszahl geradezu als Maßstab ansehen für die im Atomkern enthaltene Anzahl von  $\beta$ -Elektronen und für die Möglichkeit einer aus diesem Vorrat zu bestreitenden  $\beta$ -Strahlemission.

Wie wir uns die zunehmende Vereinigung von Einzelkernen und Elektronen innerhalb des subatomaren Raumes des Gesamtkernes denken sollen, wollen wir hier nicht erörtern. Solche Fragen gehen über unseren eigentlichen Gegenstand, die Atomphysik, hinaus und betreffen die noch im Dunkeln oder in der ersten Morgendämmerung liegende Kernphysik. Über die Berechtigung einer weiteren Zergliederung der Kerne und über die Berechtigung einer Kernphysik überhaupt, werden wir uns im letzten Paragraphen dieses Kapitels äußern.

## § 5.

### Atomvolumen und Atomgröße.

Bei der Darstellung des periodischen Systems im ersten Paragraphen sind wir wesentlich dem Vorbilde Mendelejeffs gefolgt, sowohl in der Anlage der Tabelle wie in der Voranstellung der Valenz als Ordnungsprinzip für die verschiedenen Elementengruppen. Die großen Perioden von 18 und 32 Elementen wurden dabei etwas gezwungen in die durch die kleinen Perioden gegebenen Achterreihen eingefügt. Es erübrigt nun, die mit Mendelejeff gleichzeitige Darstellung zu entwickeln, die Lothar Meyer dem periodischen System gegeben hat. Sie gipfelt in der klassischen Kurve der Atomvolumina, die seit ihrem Bekanntwerden im Jahre 1870 das staunende Interesse der Chemiker und Physiker erweckt hat.

Bekanntlich versteht man unter Atomvolumen das Verhältnis

$$\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Dichte}}$$

Dies Verhältnis hat die Dimension eines Volumens  $\text{cm}^3$ , es bedeutet nicht sowohl das Volumen eines Atoms, sondern so vieler Atome, als auf die durch das Atomgewicht bezeichnete Zahl von Atomen gehen. Statt Atomvolumen könnten wir daher genauer Atommolekularvolumen sagen. Indessen möge es bei der historisch eingebürgerten Bezeichnung bleiben.

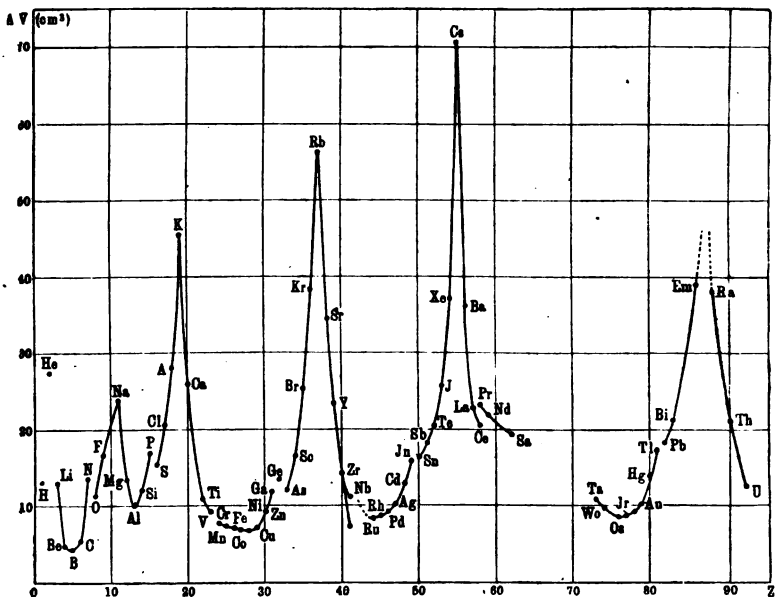
Das Atomvolumen ist natürlich nur im festen und allenfalls im flüssigen Zustande definiert; der gasförmige Zustand besitzt kein für den Stoff charakteristisches Eigenvolumen (es sei denn, daß man dasselbe aus der Van der Waalsschen Gasgleichung berechnet). Bei den sogenannten permanenten Gasen muß man

Tabelle 6.

Z = 1	H	13,2	Z = 11	Na	23,7	Z = 21	Sc	—
2	He	27,4	12	Mg	13,4	22	Ti	10,7
3	Li	13,0	13	Al	10,0	23	V	9,27
4	Be	4,72	14	Si	12,1	24	Cr	7,76
5	B	4,4	15	P	{ 17,0	25	Mn	7,43
6	C	{ 5,4	16	S	{ 13,5	26	Fe	7,10
7	N	3,42	17	Cl	15,5	27	Co	6,86
8	O	13,6	18	Ar	20,6	28	Ni	6,67
9	F	11,22	19	K	28,0	29	Cu	7,12
10	Ne	16,7	20	K	45,5	30	Zn	9,21
				Ca	25,9			
Z = 31	Ga	11,8	Z = 41	Nb	{ 11,1	Z = 51	Sb	18,1
32	Ge	7,36	42	Mo	10,7	52	Te	20,4
33	As	12,1	43	?	—	53	J	25,7
34	Se	16,5	44	Ru	8,29	54	Xe	37
35	Br	25,4	45	Rh	8,50	55	Cs	70,6
36	Kr	38,4	46	Pd	9,28	56	Ba	36,2
37	Rb	56,25	47	Ag	10,3	57	La	22,6
38	Sr	34,5	48	Cd	13,6	58	Ce	20,6
39	Y	23,4	49	In	15,9	59	Pr	21,7
40	Zr	14,2	50	Sn	16,3	60	Nd	20,7
Z = 62	Sa	19,3	Z = 78	Pt	9,12	Z = 83	Bi	21,2
73	Ta	10,98	79	Au	10,2	86	Em	39
74	Wo	9,63	80	Hg	13,95	88	Ra	38
76	Os	8,49	81	Tl	17,2	90	Th	21,1
77	Ir	8,62	82	Pb	18,3	92	U	12,74

daher in der Definition des Atomvolumens die Dichte aus dem Zustande der Verflüssigung entnehmen. Bei festen Körpern, die in verschiedenen allotropen Modifikationen auftreten (Diamant, Graphit), erhält man mehrere Werte. Wir benutzen eine von Stefan Meyer<sup>1)</sup> zusammengestellte Tabelle der Atomvolumina („At.-Vol.“). Die Werte dieser Tabelle (s. vor. S.) tragen wir als Ordinaten in Fig. 25 auf.

Fig. 25.



Als Abszissen benutzen wir heutzutage statt der Atomgewichte natürlich die Ordnungszahlen, wodurch einige Ungesetzmäßigkeiten in der Kurve (z. B. bei Se, Te) geglättet werden.

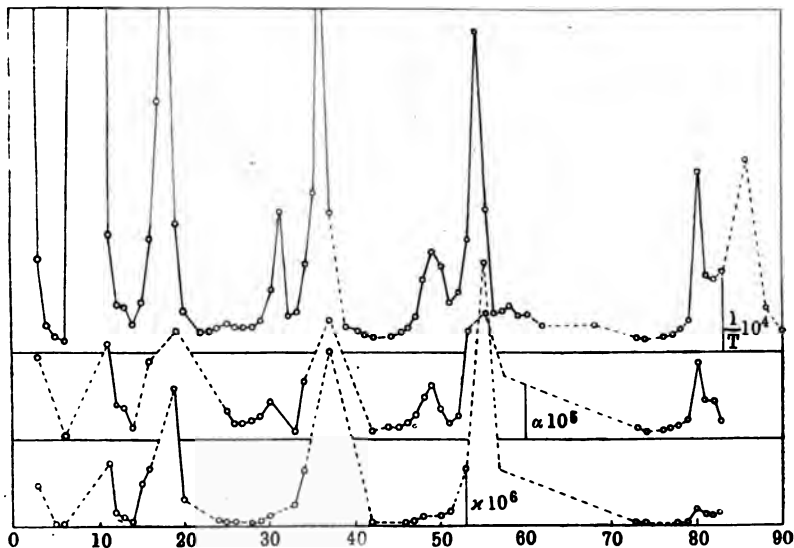
Wir heben als hervorstechende Züge der Kurve hervor: die steilen Maxima an den Stellen der Alkalien, die darauf folgenden absteigenden Äste der Kurve, das flache Minimum in der Mitte der Periode, die aufsteigenden Äste vor dem nächstfolgenden Alkali, die ebenfalls hohen Ordinaten an der Stelle der Edelgase und besonders: die Gleichberechtigung der großen Perioden von 18, 18, 32 Elementen mit den kleinen Perioden am Anfange des

<sup>1)</sup> Elster und Geitel-Festschrift, Braunschweig 1915, S. 152.

Systems von 8 und 8 Individuen, derart, daß in dieser Darstellung des periodischen Systems von einer Unterteilung der großen in zwei kleine Perioden nichts zu bemerken ist.

Später hat man eine Reihe anderer Eigenschaften gefunden, die in Abhängigkeit von dem Atomgewicht (bzw. der Ordnungszahl) ein analoges Verhalten zeigen. In Fig. 26 sind als solche aufgetragen: Kompressibilität  $\kappa$ , Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$ , reziproke Schmelztemperatur  $1/T$  (als umgekehrtes Maß für die Neigung des betreffenden Elementes zum festen Zustande), Eigen-

Fig. 26.



schaften, die nicht, wie das Atomvolumen die Raumerfüllung selbst, sondern die Änderung der Raumerfüllung bei Druck- oder Temperaturänderung betreffen. Diese Kurven laufen derjenigen der Atomvolumina im großen und ganzen parallel, scheinen aber etwas weniger gesetzmäßig. In der Kurve der reziproken Schmelztemperaturen liegen die Maxima nicht bei den Alkali, sondern begrifflicherweise bei den Edelgasen, welche die kleinste Neigung zum festen Zustande haben.

Auch andere Eigenschaften, magnetische, elektrische und thermische (z. B. Verhalten gegenüber dem Dulong-Petitschen Gesetz der spezifischen Wärmen) liefern ähnliche Kurven. Wir wollen unsererseits eine neue Kurve von entsprechendem Verlauf

konstruieren, die nicht empirischen, sondern theoretischen Ursprungs ist. Wir nennen sie die Kurve der „Atomgrößen“ (At.-Gr.). Und zwar verstehen wir unter der „Größe“ des Atoms den Radius des äußersten Bohrschen Kreises, der beim Aufbau des Atoms mitwirkt. Indem wir der systematischen Entwicklung vorgriffen, welche die Berechnung der Atomgröße hinter die eigentliche Theorie der Quantenbahnen setzen müßte, haben wir in § 3, Nr. 4 bereits die Radien der verschiedenen am Atombau beteiligten Quantenbahnen mitgeteilt. Unser Interesse gilt dem größten Radius derselben und seinem Vergleich mit dem Atomvolumen.

Wir stellen uns die schrittweise Synthese der Atome in der Reihenfolge des periodischen Systems vor. Bei jedem Schritt wird ein Elektron mehr angesetzt. Das neue Elektron lagert sich im allgemeinen außen an, da wir voraussetzen können, daß im Innern des Atoms kein Platz für die Einwanderung weiterer Elektronen vorhanden ist. Indem die Zahl der äußeren Elektronen schrittweise anwächst, wird eine Grenze erreicht, die aus Stabilitätsgründen nicht überschritten werden kann. Von da ab bildet sich ein neuer Ring als äußerster, der bisher äußere rückt ins Innere. Man denke an die Jahresringe beim Wachstum eines Baumes.

Unter dem Worte „Elektronenring“ werden wir zunächst an einen äquidistant mit Elektronen besetzten Kreis denken, der wegen des erforderlichen dynamischen Gleichgewichtes (vgl. § 3) mit konstanter Geschwindigkeit in sich umläuft. Indessen wollen wir uns auf diese Vorstellung nicht festlegen. Ein „Ring“ könnte auch aus zwei zusammengehörigen Kreisen in gleichen oder in parallelen Ebenen oder aus allgemeineren regelmäßigen Gebilden bestehen. In jedem Falle ist die Trägheitswirkung einer stationären Bewegung für das Gleichgewicht unentbehrlich. Die Lothar Meyersche Kurve soll uns nun dazu dienen, die Anzahl der Elektronen in dem jeweilig äußersten Ringe zu bestimmen. Wir beginnen dabei mit den Alkalien, den ausgezeichneten Maximis jener Kurve.

#### a) Die Alkalien.

Die Alkalien sind ausgesprochen einwertig und elektropositiv. Dem entspricht am besten die Annahme, daß der äußerste Ring nur von einem Elektron besetzt ist. Wir übernehmen also die



besonders von W. Kossel<sup>1)</sup> vertretene Vorstellung, daß im Fortschritt des periodischen Systems mit jedem Alkali ein neuer Ring gebildet wird, der beim Alkali selbst ein Elektron trägt. Als erstes Alkali gilt gewissermaßen, wie in unserer Tabelle des periodischen Systems, der Wasserstoff. Das eine Wasserstoffelektron läuft im natürlichen (stabilsten) Zustande desselben in dem „ersten Bohrschen Kreise“ vom Radius  $a_1$ , der „ersten Quantenbahn“ (vgl. § 3, S. 68), für welche die „Quantenzahl“ gleich 1 ist. Beim Li haben wir zwei Ringe, einen inneren und einen äußeren. Beim Na, wo ein neuer äußerster Ring hinzutritt, ist dieser der dritte usw.; der Radius des äußersten Ringes werde allemal mit  $a_n$  bezeichnet.

Die Größe des Radius  $a_n$  wird, wie beim Wasserstoff, wesentlich durch die „Quantenzahl“ des betreffenden Ringes bestimmt, eine ganze Zahl, deren eigentliche Bedeutung erst im 4. Kapitel erläutert werden kann. Indem wir ihre Größe unbestimmt lassen, bezeichnen wir sie für Li, Na ... mit  $m_2, m_3 \dots$ , allgemein mit  $m_n$ . Der Zahlenwert von  $m_n$  wird aus den folgenden Betrachtungen herausfallen; wesentlich ist nur, daß für alle Elemente derselben Periode, von dem Alkali bis zum Halogen,  $m_n$  denselben Zahlenwert besitzen soll.

Wir behaupten, daß zur Bestimmung von  $a_n$  näherungsweise die einfache Formel (5) aus § 3 gelte, die in unseren jetzigen Bezeichnungen lautet:

$$(1) \quad a_n = \frac{m_n^2 a_1}{Z_{\text{eff}}}$$

und sich für die Alkalien vereinfacht zu

$$(2) \quad a_n = m_n^2 a_1.$$

Da nämlich das Atom als ganzes neutral sein muß, wird bei einem äußeren Elektron, Ladung  $-e$ , die algebraische Summe der übrigen Ladungen von Kern und inneren Elektronen gleich  $+e$  sein; in der Tat wird die Kernladungszahl  $Z$  durch die  $Z-1$  inneren Elektronen abgeschirmt, so daß [vgl. § 3, Gl. (3)] für die Alkalien  $Z_{\text{eff}} = 1$  wird.

Zahlenmäßig können wir hiernach die Atomgröße der Alkalien nicht bestimmen, solange wir über die Quantenzahl  $m_n$  keine Annahme machen. Wir können aber einsehen, daß diese Atom-

<sup>1)</sup> Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. Ann. d. Phys. 49, 229 (1916).

größe, verglichen mit den im periodischen System benachbarten Atomen, ein Maximum sein wird. Das eine äußere Alkali-Elektron beschreibt seine Bahn nämlich unter der Anziehung der effektiven Kernladung 1. Diese bedeutet das Minimum der möglichen Anziehung. Infolgedessen wird für die Alkalien der Radius der äußeren Elektronenbahn ein Maximum.

### b) Die absteigenden Äste.

Wir gehen von den Alkalien im periodischen System um 1, 2, 3 ... Schritte vorwärts und lassen in unserem Atommodell die Elektronenzahl des äußersten Ringes auf 2, 3, 4 ... anwachsen; dann geht die effektive Kernladung, die beim Alkali gleich 1 war, nach § 3, Gl. (4) über in

$$Z_{\text{eff}} = 2 - s_2, 3 - s_3, 4 - s_4 \dots,$$

allgemein in  $q - s_q$  bei  $q$ -facher Besetzung des äußersten Ringes. Wegen der Neutralität des ganzen Atoms wird nämlich die Kernladung  $Z$  durch die inneren Elektronen abgeschirmt auf  $q$  Einheiten. Indem wir für  $s_q$  die Tabelle 3 von S. 84 benutzen, erhalten wir

für $q = 2$	3	4	5	6	7	8
$Z_{\text{eff}} = 1,75$	2,423	3,043	3,623	4,172	4,695	5,195

Für den Radius  $a_a$  des äußersten Ringes, im Verhältnis zum Wasserstoffradius  $a_1$ , ergibt sich daher bei der Quantenzahl  $m_n$ , d. h. in der  $n$ ten Periode des natürlichen Systems nach Gl. (1):

$$(3) \quad \frac{a_a}{a_1} = \frac{m_n^2}{1,75}, \frac{m_n^2}{2,423}, \frac{m_n^2}{3,043} \dots$$

Um die unbekanntete Quantenzahl  $m_n$  zu eliminieren, wollen wir die Atomgrößen nicht im Verhältnis zum Wasserstoffradius  $a_1$ , sondern im Verhältnis zum Radius  $a_a$  des vorangehenden Alkalis [Gl. (2)] messen. Dadurch ergibt sich die für alle Perioden gleiche Reihe, entsprechend  $q = 2, 3$  und 4

$$(4) \quad \text{Rel. At.-Gr.} = \frac{1}{1,75} = 0,57; \quad \frac{1}{2,423} = 0,41; \quad \frac{1}{3,043} = 0,33.$$

Wir vergleichen diese Werte der Atomgrößen mit dem ebenso berechneten (auf das vorangehende Alkali bezogenen) Atomvolumen in der folgenden Tabelle:

Tabelle 7.

	$q = 2$	$q = 3$	$q = 4$	
Rel. At.-Gr. theor. . . . .	0,57	0,41	0,33	
Rel. At.-Vol. {	III. Periode . . . .	0,57 Mg	0,42 Al	0,51 Si
	IV. " . . . .	0,57 Ca	— Sc	0,23 Ti
	V. " . . . .	0,61 Sr	0,42 Y	0,25 Zr
	VI. " . . . .	0,51 Ba	0,32 La	0,29 Ce
	II. " . . . .	0,36 Be	0,34 B	0,41 } 0,26 } C

Z. B. ist für Mg das At.-Vol. 13,4, dasjenige des vorangehenden Na 23,7. Daraus ergibt sich der Wert 0,57 der Tabelle. Für Al ist das At.-Vol. = 10,0; geteilt durch das Atomvolumen von Na ergibt sich der Wert 0,42 der Tabelle. Entsprechend haben wir für Ca das At.-Vol. = 25,9; für das vorangehende Alkali Kalium ist das At.-Vol. = 45,5, der Quotient ergibt die Zahl 0,57 der Tabelle. Für Sc ist das Atomvolumen unbekannt, für C erhält man 2 Werte, den größeren für Graphit, den kleineren für Diamant usw.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung hier auch zahlenmäßig merkwürdig vollständig, besonders für  $q = 2$  und  $q = 3$ , d. h. in der zweiten und dritten Vertikalreihe des periodischen Systems; in der letzten Horizontalreihe (der zweiten Periode des Systems) sind die Abweichungen größer als in den vorhergehenden Horizontalreihen.

Angesichts dieser Übereinstimmung kann man nicht umhin, mit den absteigenden Ästen der Kurve der Atomvolumina in Zukunft folgende Anschauung zu verbinden: Bei den Alkalien befindet sich das Elektron im äußersten Ringe des Atoms unter dem verhältnismäßig geringen anziehenden Einfluß der effektiven Kernladung 1; seine Bahn ist daher weit ausgedehnt. Bei den alkalischen Erden steht jedes der beiden Elektronen des äußersten Ringes unter Anziehung der effektiven Kernladung 2, die zwar durch eine gewisse Abstoßung seitens des anderen Elektrons verkleinert wird, aber stärker wirkt als die effektive Kernladung bei den Alkalien. Die Bahn zieht sich daher gegenüber derjenigen beim zugehörigen Alkali zusammen. Bei den Erdmetallen haben wir drei äußerste Elektronen und eine weiter verstärkte Anziehung durch die effektive Kernladung; die Ausdehnung der Bahn dieser Elektronen wird daher abermals kleiner usw. Die Vorstellung der sich schrittweise kontrahierenden

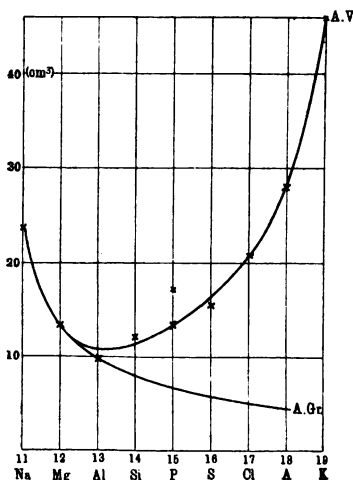
Elektronenbahnen wird noch etwas anschaulicher, wenn wir, was für den vorliegenden Zweck erlaubt ist und durch die Bewegung der Elektronen in ihrer Bahn nahe gelegt wird, die Elektronenladung gleichförmig auf den ganzen Kreis ausgebreitet denken. Statt einer gedachten Bahn erhalten wir dadurch einen materiellen Ring, an dem wir den Einfluß der verschiedenen Anziehungskräfte noch besser verfolgen können.

Nebenbei bemerkt lehrt der Anblick der Tabelle 7, daß der Abfall der absteigenden Äste in der Kurve der Atomvolumina für alle Perioden merklich derselbe ist, wenn wir ihn relativ zu der Höhe des vorangehenden Maximums beurteilen, ein immerhin bemerkenswertes empirisches Resultat, das unabhängig von allen theoretischen Vorstellungen ist.

### c) Fortsetzung, große und kleine Perioden.

In der letzten Vertikalreihe der vorangehenden Tabelle dachten wir uns vier Elektronen im äußersten Ringe angeordnet. Wenn wir

Fig. 27.



fortfahren, die Zahl  $q$  der äußersten Elektronen zu vermehren, wird sich der Ring weiter kontrahieren, wie dies durch Fig. 27, untere Kurve, dargestellt wird. In den kleinen Perioden hat aber das Atomvolumen bereits etwa in der vierten Vertikalreihe des Systems sein Minimum erreicht und beginnt von da ab anzusteigen. Dies zeigt in unserer Figur die obere Kurve, welche die Atomvolumina der Elemente Na bis K darstellt; der Maßstab unserer theoretischen unteren Kurve ist so gewählt, daß sie bei Na mit der empirischen oberen Kurve zusammenfällt. Wir schließen daraus,

daß in den kleinen Perioden irgendeine Stabilitätsbedingung der Anordnung von mehr als vier Elektronen im äußersten Ringe entgegenstehe.

Anders bei den großen Perioden. Hier reichen die absteigenden Äste der Atomvolumina bis  $q = 8$ . Die Atomgrößen

werden auch hier für alle Perioden gleich, wenn wir sie wieder relativ zu dem letzt vorangegangenen Alkali rechnen. Indem wir von der sechsten Periode, wo die Atomvolumina der seltenen Erden schlecht bekannt sind, absehen, vergleichen wir die für  $q = 5$  bis  $q = 8$  gerechneten Atomgrößen mit den Atomvolumina in der vierten und fünften Periode, ebenfalls bezogen auf das letzt vorangegangene Alkali:

Tabelle 8.

	$q = 5$	$q = 6$	$q = 7$	$q = 8$
Rel. A.-Gr. theor. . . . .	0,27	0,24	0,21	0,19
Rel. At.-Vol. { IV. Periode . . .	0,21 V	0,17 Cr	0,164 Mn	0,156 Fe
{ V.     "     . . .	0,20 Nb	0,19 Mo	?	0,147 Ru

Hier liegen die beobachteten Atomvolumina durchweg unterhalb der gerechneten Atomgrößen; der Gang der letzteren ist bereits in Fig. 27 durch die dort verzeichnete untere Kurve veranschaulicht. Von  $q = 8$  ab muß in den großen Perioden eine unbekannte Stabilitätsbedingung wirksam werden, welche der weiteren Kontraktion des äußersten Ringes im Wege steht und den absteigenden in einen aufsteigenden Ast übergehen läßt.

Noch sei erwähnt, daß es — nach Grüneisen<sup>1)</sup> — eine elektrische Eigenschaft, nämlich das „atomare Leitvermögen bei korrespondierenden Temperaturen“ gibt, welches nach Art des Atomvolumens aufgetragen, von den Alkalien aus in den kleinen Perioden durchweg abfällt, bei welchem also die absteigenden Äste nicht durch aufsteigende Äste abgelöst werden. Hier zeigt sich also dasjenige Verhalten, welches wir in Fig. 27 bei unserer Atomgröße zunächst erwartet hätten. In den großen Perioden fällt die „atomare Leitfähigkeit“ von den Alkalien aus ebenfalls gleichmäßig ab bis zu den Triaden, springt aber bei den Elementen Cu, Ag, Au zu einem sekundären Maximum in die Höhe, um von da aus bis zum Ende der großen Periode wieder gleichmäßig abzufallen.

#### d) Kritische Schlußbemerkungen.

Schließlich kommen wir auf einen generellen Einwand, der sich dem Leser wahrscheinlich schon bei der bisherigen Entwicklung

<sup>1)</sup> Deutsche Physikal. Gesellschaft 20, 53 (1918). Vgl. auch C. Benedicks Jahrbuch der Radioaktivität 13, 351 (1916).

aufgedrängt haben wird und der die tabellarisch aufgeführten Zahlenkoinzidenzen gegenstandslos zu machen scheint. Die Atomgröße ist eine lineare Abmessung des Atoms, das Atomvolumen eine kubische. Man könnte vielleicht anführen, daß bei scheibenförmiger Ausbildung des Atoms, wie sie durch das Bild eines äußeren Elektronenringes nahe gelegt wird, nicht die dritte, sondern eher die zweite Potenz des Radius dieses Ringes für die Berechnung des Atomvolumens herangezogen werden könnte; in keinem Falle aber ist die Proportionalität des Atomvolumens mit der ersten Potenz des Ringradius verständlich. Das wir diese in unseren Zahlentabellen vorfinden, ist daher mehr eine interessante Bemerkung als eine Theorie der Lothar Meyerschen Kurve.

In der Tat wollten wir auch nur ein neues Analogon zu dieser Kurve geben; eine begründete Theorie derselben müßte tiefer auf die Bedingungen des festen (mikrokristallinen) Zustandes der Elemente eingehen<sup>1)</sup>. Die Raumerfüllung der Kristalle wird nicht allein bestimmt durch die Abmessungen des einzelnen Atoms, sondern durch die gegenseitigen Bindungen der Nachbaratome und ihre Anordnung im Atomgitter. Von diesen Umständen war aber in unserer Berechnung der Atomgröße nicht die Rede. Diese bezog sich eher auf den isolierten gasförmigen Zustand des Atoms als auf seine Einlagerung in ein festes Kristallgitter.

Trotzdem ist unser Studium der Atomgrößen in mehrfacher Hinsicht lehrreich und regt Gesichtspunkte für den weiteren Ausbau der Atommodelle und für die Auffassung des periodischen Systems der Elemente an: das chemische Verhalten der Elemente wird in Beziehung gebracht zu der Elektronenzahl im Äußeren des Atoms; die maximale Besetzung des äußeren Elektronenringes wird gleichgesetzt der Anzahl der Elemente in den einzelnen Perioden des Systems; die abfallenden Äste der Lothar Meyerschen Kurve werden mit der Zunahme der Valenz und

---

<sup>1)</sup> Dies tun neuerdings Born und Landé, indem sie die Elementarkuben der Kristalle NaCl, KCl, LiF usw. berechnen. Ihre Resultate sind geeignet, die im vorstehenden gemachten Annahmen in einigen Punkten zu korrigieren. Vgl. Deutsche Phys. Ges. 20, 202 u. 210 (1918). Sehr beachtenswert sind auch die räumlichen Elektronen-Konfigurationen (von kubischer oder tetraëdrischer Symmetrie), die dieselben Verfasser an die Stelle der ebenen Ringanordnungen treten lassen. Vgl. ebenda 20, 230 und Berliner Sitzungsber. 1919, S. 101.

der damit zusammenhängenden effektiven Kernladung gedanklich verknüpft; die aufsteigenden Äste weisen auf eine unbekannte Stabilitätsbedingung für die äußeren Elektronen hin. Wir glauben, daß, in dieser Weise vorsichtig und unbestimmt gefaßt, unser Vergleich zwischen Atomgröße und Atomvolumen berechtigt und fruchtbar bleibt. Wir sehen in ihm aber nicht, wie z. B. in den Verschiebungssätzen oder in den Ergebnissen der Spektroskopie, einen Beweis für die Richtigkeit unserer Atomtheorie, sondern nur einen Wegweiser zur weiteren Orientierung.

## § 6.

### Periphere und zentrale Eigenschaften des Atoms.

#### Sichtbare und Röntgenspektren. Atomphysik und Kernphysik.

In den Erörterungen des vorigen Paragraphen haben wir eine ausgesprochen äußerliche Eigenschaft des Atoms studiert, die Raumbeanspruchung desselben. Ihr Zusammenhang mit den Valenzverhältnissen und dem Bau des periodischen Systems in der Lothar Meyerschen Kurve zeigt, daß die chemischen Wirkungen auf äußerlichen Eigenschaften der Atome beruhen. In der Tat regeln sie die auswärtigen Beziehungen der Atome zueinander und beruhen auf der Anzahl und Anordnung der äußeren Valenzelektronen. Auch die elastischen und Kohäsionseigenschaften der Atome, sowie die elektrische Leitfähigkeit und die magnetische Suszeptibilität zeigen einen analogen Verlauf wie die Atomvolumina und erweisen sich dadurch ebenfalls als äußere Eigenschaften des Atoms.

Aber auch die Vorgänge, die zur Emission der sichtbaren Spektren Anlaß geben, spielen sich an der Peripherie des Atoms ab. Die Spektren der Alkalien zeigen eine wesentlich gleiche Bauart, trotz ihrer stark voneinander abweichenden Ordnungszahlen  $Z = 3, 11, 19, 37, 55$  und der dadurch bedingten zunehmenden Komplikation des inneren Atombaues. Gleichartig ist in der Reihe der Alkalien nur die periphere Anordnung der Elektronen; diese genügt aber, um eine wesentliche Gleichartigkeit ihrer sichtbaren Spektren zu veranlassen. Ebenso entsprechen sich die Spektren von Mg, Ca, Sr, Ba, ebenso die von Zn, Cd, Hg. Fast überall erweist sich die Stellung des Elementes in seiner Periode, nicht die Stellung im Gesamtsystem — die Ordnungszahl — als maßgebend. Die

letztere schimmert nur durch in dem Umstande, daß die Spektrallinien im allgemeinen keine einfachen Linien sind, sondern aus zwei oder drei zusammengehörigen, im Spektrum mehr oder minder benachbarten Teillinien bestehen. Die Schwingungsdifferenzen dieser „Dubletts“ und „Tripletts“ nehmen gesetzmäßig zu mit dem Atomgewicht, wie man früher sagte, mit der Ordnungszahl oder Kernladung, wie man jetzt sagen wird. Aber die Rolle, die die Kernladung sonst bei den optischen Spektren spielt, ist doch nur eine nebensächliche.

Anders bei den Röntgenspektren. Bei diesen ist die Ordnungszahl maßgebend, derart, daß man aus der Ordnungszahl des Elementes die betreffende Röntgenlinie berechnen kann (oder in Kürze berechnen können wird) und daß man umgekehrt aus dem Röntgenspektrum die Ordnungszahl eindeutig bestimmen kann. Die Schwingungszahl einer bestimmten Röntgenlinie, z. B. der Hauptlinie der *K*-Serie (vgl. das nächste Kapitel, § 4), schreitet einheitlich und stetig mit der Ordnungszahl durch das ganze System der Elemente fort, ohne eine Spur von Periodizität zu zeigen. Hier ist nicht die Stellung des Elementes innerhalb der Periode des Systems, sondern innerhalb des Gesamtsystems ausschlaggebend.

Was bedeutet es nun, daß in den Röntgenspektren die Ordnungszahl des Elementes, seine Kernladung, so deutlich in die Erscheinung tritt, während sie sich in den Spektren des sichtbaren Gebietes verbirgt? Dieses bedeutet, daß der Ort für die Entstehung des Röntgenspektrums das Innerste des Atoms, die unmittelbare Nähe des Kernes ist, daß dagegen an der Peripherie des Atoms, wo die optischen Spektren entstehen, die Kernladung durch die Atmosphäre der inneren Elektronen abgeschirmt ist. Ihrem zentralen Ursprung in Kernnähe, wo die Kräfte am stärksten und ursprünglichsten sind, verdanken die Röntgenspektren ihre durchdringende Kraft und Härte. Sie verlieren damit gleichzeitig jede Beziehung zum periodischen Aufbau des natürlichen Systems.

Der Kern und die ihn umgebenden innersten Regionen des Atoms sind nicht periodisch, sondern hinsichtlich der Stärke der Kraftfelder mit fortschreitender Ordnungszahl fortschreitend aufgebaut. Die Periodizität ist eine äußerliche, keine innere Eigenschaft des Atombaus. Wichtiger als die Periodi-



zität ist im System der Elemente die gleichmäßig fortschreitende Kernladung.

Andererseits verdanken die optischen Spektren ihrem peripheren Ursprunge das periodische Verhalten, das chemisch ähnliche Elemente verbindet. Sie bedürfen zu ihrer Anregung nur geringer Energie, verglichen mit den außerordentlichen Energiemengen, die im Atominnern zur Verfügung stehen und zu der Erregung von Röntgenstrahlen erforderlich sind. An der Atomoberfläche spielen sich die Geschehnisse in mäßigem Maßstabe ab, im Atominnern sind sie ins Außerordentliche gesteigert. Durch die Elektronenwolke hindurch, welche die Kernladung vor der Außenwelt verbirgt, macht sich diese in den optischen Spektren nur sekundär (Dublettgröße usw.) geltend.

Stammen die Röntgenspektren aus der Kernnähe, so stammt die Radioaktivität aus dem Kern selbst. Sie greift durch Umwandlung des Kernes, nach den Regeln der Verschiebungssätze, den Charakter des Elementes an. Die Radioaktivität ist daher — neben den Trägheits- und Schwerewirkungen, die sich in den Atomgewichten äußern — die einzige Quelle, aus der wir Aufschlüsse über den inneren Aufbau der Kerne schöpfen können. Können wir aber solche Aufschlüsse überhaupt erwarten? Sollen wir nicht den Kern, ebenso wie das Elektron, als letzte, wirklich unteilbare Einheit ansehen? Haben wir das Bedürfnis und die Möglichkeit, hier weiter zu zergliedern? Oder sind vielleicht die Heliumkerne, die Elektronen und die hypothetischen Wasserstoffkerne (vgl. S. 95) im Kern der radioaktiven Stoffe strukturell gar nicht vorgebildet, entstehen vielmehr erst im Augenblicke der radioaktiven Emission aus dem zunächst ungeformten Energie- und Massenvorrat des Kernes?

Der radioaktive Forscher wird diesen Einwand fraglos als ungesund zurückweisen. Die Emission von Heliumkernen und Elektronen aus den Kernen der schweren Elemente verlangt eine Analyse der Kerne, die Tendenz zur Ganzzahligkeit und die ganzzahligen Regelmäßigkeiten in den Atomgewichten liefern positives Material dazu. Die Ganzzahligkeit legt den Aufbau der Kerne aus Wasserstoffkernen nahe, die durch Elektronen zusammen gebunden und teilweise neutralisiert zu denken wären. Z. B. müßte der Heliumkern (Masse 4, Ladung 2) bestehen aus vier Wasserstoffkernen und zwei Elektronen. In der Bezeichnung von

Lenz<sup>1)</sup> wäre der Heliumkern zu vermuten als eine „invertierte Sauerstoffmolekel“ (Fig. 21), bei der die vier (äußeren) Elektronen durch vier Wasserstoffkerne, die zwei Sauerstoffkerne durch zwei Elektronen zu ersetzen sind; die absolute Größe des Modells verkleinert sich hierbei von selbst ins Subatomare.

Wir wenden uns zurück zur eigentlichen „Atomphysik“ und fragen, welche allgemeinen Gesichtspunkte sich für die Anordnung der Elektronen um den Kern, für den Bau unseres Mikroplanetensystems aufstellen lassen. In dieser Hinsicht sind namentlich die Erfahrungen bei den isotopen Elementen lehrreich. Zwei isotope Elemente können chemisch nicht getrennt werden (z. B. Radium und Mesothorium oder Thorium und Ionium oder Thorium und Radiothorium); sie haben also gleichen Aufbau der peripheren Teile des Atoms, auf die es bei den chemischen Reaktionen allein ankommt. Zwei isotope Elemente haben auch gleiche Spektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiete (z. B. Thorium und Ionium oder Mischungen beider, oder Blei und Radiumblei); auch diese Gleichheit läßt — mit außerordentlicher Schärfe — auf gleiche äußere Anordnung der Elektronen schließen. Zwei isotope Elemente haben aber auch gleiche Röntgenspektren (z. B. Blei und RaG nach Siegbahn und Stenström); also stimmen sie auch im inneren Aufbau der Elektronen genau überein. Der ganze Atombau wird demnach eindeutig durch die Kernladung, die Ordnungszahl, beherrscht; bei gleicher Kernladung gleicher Atombau, trotz verschiedenen Atomgewichtes und verschiedenen radioaktiven Ursprungs. Wenn der Zerfall weiter fortschreitet und die Kernladung sich ändert, stellt sich sofort die neue Elektronenanordnung zwangsläufig her, die zu der neuen Kernladung gehört. Kennen wir auch noch nicht den Atombau in seinen Einzelheiten, so kennen wir doch das Gesetz, von dem er beherrscht wird, das Gesetz, das von der Kernladung durch Vermittelung der elektrischen Anziehungen und Abstoßungen diktiert wird. Der Atombau wird einheitlich von innen heraus geregelt, durch die Größe der Kernladung, auf elektrischem Wege.

Schwieriger liegt die Frage, wie sich zahlenmäßig die Elektronen auf die einzelnen Ringe des Atoms verteilen. Zwar haben

---

<sup>1)</sup> Münchener Akademie 1918, S. 355.

wir in den Röntgenspektren bereits das Material in Händen, aus dem heraus diese Frage ihre bestimmte Antwort finden wird. Aber wir können dieses Material noch nicht vollständig deuten. Das nächste Kapitel wird Näheres darüber bringen. Hier sollen nur die unbestimmteren Anhaltspunkte besprochen werden, die sich aus dem periodischen System der Elemente ergeben.

Unabhängig von den im vorigen Paragraphen beschriebenen speziellen Vorstellungen folgt aus dem periodischen System, daß bei fortgesetztem Einbau neuer Elektronen die äußere Elektronen-anordnung in gewissen Perioden wiederkehrt. Man kann dies kaum anders deuten, als daß ein Ring (allgemeiner eine stabile Konfiguration) sich schließt und ein neuer Ring angesetzt wird. Der äußere abgeschlossene Ring wird dadurch zu einem inneren Ring des Atoms; die Periodenzahlen des Systems geben somit einen Anhalt für die mutmaßlichen Besetzungszahlen der aufeinanderfolgenden inneren Ringe.

Es ist aber nicht gesagt, daß beim Fortschreiten im System die Elektronenzahlen der inneren Ringe durchaus gleich und gleich der Zahl bleiben müßten, mit der sie bei einem früheren Element als äußere Ringe abgeschlossen wurden. Man kann sich leicht vorstellen, daß die Stabilitätsverhältnisse in einem inneren Ringe anders, und zwar günstiger liegen als bei demselben Ringe, wenn er den äußersten Ring des Atoms bildet. Er würde dann als innerer Ring (infolge der abstoßenden Wirkung durch die hinzugetretenen äußeren Elektronen) ein oder mehrere Elektronen mehr fassen können, als an der Peripherie des Atoms. Infolgedessen könnte es vorkommen, daß an gewissen Stellen des periodischen Systems das jeweils neu hinzutretende Elektron nicht außen angesetzt, sondern innen eingebaut wird. Als solche Stellen kämen in Betracht die Triaden FeCoNi, RuRhPd, OsIrPt und die ganze Gruppe der seltenen Erden. Diese Elemente stehen sich chemisch sehr nahe, haben also vermutlich die gleiche Zahl und Anordnung der äußeren Elektronen. Daß sie keine Isotopen sind, sondern sich durch regelmäßiges Fortschreiten der Kernladung unterscheiden, beweisen neben ihren immerhin vorhandenen chemischen Differenzen vor allem ihre Röntgenspektren. Es ist also anzunehmen, daß an solchen Stellen des periodischen Systems das neu hinzukommende Elektron einem inneren Ringe aufgezwungen, nicht außen gelagert wird. An solchen Stellen wird also mutmaßlich die Besetzungszahl eines inneren

Ringes um eine oder mehrere Einheiten zunehmen. Infolgedessen brauchen die Besetzungszahlen der inneren Ringe nicht durchgehends und genau den Periodenzahlen des natürlichen Systems, in unserer Zählung

2, 8, 8, 18, 18, 32,

gleich zu sein, sondern können sie bei den höheren Elementen um eine oder mehrere Einheiten übertreffen. Immerhin aber werden jene einen gewissen Anhalt für diese geben können; die genauen Zahlen müssen schließlich aus den Röntgenspektren entnommen werden.

Wir sehen daraus, welche besondere Bedeutung für die Atomphysik der Untersuchung der Röntgenspektren zukommt, zu der wir uns nun wenden: Chemie, Mechanik, Optik bleiben an der Peripherie des Atoms; nur die Röntgenstrahlen führen in die zentralen Teile des Atoms; darüber hinaus verspricht uns die Radioaktivität eines Tages den Zugang zu den Geheimnissen der Kernphysik.

---

### 3. Kapitel.

## Die Röntgenspektren.

### § 1.

#### Die Lauesche Entdeckung<sup>1)</sup>.

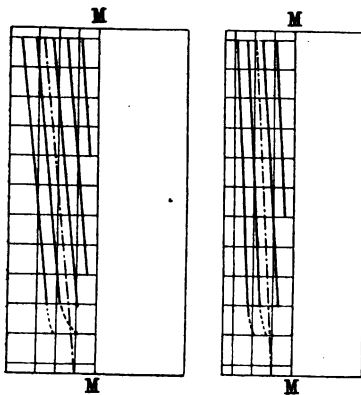
In unserem vorbereitenden Bericht über Röntgenstrahlen (1. Kap., § 5) haben wir die Röntgenstrahlung als transversale Wellenstrahlung erkannt. Wir sprachen von der Wellenlänge und dem Spektrum der Röntgenstrahlung, und zwar sowohl bei der Eigenstrahlung, dem für das Antikathodenmaterial charakteristischen Bestandteil, den freien Schwingungen der Antikathodenelektronen, als auch bei der Bremsstrahlung, dem für die Röhrenspannung charakteristischen Bestandteil, der erzwungenen Ausstrahlung der Kathodenstrahlelektronen. Dabei wurde das Spektrum der Eigenstrahlung den experimentellen Belegen vorgreifend als Linienspektrum, d. h. als diskrete Folge einzelner Wellenlängen, das Spektrum der Bremsstrahlung als kontinuierliches Spektrum beschrieben, welches sich von den langen Wellenlängen aus über ein Gebiet maximaler Intensität bis zu einer scharf definierten kurzwelligen Grenze hin erstreckt. Beide Male ist die Wellenlänge (die vorherrschende Wellenlänge, der Wellenlängenbereich des Intensitätsmaximums) ein umgekehrtes Maß für die Härte, ein direktes Maß für die Weichheit der Röntgenstrahlen.

Wie mißt man nun die Röntgenwellenlängen? Die allgemeinen Eigenschaften der Röntgenstrahlen, verglichen mit den-

<sup>1)</sup> Einen zusammenfassenden Bericht über seine Entdeckung gibt Laue im Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik 11, 308 (1914). Die Anwendung auf die Kristallanalyse schildert das Buch von W. H. Bragg, X-Rays und Crystal-Structure. London 1916 bei Bell.

jenigen des Lichtes, zeigen, daß ihre Wellenlängen außerordentlich viel kleiner sein müssen, als die optischen Wellenlängen. In der Optik ist das beste Verfahren der Wellenlängenmessung, das einzige, welches zu absoluten Bestimmungen der Wellenlänge führt, die Beugung. Indem man die Orte der Beugungsmaxima oder Minima mißt, vergleicht man die Wellenlänge mit den Abmessungen der beugenden Öffnung und führt sie dadurch auf absolutes Maß zurück. Je größer die Wellenlänge des benutzten Lichtes, desto größer die Abstände der Beugungsfransen, desto stärker die Abweichung vom geradlinigen Strahlengange: Rot wird stärker gebeugt als Blau, bei gleicher Größe der beugenden Öffnung. Umgekehrt: Je kleiner die beugende Öffnung, desto

Fig. 28a und b.



größer der Beugungswinkel bei gleicher Größe der Wellenlänge des Lichtes. Jedenfalls müssen hiernach die Abmessungen des Beugungsapparates bei den Röntgenstrahlen außerordentlich viel feiner gewählt werden als beim gewöhnlichen Licht.

Schon Röntgen hatte 1895 vorläufige Beugungsversuche an seinen X-Strahlen angestellt, mit negativem Erfolg. Angebliche positive Ergebnisse anderer Beobachter erwiesen sich in der Folge als optische Täuschungen,

Halbschattenerscheinungen, die durch die Verteilung der Sekundärstrahlung hervorgerufen waren. Sachgemäße Beugungsaufnahmen wurden zuerst 1900 von Haga und Wind angestellt, mit einem konvergierenden keilförmigen Spalt, dessen Öffnung von einigen  $\mu$  am oberen Ende bis zu einigen  $\mu\mu$  am unteren Ende abnahm. Der Beugungseffekt sollte sich an einer Verbreiterung der photographischen Schwärzung am unteren Ende des Spaltes zeigen. Bei einer verfeinerten Wiederholung dieser Aufnahmen erhielten Walter und Pohl Platten, die Verf. genau berechnete, nachdem sie P. P. Koch aufs sorgsamste nach den von ihm ersonnenen Methoden ausphotometriert hatte. Aus einer Aufnahme mit harter Röntgenstrahlung wurde als vorherrschende Wellenlänge („Impulsbreite“, wie man damals sagte)

$\lambda \cong 4 \cdot 10^{-9}$  cm errechnet. Die Wellenlänge des gelben Lichtes ist  $6 \cdot 10^{-6}$  cm.

Daß die Wellenlänge qualitativ für die Härte der Röntgenröhre maßgebend ist, erkennt man aus dem Vergleich der beiden von Koch photometrierten Beugungsaufnahmen (Fig. 28a und b) von Haga und Wind, a mit einer sehr weichen, b mit einer harten Röhre gewonnen. Sie geben beide die linke Hälfte der Aufnahme des keilförmigen Spaltes, dessen geometrischer Schattenriß durch die strichpunktierte Linie angedeutet ist (die rechte Hälfte ist symmetrisch zu der Mittellinie  $MM$  hinzuzudenken). Die ausgezogenen Linien stellen Kurven gleicher Schwärzung auf der photographischen Platte dar, wobei die Größe der Schwärzung von der Mitte nach der Seite hin abnimmt. Bei fehlender Beugung (Wellenlänge  $\lambda = 0$ ) würde Schwärzung nur innerhalb des geometrischen Schattenrisses und eines anschließenden Halbschattengebietes vorhanden sein. Das Charakteristische ist nun, daß sich in Fig. 28b (harte Röhre) die Kurven gleicher Schwärzung enger an die geometrische Projektion des Spaltes anschließen als in Fig. 28a (weiche Röhre); die Beugung, d. h. die Abweichung des Strahlenganges von demjenigen der geometrischen Optik, ist also geringer bei größerer Härte; der größeren Härte entspricht die kleinere Wellenlänge.

Schon im nächsten Jahre (1912) sollte diese Wellenlängenbestimmung an Sicherheit und Schärfe in ungeahnter Weise übertroffen werden durch die Lauesche Entdeckung.

In der Optik ist wirksamer als der Beugungsspalt das Beugungsgitter, wirksamer sowohl durch seine Lichtstärke wie durch seine auflösende Kraft. Die Wirkung des Beugungsgitters beruht auf der regelmäßigen Aufeinanderfolge der Gitterstriche, deren Abstand die „Gitterkonstante“  $a$  heißen möge; Breite und Form der Gitterstriche sind ohne Einfluß auf die Beugungswinkel und machen sich nur sekundär geltend in der Intensitätsverteilung auf die Spektren verschiedener Ordnung.

Die Theorie des Beugungsgitters gehört zu den bekanntesten Dingen der Wellenoptik. Einige Grundzüge derselben müssen wir hier trotzdem entwickeln, um die Wurzel der Laueschen Entdeckung bloßzulegen.

In Fig. 29 zeichnen wir einen Durchschnitt durch das Gitter; 1, 2, 3, ... sind die Spuren der Gitterstriche, die Abstände (1, 2) = (2, 3) = ... sind gleich der Gitterkonstanten  $a$ . Das einfallende

Strahlenbündel habe den Richtungskosinus  $\alpha_0$  gegen die Gitterspur 1, 2, 3, ..., eines der austretenden gebeugten Strahlenbündel den Richtungskosinus  $\alpha$  gegen dieselbe Gerade. ( $\alpha_0$  und  $\alpha$  sind zugleich die Sinus des Einfallswinkels und Austrittswinkels.) Im Sinne des Huygensschen Prinzips denken wir uns von jedem Gitterstrich Strahlen nach allen möglichen Richtungen ausgehen.  $\alpha$  möge also zunächst als ganz beliebiger Winkel gedacht werden. In der Figur ist der Fall des durchgehenden Lichtes dargestellt; indem man die gebeugten Strahlen in der Figur um die Achse 1, 2, 3, ... umklappt, erhält man den Fall des durch Beugung reflektierten Lichtes.

Die Theorie des Beugungsgitters ist in der Gleichung enthalten:

$$(1) \quad a(\alpha - \alpha_0) = h\lambda.$$

Hier bedeutet die linke Seite den Gangunterschied des durch die Öffnung 1 gehenden Strahles gegenüber dem durch die Öffnung 2 gehenden (und überhaupt den Gangunterschied jedes solchen Strahles gegen seinen Nachbarstrahl). Es ist nämlich  $a\alpha = 1P$  der Gangunterschied zwischen den gebeugten Halbstrahlen durch 1 und 2 und ebenso  $a\alpha_0 = Q2$  der Gangunterschied zwischen den einfallenden Halbstrahlen durch 2 und 1. Unsere Gleichung verlangt also,

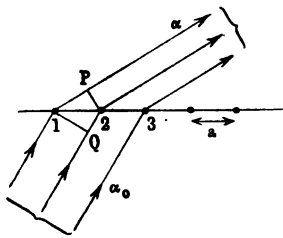


Fig. 29.

daß der Gangunterschied im gesamten Strahlengange gleich einer Wellenlänge oder gleich einem Vielfachen derselben sein solle ( $h$  ganze Zahl). Alsdann ergibt sich Verstärkung durch Interferenz, d. h. ein Beugungsmaximum; die Beugungsminima, Aufhebung der Intensität durch Interferenz, erhält man, indem man  $h = \frac{1}{2}$  oder einer ganzen Zahl  $+\frac{1}{2}$  wählt.

Gl. (1) zeigt zunächst, daß das Beugungsgitter ein Spektralapparat ist; für jede Wellenlänge  $\lambda$  bestimmt sie einen anderen Beugungswinkel: Einfallendes weißes Licht wird also in seine spektralen Bestandteile auseinandergelegt. Wiederum wird Rot stärker abgebeugt als Blau. Man erhält ein Spektrum 1. Ordnung für  $h = 1$ , ein Spektrum 2. Ordnung für  $h = 2$  usw.  $h = 0$  entspricht dem direkten Licht, welches nicht spektral zerlegt wird. Auf der anderen Seite des direkten Strahles treten



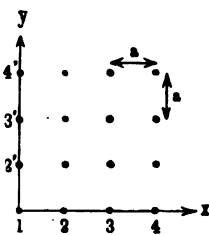
ebenfalls Spektren erster, zweiter ... Ordnung auf für  $h = -1$ ,  $h = -2$ , ... Die Trennung der Farben (Dispersion) ist im Spektrum 2. Ordnung doppelt so groß wie im Spektrum 1. Ordnung usf. Weiter lehrt Gl. (1), daß die Gitterkonstante  $a$  größer als  $\lambda$  sein muß, aber auch nicht zu groß gegen  $\lambda$  sein darf. Wäre nämlich  $a < \lambda$ , so wäre  $h \frac{\lambda}{a} > 1$ , könnte also nicht, wie Gl. (1)

fordert, gleich  $\alpha - \alpha_0$  sein, welche Größe als Differenz zweier Richtungskosinusse  $< 1$  ist. Ist dagegen  $a \geq \lambda$ , so wird  $\alpha - \alpha_0$  für mäßige Werte von  $h$  sehr klein, die Spektren 1., 2. ... Ordnung liegen, auf einem Schirm aufgefangen, dicht neben dem direkten Licht; die Dispersion wird ungenügend, und das Gitter versagt in seiner Eigenschaft als Spektralapparat. Bei den vorzüglichen Rowlandgittern beträgt  $a/\lambda$  weniger als 10 Einheiten.

Ausschlaggebend für die Güte eines Gitters ist neben der Gitterkonstanten  $a$  die Strichzahl  $N$  des Gitters. Sie bedingt nicht nur die Lichtstärke der Beugungsspektren, wie unmittelbar einleuchtend ist, sondern auch die Auflösungskraft des Gitters, d. h. die Fähigkeit, Spektrallinien von wenig verschiedener Wellenlänge zu trennen und meßbar zu machen. Die Auflösungskraft ist direkt durch die Strichzahl  $N$  gegeben.

Von dem Strichgitter gehen wir über zu dem Kreuzgitter. Jedermann kennt die schönen Beugungsspektren, die sich dem Auge beim Durchschauen durch ein Gewebe nach einer entfernten Lichtquelle hin darbieten. Wir denken insbesondere an ein quadratisches System feiner Öffnungen, lassen also die Fäden des Gewebes senkrecht zueinander laufen und nehmen sie als verhältnismäßig dick an, so daß die lichtdurchlassenden Zwischenräume als punktförmig angesehen werden können. Der Abstand je zweier Nachbaröffnungen heiße wieder „Gitterkonstante“  $a$ . In Fig. 30 fassen wir zwei Reihen solcher Öffnungen als  $x$ - und  $y$ -Achse zusammen; eine  $z$ -Achse legen wir senkrecht zu beiden. Den Strahlengang für das einfallende und gebeugte Licht können wir in die Ebene der Figur nicht eintragen, da er im Raume liegt. Wir können aber nichtsdestoweniger genau so wie bei Fig. 29 sagen:  $\alpha_0, \beta_0$  seien die Richtungskosinus des einfallenden Strahles gegen die  $x$ - und  $y$ -Achse,  $\alpha, \beta$  die des gebeugten Strahles.

Fig. 30.



In dem gebeugten Strahl sollen sich die Anteile aller Öffnungen durch Interferenz verstärken. Z. B. die Anteile von 1 und 2. Dazu muß sein

$$(2) \quad a(\alpha - \alpha_0) = h_1 \lambda,$$

$\lambda_1 =$  ganze Zahl; die Projektion des Abstandes  $a$  der Gitterpunkte 1 und 2 auf den einfallenden und gebeugten Strahl liefert genau das Bild von Fig. 29 (nur ist gegebenenfalls die obere und untere Halbebene in Fig. 29 jetzt räumlich gegeneinander geneigt zu denken) und somit den Beweis von (2); ebenso sollen sich die Anteile von 1 und 2' durch Interferenz verstärken. Hierzu muß sein

$$(2') \quad a(\beta - \beta_0) = h_2 \lambda,$$

$h_2 =$  ganze Zahl; auch diese Gleichung liest man aus Fig. 29 ab, wenn man den Abstand von 1 und 2' auf den einfallenden und gebeugten Strahl projiziert. Wenn aber 1 mit 2 und 2' im Sinne interferenzmäßiger Verstärkung zusammenwirkt, so wirkt jede Öffnung mit jeder im gleichen Sinne zusammen, indem alsdann der Gangunterschied für je zwei Öffnungen eine ganze Anzahl von Wellenlängen beträgt.

Auch das Kreuzgitter löst das einfallende Licht in seine spektralen Bestandteile auf; denn aus den Gl. (2) und (2') bestimmt sich für jedes  $\lambda$  bei vorgegebenem  $h_1$  und  $h_2$  eine andere Richtung ( $\alpha, \beta$ ) des abgebeugten Strahls. Wir konstruieren diesen Strahl folgendermaßen: Um die  $x$ -Achse der Fig. 30 schlagen wir einen Kegel derart, daß der Kosinus seines Öffnungswinkels gleich dem Richtungskosinus  $\alpha$  ist, wie er sich aus Gl. (2) berechnet. Ebenso um die  $y$ -Achse einen Kegel, welcher in derselben Weise durch den Richtungskosinus  $\beta$  aus Gl. (2') bestimmt ist. Beide Kegel schneiden sich in dem gesuchten Strahl (und in dem zur  $xy$ -Ebene symmetrischen Strahl, bei dem das Kreuzgitter als Reflexionsgitter wirkt). Unsere Konstruktion gilt für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$ . Bei geändertem  $\lambda$  sind die Öffnungen der Kegel gemäß (2) und (2') abzuändern und es ergibt sich daher eine andere Richtung des abgebeugten Strahles. Wir erhalten so bei vorgegebenem  $h_1, h_2$  ein Spektrum, welches zu den beiden Ordnungszahlen  $h_1, h_2$  gehört und, indem wir  $h_1, h_2$  wechseln lassen, eine zweifache Mannigfaltigkeit solcher Spektren. Jedes dieser Spektren wiederholt die vollständige Reihe der Spektralfarben von Rot (außen) bis Violett (innen), mit

Ausnahme des „Spektrums“  $(0,0)$ , der Verlängerung des einfallenden Strahles, welcher nicht spektral zerlegt wird. Die Spektren  $(1,0)$ ,  $(2,0)$ ,  $(3,0)$ , ... liegen in der Ebene durch den einfallenden Strahl und die  $x$ -Achse, die Spektren  $(0,1)$ ,  $(0,2)$ ,  $(0,3)$ , ... in der Ebene durch einfallenden Strahl und  $y$ -Achse. Die Spektren  $(1,1)$ ,  $(2,2)$ ,  $(3,3)$ , ... ferner befinden sich in der Ebene durch den einfallenden Strahl und die Winkelhalbierende der  $x$ - und  $y$ -Achse usw. Außer den Spektren  $(+h_1, +h_2)$  gibt es, den anderen Quadranten der  $xy$ -Ebene zugeordnet, auch Spektren  $(+h_1, -h_2)$ ,  $(-h_1, +h_2)$  und  $(-h_1, -h_2)$ . Wie beim Strichgitter muß  $a > \lambda$  und darf nicht  $a \geq \lambda$  sein. Die Gleichungen (2) und (2') enthalten die Theorie des Kreuzgitters, so wie (1) die Theorie des Strichgitters enthielt. Bezüglich der Auflösungskraft des Kreuzgitters kommt die Anzahl  $N_1$ ,  $N_2$  der Gitteröffnungen in der einen oder anderen Richtung in Betracht.

Von dem Kreuzgitter gehen wir schließlich über zu dem gedachten Fall eines Raumgitters, z. B. eines kubischen Raumgitters. Wir könnten uns zu dem quadratischen System von Öffnungen in Fig. 30 eine große Anzahl gleicher Systeme hergestellt und hintereinander in gleichen Abständen  $a$  aufgestellt denken. Indessen ziehen wir es vor, statt von „Öffnungen“ einfach von „Gitterpunkten“ zu sprechen, die als „Beugungszentren“ oder als „Zerstreuungszentren“ wirken. Wir haben also ein kubisches System von Gitterpunkten, in welchem nach den Koordinatenrichtungen  $xyz$  zwei Nachbarn voneinander je um die Gitterkonstante  $a$  abstehen. Auf dieses System lassen wir Licht in der Richtung  $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$  (Richtungskosinus gegen die  $xyz$ -Achse) einfallen. An jedem unserer Gitterpunkte wird ein gewisser Bruchteil des einfallenden Lichtes nach allen Richtungen hin abgebeugt oder zerstreut, z. B. nach der Richtung  $\alpha \beta \gamma$ . In großer Entfernung von unserem Gitter bilden die in der Richtung  $\alpha \beta \gamma$  von jedem Gitterpunkte ausgehenden Wellen einen einheitlichen Strahl, den durch unser Gitter gebeugten Strahl  $\alpha \beta \gamma$ . (Damit dieser Strahl nach jeder beliebigen Richtung sich frei ausbilden kann, war es nötig, die Vorstellung der „Beugungsöffnungen“ zu ersetzen durch die unserer „Zerstreuungszentren“; anderenfalls würde die Ausbildung des Beugungsstrahles durch die zwischen den Beugungsöffnungen anzunehmenden Beugungsschirme behindert werden.)

Der Beugungsstrahl  $\alpha \beta \gamma$  tritt aber nur dann mit merklicher Intensität auf, wenn die Beiträge aller Gitterpunkte bei seiner

Erzeugung gleichphasig zusammenwirken. Dazu ist erforderlich, daß der Gangunterschied des Strahlenganges für je zwei Nachbarn ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Wir erhalten so drei Bedingungen, eine für die  $x$ -Richtung (d. h. für zwei Nachbarn, die in der  $x$ -Richtung um  $a$  voneinander abstehen), eine für die  $y$ - und eine für die  $z$ -Richtung:

$$(3) \quad a(\alpha - \alpha_0) = h_1 \lambda,$$

$$(3') \quad a(\beta - \beta_0) = h_2 \lambda,$$

$$(3'') \quad a(\gamma - \gamma_0) = h_3 \lambda.$$

Sind diese Bedingungen erfüllt, so findet Verstärkung der Wirkung durch Interferenz statt, und zwar nicht nur zwischen je zwei Nachbarn, sondern überhaupt zwischen irgend zweien unserer Gitterpunkte, weil sich für diese der Gangunterschied als ganzes Vielfaches der Nachbargangunterschiede ausdrückt. Diese durch Interferenz aller Gitterpunkte verstärkten Strahlen sind aber auch die einzigen, die merkliche Intensität besitzen. Bei hinreichender Anzahl der Gitterpunkte ( $N_1, N_2, N_3$  in den drei Koordinatenrichtungen) würden nämlich solche Strahlen, die nur durch das Zusammenwirken eines Teiles der Gitterpunkte (z. B. nur der Gitterpunkte  $N_1, N_2$ ) verstärkt werden, unendlich schwach sein gegen jene.

Die Gl. (3) enthalten das Wesentliche der Theorie des Raumgitters. Wir lesen daraus ab: Jeder Interferenzstrahl ist durch drei ganze Zahlen ( $h_1, h_2, h_3$ ) gekennzeichnet, die Ordnungszahlen des betreffenden Interferenzvorganges. Wir dürfen aber nicht wie früher von einem Spektrum der Ordnung ( $h_1, h_2, h_3$ ) sprechen. Das vom Raumgitter abgebeugte Licht enthält in jedem seiner Strahlen nicht mehr alle Wellenlängen nebeneinander, wie das Kreuzgitter; es ist vielmehr monochromatisches Licht.

Aus den Gl. (3) folgt:

$$(4) \quad \alpha = \alpha_0 + h_1 \frac{\lambda}{a}, \quad \beta = \beta_0 + h_2 \frac{\lambda}{a}, \quad \gamma = \gamma_0 + h_3 \frac{\lambda}{a},$$

zwischen den Richtungskosinus besteht aber die geometrische Beziehung (Pythagoras):

$$(5) \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1, \quad \text{ebenso} \quad \alpha_0^2 + \beta_0^2 + \gamma_0^2 = 1.$$

Durch Quadrieren und Addieren der Gl. (4) folgt also:

$$1 = 1 + 2(h_1 \alpha_0 + h_2 \beta_0 + h_3 \gamma_0) \frac{\lambda}{a} + (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \frac{\lambda^2}{a^2}$$

und daraus:

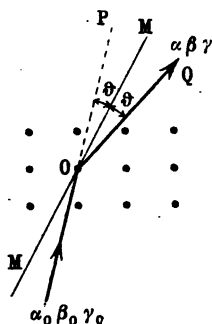
$$(6) \quad \lambda = -2a \cdot \frac{h_1 \alpha_0 + h_2 \beta_0 + h_3 \gamma_0}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}.$$

Die Wellenlänge, die in dem Interferenzstrahl der Ordnung  $(h_1, h_2, h_3)$  abgelenkt werden kann, ist also bei gegebener Einfallrichtung völlig bestimmt. Man kann etwa so sagen: Die gegenüber dem Kreuzgitter hinzukommende dritte Bedingung sondert von allen Wellenlängen des Kreuzgitterspektrums eine heraus und verbietet die übrigen. Wir veranschaulichen dies durch eine Kegelkonstruktion analog derjenigen, die wir bereits im Falle des Kreuzgitters ausgeführt haben. Um die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung schlagen wir je einen Kegel von demjenigen Kosinus des Öffnungswinkels, wie er durch die Gl. (4) verlangt wird. Zwei dieser Kegel schneiden sich, während der dritte im allgemeinen nicht durch eine Schnittlinie der beiden anderen hindurchgehen wird. Letzteres muß aber verlangt werden, wenn eine volle Verstärkung durch Interferenz stattfinden soll. Für ein beliebig gewähltes  $\lambda$  gibt es also im allgemeinen keinen abgelenkten Strahl. Indem wir aber  $\lambda$  ändern, ändern wir auch nach (4) die Kegelöffnungen kontinuierlich ab. Wir können die Änderung von  $\lambda$  in solchem Sinne vornehmen, daß sich der Mantel unseres dritten Kegels dem Schnitte unserer beiden ersten Kegel nähert. Indem wir hierin fortfahren, werden wir es für ein gewisses  $\lambda$  erreichen, daß alle drei Kegel eine gemeinsame Schnittlinie haben. Dies ist der Interferenzstrahl  $\alpha\beta\gamma$ ; die zugehörige Wellenlänge ist die in (6) berechnete.

Aus den Gl. (3) wollen wir sogleich noch eine weitere Konsequenz ziehen. Zu dem Ende führen wir folgende Bezeichnungen ein:  $2\vartheta$  bedeute den Winkel zwischen dem einfallenden und dem gebeugten Strahl (vgl. Fig. 31),  $\vartheta$  also den Winkel, welchen der einfallende oder der gebeugte Strahl mit der Mittelebene  $MM$  zwischen beiden bildet. Es gilt dann

$$(7) \quad \cos 2\vartheta = \alpha \alpha_0 + \beta \beta_0 + \gamma \gamma_0.$$

Fig. 31.



Ferner sei  $n$  der größte gemeinsame Teiler der drei Ordnungszahlen  $h_1, h_2, h_3$ . Wir setzen

$$(8) \quad h_1 = n h_1^*, \quad h_2 = n h_2^*, \quad h_3 = n h_3^*.$$

Die drei teilerfremden ganzen Zahlen  $h_1^*, h_2^*, h_3^*$  mögen aus später ersichtlichen Gründen „Indices“ heißen. Schließlich definieren wir eine Länge  $d$  mittels der Gleichung

$$(9) \quad \frac{1}{d} = \frac{1}{a} \sqrt{h_1^{*2} + h_2^{*2} + h_3^{*2}}.$$

Die geometrische Bedeutung von  $d$  (Abstand benachbarter, zu den Indices  $h_1^*, h_2^*, h_3^*$  gehörender Netzebenen im Raumgitter) wird erst später hervortreten. Mit Benutzung dieser Bezeichnungen erhalten wir durch direktes Quadrieren und Addieren der Gl. (3) unter Rücksicht auf (5), (7), (8) und (9)

$$(10) \quad \begin{cases} (\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 = 2 - 2 \cos 2\vartheta = 4 \sin^2 \vartheta \\ = (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \frac{\lambda^2}{a^2} = \frac{n^2 \lambda^2}{d^2}. \end{cases}$$

Indem wir in (10) die Wurzel ziehen, ergibt sich

$$(11) \quad \sin \vartheta = \frac{n \lambda}{2 d}.$$

Unser Raumgitter ist im optischen Gebiet nur ein Gedanken Ding, ein Beispiel, an dem wir das Schema der Gitterbeugung verallgemeinert haben. Bei seiner Herstellung läßt uns die Kunst des Mechanikers oder die des Webers im Stich. Anders im Gebiete der Röntgenstrahlung. Der glänzende Gedanke Laues bestand in der Einsicht, daß die Raumstruktur der Kristalle auf die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ebenso abgepaßt sei, wie die Struktur eines Rowlandgitters auf die Wellenlänge des gewöhnlichen Lichtes, daß wir also den erforderlichen Beugungsapparat für Röntgenstrahlen unmittelbar aus den Händen der Natur beziehen können, in Gestalt ihres Meisterwerkes, eines regelmäßig gewachsenen Kristalles.

Es war eine alte Lieblingsidee der Mineralogen und Mathematiker (Haüy, Bravais, Sohnke, Fedorow, Schönflies), die regelmäßige Gestalt und Struktur der Kristalle zu erklären aus der regelmäßigen Anordnung ihrer Bausteine, der Kristallmolekeln oder Kristallatome. Einem Kristall des regulären oder kubischen Systems mußte dabei ein Gitter von kubischem Grundtypus zu-

geordnet werden. Bestimmt man die Gitterkonstante  $a$  desselben aus der Dichte des Kristalles und der Masse der ihn aufbauenden Atome (wie es am Schlusse von § 2 dieses Kapitels für den Fall von Steinsalz durchgeführt werden wird), so findet man  $a$  von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm (z. B.  $a = 5,6 \cdot 10^{-8}$  bei NaCl). Dies ist dieselbe Größenordnung, zu der man aus der kinetischen Gas-

theorie nach verschiedenen Methoden die molekulare Wirkungssphäre bestimmt hat. Andererseits sahen wir im Anfange dieses Paragraphen, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen in der Größenordnung von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  cm zu suchen ist ( $4 \cdot 10^{-9}$  für eine harte Röhre nach roher Beugungsrechnung). Wir konstatieren also: Die Gitterkonstante  $a$  der Kristalle ist größer als die Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlen, aber nicht sehr groß gegen diese.  $a$  und  $\lambda$  stehen in solchem Verhältnis zueinander, wie wir es oben als erforderlich für einen wirksamen Beugungsapparat erklärten. Die nämliche Forderung können wir auch aus der Gl. (10) ablesen: Wenn  $\lambda/a$  ein mäßiger echter Bruch ist, ergibt sich für den Beugungswinkel  $2\theta$  ein möglicher und nicht zu kleiner Wert. Als „Gitterpunkte“ unseres Raumgitters sind direkt wirksam die den Kristall aufbauenden Atome. Ihre Eigenschaft, Zerstreuzentren für auffallende Röntgenstrahlen zu bilden, trat uns bereits im 1. Kap., § 5 entgegen; wir sahen dort, daß sie proportional der Anzahl  $Z$  der in ihnen enthaltenen Elektronen streuen.

In Fig. 32 bis 34 geben wir einige der berühmten Aufnahmen wieder, welche von Laue, Friedrich und Knipping im Früh-

Fig. 32.

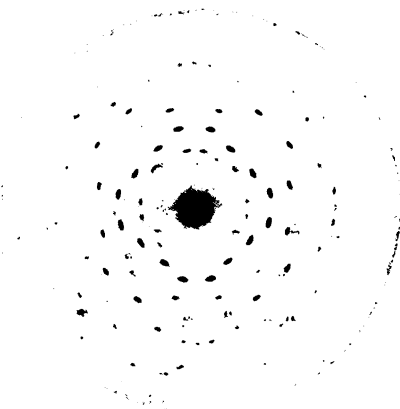
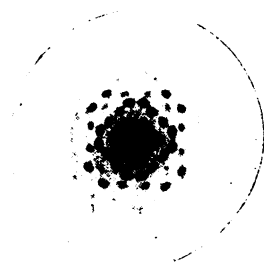


Fig. 33.



wieder, welche von Laue, Friedrich und Knipping im Früh-

jahr 1912 gewonnen wurden. Die Anordnung war sehr einfach: Von dem Lichte einer Röntgenröhre wird durch Bleibenden ein feiner Strahl ausgesondert. Er fällt auf eine Kristallplatte, im vorliegenden Falle Zinkblende,  $ZnS$ , etwa 0,5 mm dick, 5 mm breit und hoch, auf einem Spektrometertisch montiert und mit diesem genau justierbar. Indem der einfallende „primäre“ Strahl die Kristallplatte durchsetzt, spalten sich von ihm durch Beugung oder Zerstreuung an den Kristallgitteratomen „sekundäre“ Interferenzstrahlen ab. Diese treten als vielstrahliges, weit geöffnetes Bündel aus dem Kristall aus. Einige Zentimeter hinter dem Kristall befindet sich die photographische Platte. Auf ihr zeichnet sich außer dem primären Strahl (durch Irradiation stark vergrößert)

Fig. 34.



die Spur des Interferenzstrahlbündels auf. Die Belichtungszeit betrug bei den ersten Aufnahmen viele Stunden, die Röhre hatte etwa 3 Milliamp. und 60 Kilovolt. Platte und Kristall waren von Bleischutz umgeben.

In Fig. 32 und 33 war die Kristallplatte parallel der Würfelfläche geschnitten und senkrecht gegen den einfallenden Strahl gestellt mit dem Unterschiede, daß die photographische Platte vom Kristall in Fig. 32 3,5 cm, in Fig. 33 nur 1 cm abstand. Fig. 33 ist daher ein Durchschnitt durch dasselbe Interferenzstrahlbündel wie Fig. 32, nur stark zusammengedrängt und verkleinert. Der primäre Strahl ging sowohl in Fig. 32 als in Fig. 33 in Richtung der vierzähligen Symmetrieachse (Würfelfkante). Dementsprechend sind auch die zugehörigen Beugungsbilder von vierzähliger Symmetrie. Sie haben vier Symmetrieebenen, zwei parallel zu den Kanten, zwei parallel zu den Diagonalen der Würfelfläche. Jeder Fleck, der im Bilde auf einer dieser Symmetrieebenen liegt, tritt vierfach auf, jeder andere Fleck achtfach. Jede solche zusammengehörige Gruppe von Flecken, die durch Drehung und Spiegelung auseinander hervorgeht, zeigt gleiche Stärke und wird durch die gleiche Wellenlänge aufgezeichnet; wäre die photographische Platte und unsere Netzhaut farbenempfindlich für Röntgenstrahlen, so würden wir jede



solche Punktgruppe in einer reinen Farbe und je zwei verschiedene Punktgruppen im allgemeinen in verschiedenen Farben erstrahlen sehen. Zum Beispiel gehören zu den beiden besonders stark betonten Achtergruppen von Flecken die Verhältniszahlen

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2}{27} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\lambda}{a} = \frac{2}{35}$$

und, da sich für Zinkblende die Gitterkonstante zu

$$a = 5,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

bestimmt, die Wellenlängen

$$\lambda = 4,02 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \quad \text{bzw.} \quad \lambda = 3,11 \cdot 10^{-9} \text{ cm.}$$

In Fig. 34 war die Kristallplatte parallel zur Oktaederfläche geschnitten, also senkrecht zu einer Raundiagonalen des Würfels, welche eine dreizählige Symmetrieachse der Kristallsubstanz darstellt. Die primäre Röntgenstrahlung fiel wieder senkrecht auf die Platte, durchsetzte somit den Kristall in Richtung einer dreizähligen Drehachse. Dementsprechend ist das Bild von Fig. 34 von dreizähliger Symmetrie, es besitzt drei unter  $120^\circ$  gegeneinander geneigte Symmetrieebenen. Jeder Fleck tritt im allgemeinen sechsfach, bei besonderer Lage auf einer jener Symmetrieebenen dreifach auf. Jede Dreier- bzw. Sechsergruppe von Flecken wird durch die gleiche Wellenlänge aufgezeichnet. Zum Beispiel ist für die stark hervortretende Sechsergruppe von Flecken

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2}{19 \cdot \sqrt{3}}, \quad \lambda = 3,30 \cdot 10^{-9} \text{ cm.}$$

Die Wellenlängen, die solchergestalt durch die Kristallstruktur isoliert und nach bestimmten Stellen der photographischen Platte abgelenkt werden, sind sämtlich in dem primären Strahlenbündel enthalten, wie die Regenbogenfarben in dem weißen Sonnenlicht enthalten sind. Bei der Laueschen Methode wird das kontinuierliche Spektrum zur Erzeugung des Interferenzbildes verwertet. Dieses kontinuierliche Spektrum wird aber nicht, wie beim Strich- oder Kreuzgitter, vollständig entworfen, sondern es werden einzelne Wellenlängen (besser gesagt einzelne schmale Wellenlängenbereiche), die der Kristallstruktur adäquat sind, aus der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit des Spektrums herausgehoben. Daß gewisse Wellenlängen im Interferenzbilde besonders stark hervortreten, liegt teils daran, daß sie im primären Spektrum besonders stark vertreten sind (Intensitätsmaximum des

kontinuierlichen Spektrums), teils daran, daß die photographische Platte besonders stark auf sie reagiert (selektive Empfindlichkeit der Bromsilberschicht). Von dem Linienspektrum, dessen diskrete Wellenlängen im allgemeinen nicht der Kristallstruktur angepaßt sein werden, gibt die Lauesche Methode keine Kunde. Da für das Studium des Atombaus vornehmlich das Linienspektrum, als Eigenstrahlung der Antikathoden-Atome, wichtig ist, werden wir uns weiterhin nicht auf die ursprüngliche Lauesche Methode zu stützen haben. Selbstverständlich sind aber die im folgenden Paragraphen zu besprechenden Spektrometernethoden nur in der Anordnung, nicht im Kerne von der Laueschen verschieden. Der Gedanke, den Kristall als Analysator für Röntgenstrahlen zu benutzen, ist ihnen mit der ursprünglichen Anordnung gemeinsam.

Die Darstellung der Laueschen Theorie haben wir bisher an den Fall des regulären Systems angeschlossen mit seiner einen Gitterkonstanten  $a$ . Es liegt aber auf der Hand, wie sich unsere Überlegungen auf die übrigen Kristallsysteme erweitern. Im Falle des rhombischen Systems, dessen Aufbau drei zueinander senkrechte Achsen zugrunde liegen, ist es nur nötig, in den Gl. (3) die Größe  $a$  zu ersetzen durch die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  für die drei Achsenrichtungen. Daraus folgt dann an Stelle der Gl. (6)

$$(12) \quad \lambda = -2 \cdot \frac{\frac{h_1}{a} \alpha_0 + \frac{h_2}{b} \beta_0 + \frac{h_3}{c} \gamma_0}{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2}}.$$

Dagegen bleibt Gl. (11) ungeändert auch im rhombischen Falle bestehen, sofern man nur die Größe  $d$  jetzt statt durch (9) definiert durch

$$(13) \quad \frac{1}{d} = \sqrt{\frac{h_1^{*2}}{a^2} + \frac{h_2^{*2}}{b^2} + \frac{h_3^{*2}}{c^2}}.$$

Der Fall des tetragonalen Systems ergibt sich, indem man  $b = a$  setzt. Bei den übrigen Kristallsystemen, in denen die Gitterachsen im allgemeinen schiefwinklig gegeneinander verlaufen, treten außer den Kantenlängen noch die Richtungswinkel der Kristallachsen als Unbekannte der Kristallstruktur in die entsprechenden Formeln ein (vgl. auch den Zusatz 3 am Schlusse des Buches).

Die durch die Lauesche Entdeckung eröffneten Forschungswege gabeln sich nach zwei Richtungen: Es handelt sich einmal darum, das Röntgenspektrum einer gegebenen Röhre und eines gegebenen Antikathodenmaterials im Maßstabe der Gitterkonstanten eines geeignet gewählten Kristalles auszumessen. Es handelt sich andererseits darum, die Struktur eines gegebenen Kristalles im Maßstabe einer geeignet gewählten Röntgenwellenlänge auszumessen. Die Ergebnisse der ersten Forschungsrichtung bilden den Inhalt des gegenwärtigen Kapitels. Über die Ergebnisse der zweiten Forschungsrichtung, die nicht unmittelbar zu unserem Thema gehören, mögen hier einige flüchtige Andeutungen Platz finden.

Auch für die nähere Erforschung der Kristallstrukturen erweist sich die Benutzung des Linienspektrums derjenigen des kontinuierlichen Spektrums überlegen. Während bei der Laueschen Methode die Wellenlänge von Fleck zu Fleck variiert und bei der Deutung des Interferenzbildes als Unbekannte mitzuführen ist, schaltet man, bei Benutzung des Linienspektrums, diese Unbekannte aus und vereinfacht das Problem. Wie die experimentelle Anordnung bei diesem Verfahren abzuändern ist, werden wir im nächsten Paragraphen sehen. Die Erfolge, welche die Herren Bragg in der Erforschung der Kristallstruktur erzielt haben, werden vielfach auf die von ihnen benutzte „Reflexionsmethode“ im Gegensatz zu der Laueschen „Durchleuchtungsmethode“ zurückgeführt. Das ist indessen eine schiefe Auffassung: der Vorzug und die Einfachheit ihres Vorgehens besteht wesentlich in der Verwendung des diskontinuierlichen Linienspektrums. Der Gegensatz heißt also nicht: Reflexions- und Durchleuchtungsmethode, sondern: diskontinuierliches und kontinuierliches Spektrum.

In unserer Darstellung der Laueschen Entdeckung haben wir das Raumgitter stillschweigend als einfaches, aus lauter gleichartigen Gitterpunkten gebildetes, z. B. als einfach kubisches Gitter vorausgesetzt. Das trifft in Wirklichkeit nicht zu. Bei den nicht-elementaren Stoffen haben wir es stets mit ineinandergestellten Gittern verschiedener Atomarten zu tun. Die Bausteine der Kristallgitter sind nicht die Kristallmolekeln, sondern die Kristallatome. Der Begriff der Molekel hat nur im gasförmigen und flüssigen Zustande Raum (in letzterem wird er wegen wechselnder Polymerisierung bereits etwas unbestimmt), dagegen hat er keinen

Raum im festen, das heißt kristallinen Zustande, hier wird er aufgelöst in das Nebeneinander der Atome. Es soll nicht geleugnet werden, daß im Aufbau der Kristalle Atomgruppen auftreten, die unter sich enger zusammenhängen als mit den übrigen Atomen des Kristalls (z. B. die Gruppe  $\text{CO}_3$  im Aufbau des Kalkspates  $\text{CaCO}_3$ ). Trotzdem kann man mit gewissem Rechte sagen: Der ganze Kristall bildet eine einzige Riesenmolekel; es wäre willkürlich und würde der Tatsächlichkeit der bisher bekannten Kristallmodelle Zwang antun, aus der Gesamtheit der Atomordnung, entsprechend der chemischen Formel, einzelne Kristallmolekeln herauszuschneiden.

Die Aufgabe der Kristallanalyse besteht hiernach nicht nur in der Ermittlung der Gitterkonstanten des Systems (Längen- und Winkelabmessungen), sondern auch in der Ermittlung der individuellen gegenseitigen Lage aller Atome, die am Kristallbau beteiligt sind. Die Möglichkeit, die verschiedenen Atome voneinander zu unterscheiden, liegt in ihrem verschiedenen Zerstreungsvermögen für Röntgenstrahlen. Wie wir wissen (vgl. 1. Kap., § 5, S. 36 und Zusatz 2 am Schlusse des Buches), geht dieses proportional mit der Anzahl der im Atom enthaltenen zerstreuen den Elektronen, also mit der Ordnungszahl  $Z$ . Die schwereren Atome tragen hiernach zur Röntgeninterferenz stärker bei als die leichteren. Im Steinsalz  $\text{NaCl}$  wirkt  $\text{Cl}$ ,  $Z = 17$  stärker als  $\text{Na}$ ,  $Z = 11$ ; im Sylvit  $\text{KCl}$  wirken beide Atome fast gleich stark (für  $\text{K}$  ist  $Z = 19$ ), sie wirken sogar genau gleich stark, beide mit  $Z = 18$ , wenn im Kristallverbande das elektropositive  $\text{K}$  an das elektronegative  $\text{Cl}$  ein Elektron abgibt<sup>1)</sup>. Für die Rechnung faßt man die gegenseitige Lage der verschiedenen am Kristallbau beteiligten Atome und ihr Zerstreungsvermögen am besten in einen „Strukturfaktor“ zusammen (vgl. Zusatz 3 am Schlusse des Buches), der aus den Beobachtungen zu ermitteln ist.

Zum Schluß mögen einige Beispiele den gegenwärtigen Stand der Kristallanalyse veranschaulichen.  $\text{NaCl}$  besteht aus einem kubischen Gitter, dessen Punkte abwechselnd aus  $\text{Na}$ - und  $\text{Cl}$ -Atomen gebildet werden, derart, daß jedes  $\text{Na}$ -Atom von 6  $\text{Cl}$ -Nachbarn, jedes  $\text{Cl}$ -Atom von 6  $\text{Na}$ -Nachbarn umgeben ist

<sup>1)</sup> Dieses schöne und einleuchtende Resultat, nach dem sich in den binären Verbindungen die Kristallatome wie Ionen verhalten, ist von Debye und Scherrer (Physik. Zeitschr., 19. Jahrg., 1918, S. 474) für den Fall von  $\text{LiF}$  experimentell gesichert worden.

(vgl. Fig. 35, in der die beiderlei Atome durch leere und ausgefüllte Kreise dargestellt sind). Die Na-Atome bilden für sich ein „flächenzentriertes“ kubisches Gitter, ebenso die Cl-Atome. Beide unter sich kongruenten Gitter sind so ineinandergestellt, daß die Punkte des einen Gitters die Kantenmitten des anderen Gitters besetzen. Dieselbe Struktur bei schrittweise veränderter Größe von  $a$  hat KCl, KBr, KJ, RbCl usw.

Als einfaches flächenzentriertes Gitter, wie es durch Fig. 35 dargestellt wird, wenn man dort die Cl-Atome entfernt, kristallisieren die meisten regulären Elemente, z. B. Cu, Ag, Au, Al, Ni, Pb, Th, Sn (grau). Wolfram bildet ein raumzentriertes Gitter; seine Atome befinden sich in den Ecken und in der Raummitte des Würfels; die Flächenmitten bleiben frei. Dasselbe Gitter ist bei Li, Na, Fe und bei einer zweiten Modifikation von Ni gefunden worden.

Mg besteht aus zwei ineinandergestellten hexagonalen Gittern.

Anschließend an NaCl läßt sich die Struktur von  $\text{CaCO}_3$  folgendermaßen beschreiben. Man denke sich das NaCl-Gitter mit einer Würfeldiagonale aufrecht gestellt und setze überall Ca an Stelle von Na, C an Stelle von Cl; jedes C-Atom umgebe man dann mit einem Kranz von drei O-Atomen, deren Ebene senkrecht zu der aufrecht gestellten Würfeldiagonalen liegt. Durch die Anordnung der drei O-Atome um die Vertikalachse wird, so kann man etwa sagen, in der Horizontalebene mehr Platz beansprucht als in der Vertikalachse: der ursprüngliche Kubus dehnt sich daher in horizontalem Sinne aus und geht in ein Rhomboeder über, wie es aus den Spaltflächen des Kalkspates wohlbekannt ist. Dieselbe Struktur mit etwas geänderten Rhomboederkanten und -winkeln kommt den mit Kalkspat isomorphen sonstigen Carbonaten und Nitraten zu.

Die Struktur von Zinkblende läßt sich beschreiben als ein kubisches flächenzentriertes Gitter von Zn-Atomen und ein ebensolches von S-Atomen, welches gegen jenes um ein Viertel seiner

Fig. 35.

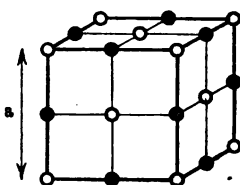
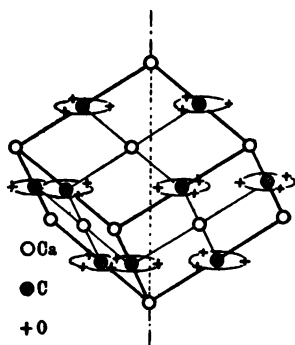
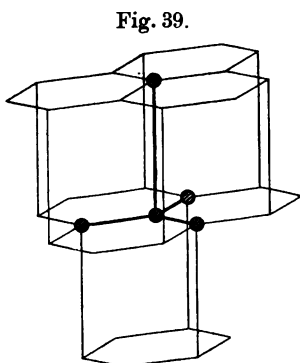
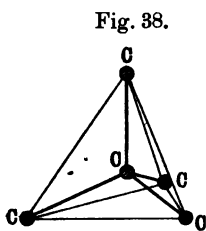
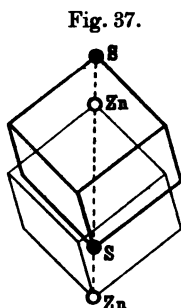


Fig. 36.



Raumdiagonale verschoben ist. Die polare Natur dieser Achse, die sich in der Kristallform der Zinkblende (tetraedrische Hemiedrie des regulären Systems) und in ihren physikalischen Eigenschaften



(Pyro- und Piezoelektrizität) zeigt, kommt in der ungleichmäßigen Besetzung der Raumdiagonalen mit Zn- und S-Atomen zum anschaulichen Ausdruck. Um Fig. 37 nicht zu verwirren, sind hier nur die Zn- und S-Atome auf einer (vertikal gestellten) Diagonalen eingezeichnet und die Würfelkanten der zugehörigen Zn- und S-Gitter angedeutet.

Von der Zinkblende geht man über zum Diamant, indem man sowohl die Zn- wie die S-Atome durch C-Atome ersetzt. Die polare Natur der dreizähligen Achsen wird dadurch beseitigt, die Symmetrie wird holoedrisch, wie es beim Diamant sein muß. Aber weiter: Jedes C-Atom liegt im Mittelpunkt eines regulären Tetraeders, dessen Ecken von C-Atomen besetzt sind. Vgl. Fig. 38, die ein derartiges aus dem Kristallbau herausgeschnittenes Tetraeder darstellt. Die alte chemische Vorstellung von den tetraedrischen Kohlenstoffvalenzen (van 't Hoff und Le Bel) findet somit im Kristallmodell des Diamanten ihre schönste Bestätigung. Natürlich haben wir dieselbe gegenseitige Lage der Atome bereits bei der Zinkblende, wie das ausgeführte Raummodell derselben (im Gegensatz zu unserer schematischen Skizze von Fig. 37)

sofort erkennen läßt: auch hier liegt jedes Zn-Atom im Mittelpunkt eines Tetraeders von S-Atomen und umgekehrt. Dasselbe Gitter wie Diamant hat das mit ihm chemisch verwandte Element Si.

Auch die Struktur der anderen Kohlenstoff-Modifikation, des Graphits, hat sich röntgenometrisch feststellen lassen. Sie besteht

in den Horizontalebene (Basisebenen, Spaltflächen des Graphits) aus Sechsecken, die sich nach Art der Bienenwaben aneinanderlegen (Fig. 39). Das Kristallsystem ist das rhomboedrische (trigonale). Auch hier wirkt der Kohlenstoff mit vier Valenzen. Aber nur die drei horizontalen, die einen Sechseckpunkt mit drei Nachbarn verbinden, sind unter sich gleich, die vierte vertikalgerichtete Valenz, welche den Punkt der einen Horizontalebene mit einem darüber oder darunter befindlichen Punkt der benachbarten Horizontalebene koppelt, ist viel länger und daher viel schwächer. Hiermit hängt die außerordentliche Spaltbarkeit des Graphits nach der Basisfläche zusammen. Zwischen der Graphit- und Diamantstruktur besteht dabei noch der folgende merkwürdige Zusammenhang: Wenn man das Diamantmodell mit der Würfeldiagonalen aufwärts stellt und nach der aufrechten Achse dehnt, wobei jeder Gitterpunkt um ein gewisses Stück parallel dieser Achse wandert, so geht das Diamantmodell in das Graphitmodell über; die parallel dieser Achse genommene Horizontalprojektion beider Gitter ist also Punkt für Punkt gleich.

Auch die sogenannte amorphe Kohle verschiedenster Herkunft hat sich röntgenometrisch als mikrokristalliner Graphit erwiesen. Es gibt also nur zwei chemische Erscheinungsarten des Kohlenstoffs: das tetraedrisch strukturierte Diamantgitter, der Typus der aliphatischen Verbindungen des Kohlenstoffs, und das sechseckig aufgebaute Graphitgitter, das Urbild aller aromatischen Kohlenstoffverbindungen! (Debye).

## § 2.

### Methoden der Wellenlängenmessung<sup>1)</sup>.

Eine so einfache Beziehung, wie die in Gl.(11) des vorigen Paragraphen enthaltene, verlangt offenbar eine direktere Ableitung, als wir sie dort gegeben haben. Wir tragen diese nach, indem wir zeigen:

1. Die Mittelebene  $MM$  zwischen einfallendem Strahl ( $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$ ) und gebeugtem ( $\alpha \beta \gamma$ ) ist eine Netzebene des Kristalls, d. h. eine solche Ebene, die aus dem Kristallgitter ein unendliches Netz von Punkten ausschneidet und deshalb auch als kristallographisch mögliche Begrenzungsfläche desselben auftreten kann.

<sup>1)</sup> Die experimentellen Methoden der Röntgenspektroskopie werden zusammenfassend dargestellt von E. Wagner, Physik. Zeitschr., 18. Jahrg. 1917, S. 405, und M. Siegbahn, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 13, 296 (1916).

2. Die Entstehung des abgelenkten Strahles kann aufgefaßt werden als Reflexion an dieser Netzebene.

Beim Beweise von 1. beschränken wir uns, wie im vorigen Paragraphen, auf das reguläre System.

In Fig. 31 seien die Strecken

$$OP = OQ = 1.$$

Wählen wir  $O$  zum Ursprung eines rechtwinkligen Koordinatensystems, welches mit den Kristallachsen zusammenfällt, so sind in diesem die Koordinaten

$$\text{von } P \dots \alpha_0 \beta_0 \gamma_0, \quad \text{von } Q \dots \alpha \beta \gamma.$$

Die Koordinaten irgendeines Punktes  $M$  der Mittelebene seien  $xyz$ . Die Mittelebene ist der geometrische Ort gleicher Entfernungen  $PM = QM$ ; ihre Gleichung lautet also:

$$(x - \alpha_0)^2 + (y - \beta_0)^2 + (z - \gamma_0)^2 = (x - \alpha)^2 + (y - \beta)^2 + (z - \gamma)^2,$$

oder nach gehöriger Vereinfachung

$$(\alpha - \alpha_0)x + (\beta - \beta_0)y + (\gamma - \gamma_0)z = 0.$$

Setzen wir hier die Interferenzbedingungen (3) des vorigen Paragraphen ein, so entsteht

$$(1) \quad h_1 x + h_2 y + h_3 z = 0.$$

Irgendeine zu  $MM$  parallele Ebene bestimmt also auf den kristallographischen Achsen Abschnitte, die sich verhalten wie die rationalen Zahlen

$$(2) \quad \frac{1}{h_1} : \frac{1}{h_2} : \frac{1}{h_3} = \frac{1}{h_1^*} : \frac{1}{h_2^*} : \frac{1}{h_3^*},$$

sofern wir [vgl. Gl. (8) des vorigen Paragraphen] den gemeinsamen Teiler  $n$  aus dieser Proportion hinwegheben. Die teilerfremden ganzen Zahlen  $h_1^*, h_2^*, h_3^*$ , die sich nach dem eben Gesagten verhalten wie die reziproken Achsenabschnitte der Fläche  $MM$ , bezeichnet man aber als die Indices dieser Fläche und das Grundgesetz der Kristallographie, das „Gesetz der rationalen Indices“ besagt, daß jede Fläche mit ganzzahligen Indices eine mögliche Kristallfläche ist. (Wie bei allen physikalischen Gesetzen, in denen rationale Verhältnisse vorkommen, bedeuten hier rationale Indices solche, die sich als Verhältnisse kleiner ganzer Zahlen darstellen lassen.) Vom Standpunkte der Gittervorstellung betrachtet, ist dieses Gesetz eine Selbstverständlichkeit; es sagt nichts anderes, als daß jede Begrenzungsfläche des Kristalls mit einem vollen Netz von Gitterpunkten besetzt ist.



Wir haben also gesehen: die Mittelebene  $MM$  zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl ist eine Netzebene des Kristalls; die Ordnungszahlen  $h_1, h_2, h_3$  des Interferenzvorganges bestimmen zugleich die Indices  $h_1^*, h_2^*, h_3^*$  dieser Netzebene.

Mit dieser Ebene bildet der einfallende und gebeugte Strahl den gleichen Winkel, in Fig. 31 mit  $\vartheta$  bezeichnet. Es steht also nichts im Wege, den Beugungsvorgang als Reflexion an dieser Netzebene zu deuten. Aber nicht als Oberflächenreflexion, sondern als Raumreflexion. Einerseits ist es nicht nötig, daß die reflektierende Netzebene den Kristall begrenzt: die Reflexion entsteht ebensowohl an den inneren virtuellen Kristallflächen, wie an den äußeren reellen. Andererseits reflektiert zusammen mit der individuellen Ebene  $MM$  das ganze System der parallelen Netzebenen. Wie wir im vorigen Paragraphen sahen, tragen alle vom primären Strahl getroffenen Gitterpunkte zur Interferenzerscheinung bei; die in der einzelnen Netzebene enthaltenen Gitterpunkte würden nur einen verschwindenden Bruchteil der Gesamtintensität liefern. Neben der einen zufällig betrachteten Netzebene  $MM$  wirken alle parallelen Netzebenen in gleicher Weise mit. Selbst in dem besonderen Falle, wo  $MM$  eine äußere Begrenzungsfläche des Kristalls ist, kommt es nicht, wie bei der optischen Oberflächenreflexion, auf die Güte dieser Fläche an; man kann die Begrenzungsfläche rauhen, ohne dadurch die Reflexion schwächer oder diffuser zu machen. Die reflektierte Intensität wird also aus dem Innern des Kristalls herausgeholt.

Weiter aber: es handelt sich nicht um eine allgemeine Reflexion aller Wellenlängen, sondern um eine selektive Reflexion gewisser bevorzugter Wellenlängen. „Weißes“ Licht wird nicht wie in der Optik als weißes Licht zurückgeworfen, sondern erscheint „gefärbt“ (wir übertragen dabei, wie bereits S. 32 die optische Sprechweise auf das Röntgenlicht). Während alle übrigen Wellenlängen merklich im primären Strahl vereinigt bleiben und den Kristall geradlinig durchsetzen, werden gewisse, der Gitterstruktur angepaßte Wellenlängen durch die Reflexion ausgewählt. Diese selektive Färbung der Interferenzstrahlen ist uns bereits aus dem vorigen Paragraphen bekannt. Wir wollen sie jetzt unter dem Bilde der Reflexion nochmals ableiten.

Sei also  $OA$ ,  $AQ$  der beim Gitterpunkte  $A$  einfallende bzw. reflektierte Strahl, ebenso  $PC$ ,  $CR$  einfallender bzw. reflektierter Strahl beim Gitterpunkte  $C$ , in der zu  $MM$  benachbarten Parallelebene gelegen. Der Gangunterschied beider Strahlengänge wird gefunden, indem man von  $A$  aus die Lote  $AB$  und  $AD$  auf  $PC$  und  $CR$  fällt, der Gangunterschied ist gleich

$$BC + CD = 2d \sin \vartheta.$$

Er muß ein ganzes Vielfaches von  $\lambda$  sein, wenn die beiden reflektierten Strahlen  $AQ$  und  $CR$  in Phase sein und sich durch Interferenz verstärken sollen.

Dies liefert die zu beweisende, in Gl. (11) des vorigen Paragraphen bereits gefundene fundamentale Beziehung:

$$(3) \quad 2d \sin \vartheta = n\lambda.$$

Bei der Ableitung dieser Beziehung sind wir aber noch unnötig speziell vorgegangen. Es ist nicht nötig, daß die beiden verglichenen Gitterpunkte  $A$  und  $C$  in Fig. 40 gerade hintereinander liegen, d. h. auf derselben Normalen zu  $MM$ , wie wir es wegen der Übersichtlichkeit der Figur

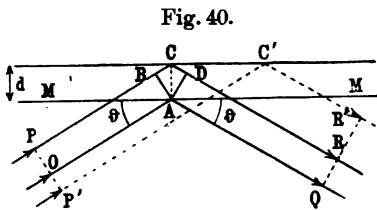
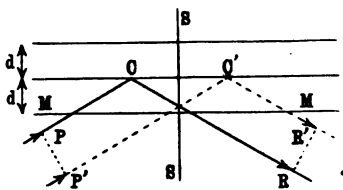


Fig. 41.



anzunehmen für bequem fanden. Man kann vielmehr z. B. den Punkt  $C$  beliebig in seiner Netzebene verschieben, nach  $C'$ . Der (in Fig. 40 punktierte) Strahlengang  $P'C'R'$  bedeutet offenbar dieselbe optische Weglänge wie der Strahlengang  $PCR$ , falls die beiden Punkte  $PP'$  und  $RR'$  speziell je auf einer Wellenebene durch den einfallenden bzw. reflektierten Strahl angenommen werden. Dies wird in Fig. 41 sinnfällig, wo die Punkte  $RR'$  noch etwas spezieller, nämlich symmetrisch zu  $PP'$  in bezug auf die dort eingezeichnete Symmetrieebene  $SS$  gelegt sind, was für die Phasendifferenz in  $R$  und  $R'$  belanglos ist. Dann erkennt man, daß die optischen Wege  $PCR$  und  $R'C'P'$  spiegelbildlich gleich werden; sind die beiden einfallenden Strahlen in  $P$  und  $P'$  phasengleich, so sind es auch die beiden reflektierten Strahlen in  $R$  und  $R'$ . Daraus folgt aber für Fig. 40, daß auch dort

zwischen den reflektierten Strahlen  $C'R'$  und  $AQ$  derselbe Gangunterschied besteht, wie zwischen  $CR$  und  $AQ$ , nämlich  $n\lambda$ ; jene verstärken sich durch Interferenz gerade so gut wie diese.

Überhaupt werden irgend zwei Gitterpunkte des Kristalls, gleichviel ob sie auf zwei benachbarten oder auf zwei um mehrere  $d$  voneinander abstehenden Netzebenen liegen, gleichviel, ob sie in der Einfallsebene (Zeichenebene) enthalten sind oder nicht, interferenzmäßig zusammenwirken, falls nur Wellenlänge und Einfallswinkel in der durch (3) geforderten Beziehung stehen. Es ist nicht einmal nötig, daß die Punkte  $CC'$ ... innerhalb ihrer Netzebene gittermäßig, d. h. äquidistant angeordnet sind. Worauf es bei der Reflexion am Ebenensystem  $MM$  ankommt, ist nur die regelmäßige Aufeinanderfolge dieser Ebenen, nicht die regelmäßige Aufeinanderfolge der Punkte innerhalb einer Ebene des Systems. Diese letztere kommt erst dann in Betracht, wenn wir die Reflexionsebene wechseln wollen, wenn also der Kristall außer nach dem Ebenensystem  $MM$  noch nach anderen im Kristall verlaufenden Netzebenen reflektieren soll. Hierfür, d. h. für die Existenz weiterer Netzebenen und ihre Interferenzwirkung, wird dann die regelmäßige Anordnung der Gitterpunkte innerhalb des ersten Netzebenensystems die notwendige Vorbedingung.

Im optischen Gebiete kennt man das Verfahren von O. Wiener, mittels stehender Lichtwellen in einer Chlorsilberschicht Silbertheilchen in parallelen äquidistanten Ebenen auszuscheiden. Die Silbertheilchen folgen hier innerhalb jeder Ebene gesetzlos aufeinander, die Ebenen aber folgen einander regelmäßig im Abstände der Schwingungsbäuche des stehenden Lichtes, welcher Abstand gleich der halben Wellenlänge des benutzten monochromatischen Lichtes ist. Diese Wienerschen Schichten werden bekanntlich nach der Methode von Lippman zur Photographie in natürlichen Farben verwertet. Hier haben wir den oben vorausgesetzten Fall eines regelmäßig geschichteten Systems von Ebenen, die ihrerseits unregelmäßig von Silberkörnern ausgefüllt sind. Bei der Deutung solcher Erscheinungen hat denn auch unsere Gl. (3) eine Rolle gespielt<sup>1)</sup>, lange bevor man an ihre Bedeutung im Gebiete der Röntgenstrahlen denken konnte.

Unsere Gl. (3) stimmt überein mit der Gl. (11) des vorigen Paragraphen. Man erkennt aus ihrer jetzigen Ableitung, daß sie

<sup>1)</sup> In der Theorie von W. Zenker. Vgl. dessen Lehrbuch der Photochromie, Berlin 1868.

nicht auf den Fall des regulären Systems beschränkt ist, sondern allgemeine Gültigkeit hat, wie im vorigen Paragraphen bereits für den Fall des rhombischen Systems angemerkt wurde. Gleichzeitig ergibt sich jetzt die geometrische Bedeutung der im vorigen Paragraphen nur formal eingeführten Größe  $d$ : sie ist der Abstand benachbarter Netzebenen. Der analytische Ausdruck der Größe  $d$  war in Gl. (9) des vorigen Paragraphen für das reguläre System, in Gl. (13) für das rhombische System angeschrieben. Bei der Verallgemeinerung auf ein beliebiges Kristallsystem tritt die allgemeine quadratische Form  $Q$  ( $h_1^* h_2^* h_3^*$ ) (vgl. Zusatz 3 am Schlusse des Buches) an Stelle der für das reguläre oder für das rhombische System charakteristischen Formen:

$$\frac{1}{a^2} (h_1^{*2} + h_2^{*2} + h_3^{*2}) \text{ bzw. } \frac{h_1^{*2}}{a^2} + \frac{h_2^{*2}}{b^2} + \frac{h_3^{*2}}{c^2}.$$

Auch die Bedeutung der in Gl. (8) des vorigen Paragraphen eingeführten ganzen Zahl  $n$  (des größten gemeinsamen Teilers der Ordnungszahlen  $h_1 h_2 h_3$  des Interferenzvorganges) ist nunmehr physikalisch verständlich:  $n$  bedeutet in unserer jetzigen Auffassung die Ordnungszahl des Reflexionsvorganges, d. h. die Anzahl der Wellenlängen, um die jeder reflektierte Strahl von seinen Nachbarstrahlen, die an der nächst folgenden oder nächst vorhergehenden Netzebene reflektiert werden, verschieden ist.

Gl. (3) bestimmt bei gegebenem Reflexionswinkel  $\vartheta$  und gegebenem Netzebenenabstand  $d$  eine und nur eine ganz bestimmte reflexionsfähige Wellenlänge erster Ordnung  $\lambda_1$  (für  $n = 1$ ), eine ebensolche zweiter, dritter ... Ordnung  $\lambda_2 = \lambda_1/2$ ,  $\lambda_3 = \lambda_1/3$  ... (für  $n = 2, 3$  ...). Will man daher das ganze Spektrum an derselben Kristallfläche, z. B. in erster Ordnung, reflektieren lassen, so muß man den Winkel  $\vartheta$  veränderlich halten: Für die kurzwellige Seite des Spektrums ist  $\vartheta$  klein, für die langwellige Seite entsprechend groß zu wählen. Diese Erwägung führt unmittelbar zur Methode des Drehkristalls, welche in den Händen von W. H. Bragg<sup>1)</sup> zu den schönsten Erfolgen geführt hat, und zwar nach den beiden S. 129 gekennzeichneten Richtungen: der Analyse der Röntgenspektren durch Kristalle und der Analyse der Kristallstruktur durch Röntgenstrahlen.

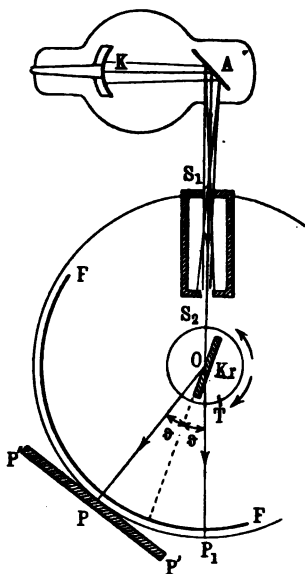
1) W. H. Bragg und sein Sohn W. L. Bragg arbeiteten nach der Ionisierungsmethode (s. u.); für die photographische Aufnahme der Spektren wurde die Methode des Drehkristalls zuerst von de Broglie verwendet.

Fig. 42 zeigt im Grundriß die schematische Anordnung bei der Drehkristallmethode. Oben ist die Röntgenröhre angedeutet mit ihrer Kathode  $K$  und ihrer Antikathode  $A$ . Aus den vom Brennfleck der Antikathode ausgehenden Strahlen sondert der Bleispalt  $S_1$  ein schmales Strahlenbündel ab.  $S_2$  ist ein zweiter Bleispalt, welcher dieses Strahlenbündel weiter begrenzt. Das Strahlenbündel fällt auf den Kristall  $Kr$ , der auf einem Goniometertisch  $T$  aufgestellt ist, und zwar so, daß die vordere reflektierende

Netzebene des Kristalls (z. B. Spaltfläche von Steinsalz) durch die vertikale Drehachse  $O$  des Goniometers hindurchgeht. Um die Drehachse  $O$  wird der Goniometertisch innerhalb eines gewissen Winkelbereiches langsam herumgeschwenkt. Alle Wellenlängen eines gewissen Wellenlängenbereiches treffen dabei nacheinander den Kristall unter dem erforderlichen Auffallswinkel  $\vartheta$  und werden bei der Reflexion spektral auseinandergelegt. Sie zeichnen sich auf dem photographischen Film  $FF$  scharf ab, der am besten (s. u.) auf dem durch  $S_1$  gehenden Kreise  $S_1 P P_1$  angeordnet wird; für einen kleineren Winkelbereich kann er auch durch die ebene photographische Platte  $P'P'$  ersetzt werden.  $P_1$  ist der Ort des Films, in dem sich die primäre Strahlung der Röntgenröhre aufzeichnet, die den

Kristall ohne Reflexion durchsetzt hat; anschließend folgen auf dem Film die kürzesten, im primären Röntgenbündel enthaltenen Wellenlängen und sodann die längeren. Die längste Wellenlänge, die nach Gl. (3) von einem Kristall mit gegebenem Netzebenenabstand  $d$  zurückgeworfen werden kann, ist  $\lambda = 2d$ ; da der Kristall hierbei (wegen  $\vartheta = \pi/2$ ) senkrecht gegen das einfallende primäre Bündel stehen muß, fällt in diesem Falle der reflektierte Strahl mit dem einfallenden zusammen, und der Ort der Wellenlänge auf dem Film würde sich mit  $S_1$  decken. Offenbar kann diese größte Wellenlänge nur in erster Ordnung reflektiert werden ( $n = 1$ ).

Fig. 42.



Nicht nur auf der ebenen Platte  $P'P'$ , sondern auch auf dem kreisförmig angeordneten Film erscheint die Skala der  $\lambda$  in gewisser Weise verzerrt. Ist  $P$  der Ort, an dem sich eine gewisse Wellenlänge  $\lambda$  aufzeichnet, so ist der auf dem abgewickelten Film gemessene Abstand  $P_1P$  proportional  $2\vartheta$ , dagegen  $\lambda$  selbst nach (3) proportional  $\sin \vartheta$ ; also ist nur für kleine  $\vartheta$  (harte Wellenlängen) das so erhaltene Röntgenspektrum maßstäblich und in natürlichen Verhältnissen gezeichnet. Mit wachsendem  $\vartheta$  wächst die Dispersion dieser spektralen Darstellung immer mehr, um für  $\vartheta = \pi/2$  unendlich groß zu werden; nach Gl. (3) gilt nämlich für zwei wenig verschiedene Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  und die Zentriwinkel  $2\vartheta$  und  $2(\vartheta + d\vartheta)$  der zugehörigen Orte auf dem Film:

$$(4) \quad \frac{d\vartheta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \vartheta} = \infty \text{ für } \vartheta = \pi/2.$$

Will man also einen Teil des Spektrums (z. B. die Umgebung eines Liniendubletts) besonders stark auflösen, so hat man nach einem Kristall Umschau zu halten, der den fraglichen Wellenbereich unter möglichst großem  $\vartheta$  reflektiert; nach Gl. (3) ist dies ein Kristall mit  $d = n\lambda/2$  für die Reflexion  $n$ ter Ordnung; nur für verhältnismäßig große  $\lambda$  ( $\lambda > 10^{-8}$  cm) wird es möglich sein, diese Bedingung in der ersten Ordnung zu verwirklichen; für kleinere  $\lambda$  müßte man in einer geeigneten höheren Ordnung messen.

Gl. (4) zeigt zugleich, daß die Auflösung benachbarter Wellenlängen im photographischen Bilde wächst mit der Größe der Ordnungszahl  $n$ , wie bereits im vorigen Paragraphen für das optische Beugungsgitter hervorgehoben wurde und wie sich bei den nachfolgenden Proben von Spektralaufnahmen zeigen wird (Fig. 45). Indessen steht bei der Messung in höherer Ordnung dem Vorteil der erhöhten Auflösung der Nachteil verminderter Intensität gegenüber. Auch hiervon gibt Fig. 45 eine deutliche Anschauung. Infolgedessen bleibt als normale Beobachtungsmethode für die meisten Zwecke doch diejenige in der ersten Ordnung bestehen.

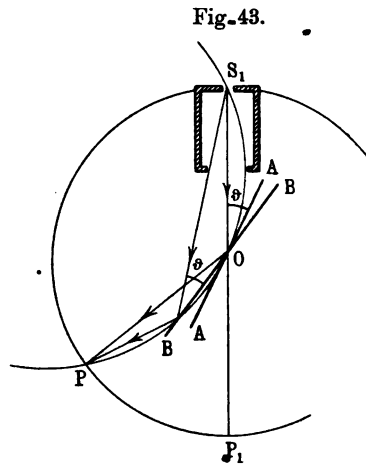
Wir haben noch einige Feinheiten bei der Methode des Drehkristalls zu erwähnen, durch die sie anderen Methoden (s. u.) überlegen ist. Es ist dies einmal der Ausgleich vorhandener Kristallfehler. Auch eine natürlich gewachsene oder eine durch Spaltung sorgfältig hergestellte Kristallfläche ist nicht frei von Verwerfungen und lokalen Inhomogenitäten. Würde man (vgl. S. 143)

einen feststehenden Kristall benutzen, so würde jeder Strahl und jede Wellenlänge des auffallenden Bündels nur an einer Stelle des Kristalls reflektiert werden; dann würden im photographischen Bilde die Kristallfehler der betreffenden Stelle zum vollen Ausdruck kommen und sich geltend machen in einer wolkigen Schwärzungsverteilung beim kontinuierlichen Spektrum oder in einer Verbiegung des geraden Linienverlaufes beim Linienspektrum. Beim Drehkristall dagegen, wo der Strahl, über die Kristallfläche hinwegleitend, in jeder Lage des Kristalls den für die fragliche Wellenlänge geeigneten Reflexionswinkel  $\vartheta$  vorfindet, gleichen sich die Unregelmäßigkeiten praktisch vollständig aus (man vgl. Fig. 43).

Die Kristallage  $AA$  sei so gewählt, daß der mittlere Strahl des aus dem Bleispalt  $S_1$  austretenden Bündels in der Mitte  $O$  des Kristalls unter dem für die betrachtete Wellenlänge  $\lambda$  richtigen Winkel  $\vartheta$  auffällt. Man zeichne den die Linie  $AA$  tangierenden, durch  $S_1$  hindurchgehenden Kreis  $S_1OBP$ . Zu jedem Punkte  $B$  desselben gehört der gleiche Peripheriewinkel  $S_1BO = \vartheta$ . Man ziehe  $BOB$  und erhält dadurch eine gedrehte

Lage des Kristalls, in der der Strahl  $S_1B$  an der Stelle  $B$  der Kristallfläche mit derselben Wellenlänge  $\lambda$  reflektiert wird. Bei der kontinuierlichen Überdrehung aus der Stellung  $AA$  des Kristalls in die Stellung  $BB$  ist der Reflexionspunkt kontinuierlich von  $O$  nach  $B$  am Kristall entlang geglitten. Dieses Entlanggleiten findet ein Ende erst an der Grenze der Kristallfläche oder an der Grenze des einfallenden Strahlenbündels.

Unsere Fig. 43 zeigt aber noch einen weiteren ausschlaggebenden Vorzug der Methode, nämlich ihre Fähigkeit, die reflektierten Strahlen gleicher Wellenlänge in einem Punkt zu fokussieren. Sei  $P$  derjenige Punkt, in dem der bei  $O$  reflektierte Strahl den Kreis  $S_1OB$  trifft. Zu dem Bogen  $S_1P$  gehört dabei als Peripheriewinkel der Winkel  $S_1OP = \pi - 2\vartheta$ . Also ist auch der Peripheriewinkel  $S_1BP = \pi - 2\vartheta$ . Daraus



folgt, wenn man die reflektierende Kristallplatte in der Lage  $BB$  betrachtet, auf welche der Strahl  $S_1B$  unter dem Winkel  $\vartheta$  auffällt, daß  $BP$  ebenfalls unter dem Winkel  $\vartheta$  gegen  $BB$  geneigt ist, also den reflektierten Strahl darstellt. Indem also der Strahl bei der Reflexion an der gedrehten Kristallplatte entlang gleitet, geht er dauernd durch  $P$  hindurch; in  $P$  sind alle Strahlen von gleichem  $\lambda$  fokussiert. Beim Übergang zu einem anderen  $\lambda$  ändert sich zwar die Lage  $AA$  der Kristallplatte, bei welcher dieses  $\lambda$  in  $O$  reflektiert wird und daher auch der Kreis  $S_1OP$  und die Lage von  $P$ . Aber der Abstand  $OP = OS_1$  bleibt fest. Der jedesmalige Fokus  $P$  liegt daher auf dem durch  $O$  mit dem Radius  $OS_1$  beschriebenen festen Kreise  $S_1PP_1$ . Wir erhalten also eine über die ganze Ausdehnung des Spektrums scharfe photographische Abbildung, wenn wir den Film, wie es bereits in Fig. 42 vorgesehen war, nach dem um  $O$  mit dem Radius  $OS_1$  beschriebenen Kreise krümmen, d. i. nach dem Kreise  $S_1PP_1$  der Fig. 42 oder 43.

Schließlich ist zu betonen, daß für die Aufnahme sehr weicher Strahlen, die schon in einigen Zentimetern Luft von Atmosphärendruck stark absorbiert werden, der ganze Strahlengang im Vakuum verlaufen muß. Diese Forderung führt zur Konstruktion von Vakuumspektrographen, die nach dem Vorgange von Moseley besonders von Siegbahn ausgebildet sind. In Fig. 42 hat man sich aus diesem Grunde die ganze Apparatur innerhalb des Kreises  $S_1PP_1$  einschließlich der Platte  $PP'$  in eine mit der Pumpe verbundene Messingkapsel eingeschlossen und auch die Röntgenröhre mit dieser durch ein evakuierbares Ansatzrohr bei  $S_1$  verbunden zu denken.

Wir kommen nun kurz auf einige andere Methoden der Röntgenspektroskopie. Zunächst ist die Ionisierungsmethode von W. H. Bragg zu erwähnen. Hier wird die photographische Platte oder der photographische Film ersetzt durch eine Ionisierungskammer, d. h. ein am besten mit einem schweren Gas gefülltes Gefäß, welches bei  $P$  (Fig. 42) die reflektierte Strahlung aufnimmt. Die Gasfüllung wird im Verhältnis der aufgenommenen Strahlung leitend (ionisiert); die Leitfähigkeit wird elektrometrisch gemessen. Die Ionisierungskammer muß an dem Kreise  $P_1PS_1$  der Fig. 42 schrittweise nachgedreht werden in dem Maße, wie man den Kristall, um von einer Wellenlänge des Spektrums zu einer benachbarten überzugehen, schrittweise vorwärts dreht. Das Spektrum wird hier



also nicht durch eine kontinuierliche Schwärzungsverteilung, sondern durch eine diskontinuierliche Aufeinanderfolge von Elektrometerablesungen dargestellt. Die Methode hat ihre Vorzüge für die Intensitätsmessung im Röntgenspektrum, welche auf elektrometrischem Wege besonders empfindlich und (wegen angenäherter Proportionalität zwischen Röntgenintensität und Ionisierung) quantitativ vergleichbar ausfällt; für die Wellenlängenmessung; auf die es im folgenden besonders ankommt, ist sie aber der photographischen Methode unterlegen.

Bei anderen Methoden wird das zeitliche Nacheinander des Drehkristalls ersetzt durch ein räumliches Nebeneinander. Ein weit geöffnetes Bündel, welches auf einen größeren ebenen Kristall auffällt (Herweg, Gipsplatte), liefert bereits die hierzu nötigen Bedingungen. An den verschiedenen Stellen der Platte werden, entsprechend den verschiedenen Auffallswinkeln, verschiedene Wellenlängen reflektiert. Dadurch wird ein, wenn auch zunächst nur kleiner Bereich des Spektrums der Röntgenröhre, räumlich auseinandergelegt. Statt einer ebenen Kristallplatte benutzen de Broglie und Lindemann sowie Rohmann ein gebogenes Glimmerblatt; die Verschiedenheit des Auffallswinkels und die Ausdehnung des reflektierten Wellenlängenbereiches werden durch diese Anordnung gesteigert.

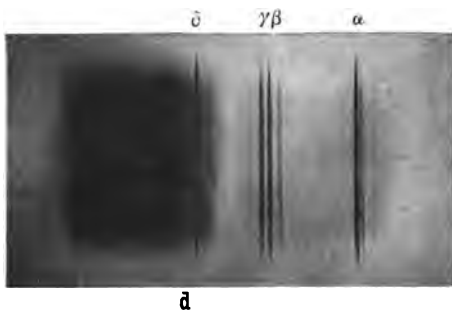
Wichtiger ist die Methode der Kristallpulver von Debye und Scherrer, bei welcher das räumliche Nebeneinander der reflektierenden Kristallfläche durch die natürliche Unordnung des Kristallpulvers gewährleistet wird. Ein enges Röntgenbündel fällt auf ein Röhrchen, welches mit einem mikrokristallinen Pulver gefüllt ist, und trifft hier ein und dieselbe Kristallfläche in allen möglichen Orientierungen an. Für jede Wellenlänge gibt es Kristallflächen der geeigneten Neigung, und zwar in allen Lagen rund um die Richtung des einfallenden Strahles. Die reflektierte Strahlung bildet also für jede Wellenlänge einen Kegel um den einfallenden Strahl. Ein kreiszylindrisch aufgestellter Film wird von der reflektierten Strahlung in seiner Schnittkurve mit jenem Kegel geschwärzt. Läuft der primäre Strahl horizontal, so wird der Mantel des zylindrischen Films vertikal gestellt. Die Anordnung ist besonders einfach und hat für die Zwecke der Kristallanalyse bereits die wertvollsten Dienste geleistet, da bei den meisten Mineralien pulverförmiges, sogenanntes amorphes Vorkommen häufiger ist als gut gewachsene Kristalle; die Feinheit

des Kornes läßt sich nötigenfalls künstlich steigern. Für die Zwecke der Röntgenspektralanalyse dagegen wird die Methode des Drehkristalles wegen ihrer größeren Abbildungsschärfe vermutlich dauernd den Vorrang behalten.

Wegen anderer Methoden der Röntgenspektroskopie, z. B. der interessanten Methode der Metallschneide von Seemann, sei auf den eingangs zitierten Bericht von Wagner verwiesen.

Von der Leistungsfähigkeit der Röntgenspektroskopie geben wir nun eine Anschauung durch Reproduktion einiger charakteristischer Aufnahmen. Fig. 44 ist das Spektrum einer Röhre mit Platinantikathode, von E. Wagner durch einen gedrehten Steinsalzkrystall aufgenommen, hier in vierfacher Vergrößerung wiedergegeben. Die Wellenlängen wachsen von links nach rechts. Auf

Fig. 44.

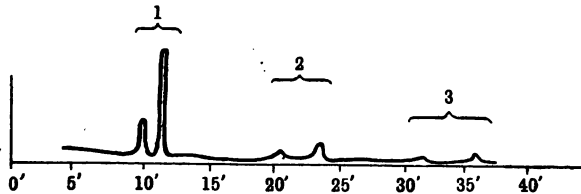


dem weniger belichteten rechten Teil der Figur treten in ausgezeichneter Schärfe und Geradlinigkeit die charakteristischen Linien des Platins (sogenannte L-Serie, mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  bezeichnet) hervor, begleitet von einigen schwächeren Linien des mit Platin vergesellschafteten Iridiums und einigen Quecksilberlinien. Im linken Teil der Figur, welcher durch Einstellung des Drehungsmechanismus den vom Kristall reflektierten Strahlen häufiger ausgesetzt war und daher relativ stärker geschwärzt ist, als der Untergrund auf dem rechten Teil des Bildes, sehen wir als Darstellung des kontinuierlichen Spektrums ein ziemlich gleichmäßig geschwärztes Feld; nach rechts hin nimmt wegen der selektiven Empfindlichkeit der photographischen Bromsilberschicht für Röntgenstrahlen an der mit  $d$  bezeichneten Stelle („Brombande“, vgl. § 6 dieses Kapitels) die Schwärzungsintensität mit auffallender Plötzlichkeit ab. Von den im vorangehenden schon oft genannten beiden Bestandteilen des Röntgenspektrums, dem kontinuierlichen und dem Linienspektrum, erhalten wir also hier erstmalig ein urkundliches Bild.

Das nächste Bild gehört zu der Reihe der systematischen Aufnahmen, durch welche die Herren Bragg die Struktur von

Steinsalz geklärt haben. Als Strahlungsquelle diente eine Röhre mit Rhodiumantikathode. Diese liefert neben einem schwachen kontinuierlichen Spektrum namentlich zwei Linien, die stärkere und weichere  $\alpha$ -Linie und die schwächere und härtere  $\beta$ -Linie der sogenannten K-Serie. Als reflektierende Kristallfläche diente die Würfelfläche des Steinsalzes. Die reflektierte Intensität wurde nach der Ionisationsmethode gemessen. Die Ordinaten der Figur sind also Elektrometerablesungen für die Größe des Ionisationsstromes; die Abszissen bedeuten diejenige Winkel  $2\vartheta$  (vgl. Fig. 42), um welche die Ionisationskammer nachgedreht werden muß, damit sie die jeweils reflektierte Intensität in sich aufnehmen kann. Die Figur zeigt die beiden Linien  $\alpha$  und  $\beta$  in drei verschiedenen Ordnungen. Der Abstand der Linien, welcher ein Maß für die spektroskopische Auflösung abgibt, wächst mit der Ordnungszahl der

Fig. 45.



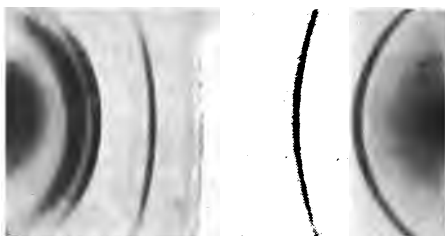
Reflexion; gleichzeitig nimmt aber die Intensität der Linien schnell ab (das Maß dieser Abnahme hängt übrigens außer von den allgemeinen Bedingungen der Beugung auch von der besonderen Struktur des benutzten Kristalls ab). Beide Tatsachen, Auflösungs Zunahme und Intensitätsabnahme, wurden bereits oben allgemein betont. Neben dem Linienspektrum kommt der kontinuierliche Untergrund schwach zur Erscheinung. Die Linienschärfe ist, verglichen mit dem vorangehenden photographischen Bilde, bei diesem Ionisationsbilde gering.

Als drittes Bild geben wir eine Aufnahme<sup>1)</sup> von äußerst fein gepulvertem LiF durch Debye und Scherrer. Die Strahlungsquelle, eine Röhre mit Cu-Antikathode, emittiert wieder hauptsächlich zwei charakteristische Wellenlängen, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linie der K-Serie, erstere stärker als letztere. Die Schwärzungslinien der Aufnahme sind von diesen beiden Wellenlängen erzeugt, das kontinuierliche Spektrum der Cu-Röhre hat keine merkliche

<sup>1)</sup> Aus den Göttinger Nachrichten vom Jahre 1916.

Schwärzung bewirkt. Die Schwärzungslinien sind, wie oben bemerkt, die Schnitte des Films mit Kreis Kegeln, die vom Kristallpulver ausgehen und um die Richtung des einfallenden Röntgenstrahles beschrieben sind. In der Mitte des Bildes strecken sich die Schwärzungslinien gerade, weil der mit  $90^\circ$  Öffnung um den primären Strahl beschriebene Kreiskegel in eine Ebene ausartet und daher den Film in einer Geraden schneidet. Nach dem linken und rechten Ende des Bildes (Austritts- und Eintrittsrichtung des primären Strahles) wächst die Krümmung der Schnittlinien. Die stark geschwärtzten Kurven entsprechen durchweg der  $\alpha$ -Linie des Cu, ebenso die mittelstarken, die schwachen hauptsächlich der  $\beta$ -Linie. Die  $\alpha$ -Strahlung und ebenso die  $\beta$ -Strahlung gibt nicht einen, sondern mehrere Schwärzungsbilder, weil sie an mehreren Flächen der Mikrokristalle (Oktaeder-, Dodekaeder-,

Fig. 46.



Würfelfläche, und zwar nicht nur in erster, sondern auch in zweiter bis vierter Ordnung) merklich reflektiert wird, wobei diese Flächen jeweils die geeignete Lage gegen das einfallende Röntgenlicht haben müssen. Die Aufnahme dient, wie die

ganze Methode, wesentlich der Erforschung der Kristallform und Kristallstruktur des durchstrahlten, auf anderem Wege unmeßbaren Kristallpulvers. Indem sie aber auch die Zusammensetzung der benutzten Röntgenstrahlung aus zwei Wellenlängen erkennen läßt, berührt sie sich mit den vorher dargestellten eigentlichen Methoden der Röntgenspektroskopie.

Schließlich aber haben wir das in der Überschrift dieses Paragraphen gesteckte Ziel ins Auge zu fassen: die Messung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Dieselbe beruht im Sinne der Gl. (3) und des ganzen Laueschen Gedankens auf dem Vergleich der gesuchten Wellenlänge mit den Abmessungen des Kristallgitters, insbesondere mit dem Netzebenenabstande  $d$ .

Wir denken an die Methode des Drehkristalls und nehmen an, daß auf dem Film  $FF$  der Fig. 42 eine Anzahl von Linien photographisch scharf abgebildet sei. Der Abstand der einzelnen Linie vom Bilde des primären Strahls gibt unmittelbar (vgl. Fig. 42)

den Winkel  $2\vartheta$ . Man berechnet daraufhin  $\vartheta$  und  $\sin\vartheta$ . Sofern  $d$  bekannt ist, kann also nach (3)  $\lambda$  direkt angegeben werden. Man findet  $\lambda$  in der Größenordnung  $10^{-8}$  cm.

Bleibt also nur noch anzugeben, wie man  $d$  findet<sup>1)</sup>. Hierzu haben wir auf den Schluß des vorigen Paragraphen und die dortigen Bemerkungen über den strukturellen Aufbau der Kristalle aus ihren Atomen zurückzugreifen. Die sorgfältigsten Messungen sind mit Benutzung eines Spaltstückes von Steinsalz nach den Würfelflächen gemacht. Für ein solches ist (vgl. Fig. 35)  $d = a/2$ , d. h. gleich der halben Kante des Kubus, nach welchem die Na-Atome einerseits, die Cl-Atome andererseits angeordnet sind. In jeder Würfelebene haben wir ein quadratisches Netz vom Maschenabstand  $a/2$ , welches abwechselnd durch Na- und durch Cl-Atome gebildet wird. Die benachbarte Netzebene hat den Abstand  $d = a/2$  von dieser und ist von dem gleichen Netz erfüllt, wobei jedoch ein Cl-Atom über einem Na-Atom steht und umgekehrt. Denkt man sich um jedes Na- und Cl-Atom als Mittelpunkt einen Kubus  $d^3$  beschrieben, so füllen diese Kuben den Kristall lückenlos aus; im Raume  $2d^3$  findet sich also die Masse  $m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}}$ . Diese Masse beträgt

$$(23,00 + 35,46)m_{\text{H}} = \frac{58,46}{L} = \frac{58,46}{6,07} \cdot 10^{-23},$$

d. h. die Summe der Atomgewichte von Na und Cl, multipliziert mit der Masse  $m_{\text{H}}$  des Wasserstoffatoms oder genauer<sup>2)</sup> mit dem

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die genaue Diskussion von E. Wagner, Ann. d. Phys. 49, 625 (1916).

<sup>2)</sup> Da es sich hier um eine Präzisionsbestimmung von  $d$  handelt, welche die Genauigkeit aller späteren Wellenlängenangaben beeinflusst, so muß folgender Umstand hervorgehoben werden. Unsere Atomgewichte sind bekanntlich auf  $O = 16$  bezogen; das Atomgewicht von H wird dann nicht = 1, sondern = 1,008. Wenn wir die elektro-chemische Äquivalentladung 9649,4 des Mols im 1. Kap., § 2 gleich  $e/m_{\text{H}}$  setzen, so meinten wir mit  $m_{\text{H}}$  nicht die Masse des wirklichen Wasserstoffatoms, sondern die Masse eines gedachten Atoms, welches die Einheit für die Atomgewichtstabelle abgibt. Wir wollen das wirkliche Wasserstoffatom etwa durch die Bezeichnung  $m_{\text{H}}^*$  unterscheiden von diesem gedachten Wasserstoffatom  $m_{\text{H}}$ . Zwischen beiden besteht die Beziehung  $m_{\text{H}}^* = 1,008 \cdot m_{\text{H}}$ . Die Loschmidtsche Zahl  $L$ , die sich auf das Mol von genau 1 g bezieht, ist nicht gleich  $1/m_{\text{H}}^*$ , sondern gleich  $1/m_{\text{H}}$ . Auch oben im Text, sowie durchgehend im 1. Kap. ist unter  $m_{\text{H}}$  das gedachte Wasserstoffatom, nicht das wirkliche  $m_{\text{H}}^*$  verstanden. Erst im 4. Kap., wo wir das Spektrum des wirklichen Wasserstoffes behandeln, wird auch die wirkliche Masse  $m_{\text{H}}^*$  des Wasserstoffatoms erstmalig in Frage kommen.

Reziproken der Loschmidtschen Zahl  $L$  pro Mol, deren Wert wir aus Fig. 1b von S. 9 entnehmen. Als Massendichte ergibt sich auf diese Weise für Steinsalz

$$\rho = \frac{58,46}{6,07 \cdot 2 d^3} \cdot 10^{-23}.$$

Diese Massendichte ist andererseits durch direkte Beobachtung bekannt, bzw. sie kann für den jedesmal benutzten Steinsalzkristall gesondert ermittelt werden. Eine sehr genaue Messung von Röntgen besagt:

$$\rho = 2,164.$$

Durch Vergleich der beiden  $\rho$ -Werte ergibt sich

$$d = \sqrt[3]{\frac{58,46 \cdot 10^{-23}}{2 \cdot 2,164 \cdot 6,08}} = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Die größte Unsicherheit bei den benutzten Zahlen liegt in dem Werte der Loschmidtschen Zahl und beträgt höchstens 1 Proz.; die Unsicherheit der Gitterkonstanten  $d$  wird daher kleiner als  $\frac{1}{3}$  Proz.

Der Wert  $d = 2,814$  ist den ersten Wellenlängenbestimmungen von Moseley (1913) zugrunde gelegt worden und hat auch für alle späteren Untersuchungen, insbesondere diejenigen von Siegbahn als Norm für die Umrechnung der Messungswinkel  $\vartheta$  auf die Wellenlängen  $\lambda$  gedient. Beobachtet man nicht mit Steinsalz, sondern mit einem anderen Kristall von eventuell unbekannter Struktur (Gips, Glimmer, Ferrocyanalium), so genügt es, eine Wellenlänge in beiden Skalen zu vergleichen, um von da aus die Gitterkonstante  $d$  des neuen Kristalls zu bestimmen und daher auch für diesen ohne neue Unsicherheit die Messungswinkel  $\vartheta$  auf Wellenlängen umrechnen zu können.

### § 3.

#### Übersicht über die $K$ -, $L$ - und $M$ -Serie und die zugehörigen Anregungsgrenzen. Das Kombinationsprinzip.

Wir betreten jetzt ein Gebiet physikalischer Forschung, welches erst seit wenigen Jahren angebaut und trotz ungünstigster Zeitverhältnisse bereits so weit entwickelt ist, daß es heute übersichtlicher und geordneter vor uns ausgebreitet liegt als das viele Jahrzehnte länger bearbeitete Gebiet, dem die neue Forschung Ziele und Methoden entlehnt hat. In der Tat hat die Spektro-

skopie der Röntgenstrahlen in vieler Hinsicht einfachere und befriedigendere Ergebnisse aufzuweisen, als die ins Unabsehbare ausgedehnte Spektroskopie des sichtbaren Gebietes.

Der Grund für dieses auffallende Verhältnis wurde bereits am Ende des vorigen Kapitels gestreift: Die Röntgenstrahlen kommen aus dem Innern des Atoms, wo unter dem Einfluß der ungeschwächten Kernladung die Anordnung der Elektronen einfachen Gesetzen gehorcht; die sichtbaren Spektren entstehen an der Peripherie des Atoms, wo sich die Elektronen anhäufen und die Kernladung ihren regulierenden Einfluß verliert. Ein anderer Grund kommt hinzu: Die Röntgenspektroskopie hatte von ihrem Beginn an die neue Atomtheorie (Bohr 1913) als Wegweiser und Führer zur Seite, während die optische Spektroskopie jahrzehntelang ohne theoretische Führung war und aus sich heraus die Tatsachen entwickeln mußte, auf denen sich die Atomtheorie erst aufbauen konnte.

Werfen wir zunächst einen Blick auf den vor-Laueneschen Zustand unserer Kenntnis der Röntgenstrahlung — genauer gesagt der Eigenstrahlung, der charakteristischen Strahlung der Elemente. Barkla, dessen Arbeiten hierfür fast allein in Frage kommen, zeigte, daß jedes Element bei der Bestrahlung mit Kathoden- oder mit Röntgenstrahlen charakteristische primäre oder sekundäre Röntgenstrahlen von wohldefinierter Härte emittiert. Die Härte wurde dabei gemessen durch den Absorptionskoeffizienten der Strahlung, z. B. in Aluminium. Die Einfachheit des Absorptionsgesetzes ließ darauf schließen, daß die charakteristischen Röntgenstrahlen in hohem Grade homogen sein müssen. Außerdem zeigte sich eine einfache Abhängigkeit der Härte vom Atomgewicht des Elementes: die Härte nimmt zu (die Absorption ab) mit zunehmendem Atomgewicht. Bei Verbindungen erwies sich die emittierte Eigenstrahlung als Summe der Eigenstrahlungen der die Verbindung aufbauenden Elemente. Hierdurch war die charakteristische Röntgenstrahlung als eine fundamentale Eigenschaft des Atoms erwiesen, welche durch das Atomgewicht beherrscht wird.

Barkla konnte zwei Reihen von charakteristischen Strahlungen nachweisen, die er *K*- und *L*-Strahlung nannte. Die *K*-Strahlung beobachtete er bei den leichteren Elementen (bis zu Ag), die *L*-Strahlung bei den Schwermetallen (z. B. bei Au, Pt). Die Extrapolation der beobachteten *L*-Strahlungen nach den leichteren Elementen hin ließ erkennen, daß sie bei diesen zu

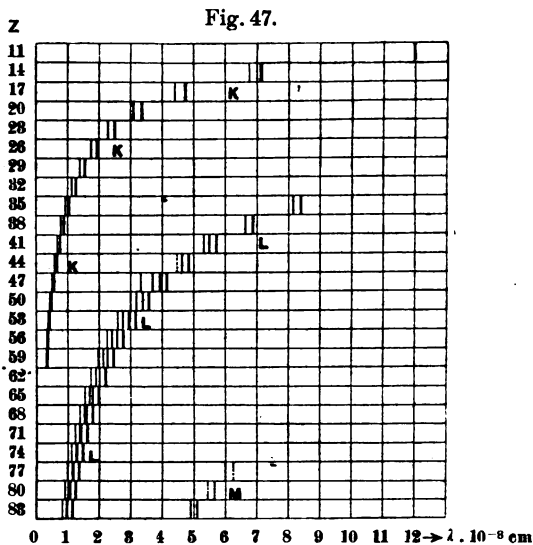
weich werden würde, um mit den damals verfügbaren Mitteln nachgewiesen werden zu können. Die Extrapolation der *K*-Strahlung nach der Seite der Schwermetalle andererseits zeigte, daß bei diesen die *K*-Strahlung so hart sein müsse, daß sie durch die damals noch wenig entwickelte Röhrentechnik nicht anzuregen war. Als allgemeines Gesetz für die Anregbarkeit einer charakteristischen Strahlung gilt nämlich: Die anregende Strahlung muß härter sein als die durch dieselbe anzuregende. (Wird also die charakteristische Röntgenstrahlung als sekundäre durch eine primäre Röntgenstrahlung hervorgerufen, so muß die letztere härter sein als die erstere; wird sie als primäre Röntgenstrahlung durch Kathodenstrahlen erzeugt, so müssen diese ein gewisses Maß von Härte, d. h. von Geschwindigkeit, übersteigen.) Dieses Anregungsgesetz wies auf ein Analogon im optischen Gebiete hin, auf die Stokessche Regel beim Fluoreszenzlicht. Soll eine fluoreszierende Substanz zum Leuchten gebracht werden, so muß sie im allgemeinen mit Licht von kleinerer Wellenlänge bestrahlt werden, als ihr Fluoreszenzlicht besitzt. Auch hier muß also das anregende Licht „härter“ sein, als das anzuregende. Die charakteristische Röntgenstrahlung wurde daher von Barkla auch als Fluoreszenzstrahlung bezeichnet, wodurch der Ursprung dieser Strahlung treffend charakterisiert wurde: so wie das Fluoreszenzlicht durch die Natur des fluoreszierenden Körpers bestimmt wird und wesensverschieden ist von dem anregenden Licht, so ist das Fluoreszenz-Röntgenlicht durch den Bau des emittierenden Atoms gegeben, unabhängig von der Beschaffenheit der anregenden Strahlung, sofern diese nur genügende Härte besitzt.

Ungleich sicherer und bestimmter aber stellt sich der nach-Lauesche Anblick aller dieser Verhältnisse dar. An Stelle der qualitativen Härtemessung durch Absorption trat die quantitative, von Willkür freie Messung der Wellenlänge. Die Homogenität der Eigenstrahlung wurde einerseits verschärft, andererseits eingeschränkt; die spektroskopische Auflösung der Eigenstrahlung zeigte ein Spektrum von scharfen Linien, deren jede, einzeln genommen, Röntgenlicht von höchster Homogenität, deren Gesamtheit aber immerhin eine Emission von gewisser Inhomogenität bedeutet. Die allgemeine Abhängigkeit der Härte vom Atomgewicht konnte jetzt, wo das willkürliche Absorptionsmaß durch die naturgemäße Wellenlängenmessung und zugleich, dank der Bohrschen Theorie, das undurchsichtige Atomgewicht durch die



einfachere Ordnungszahl ersetzt war, ausgedrückt werden als ein einfaches Zahlengesetz zwischen Wellenlänge und Ordnungszahl. Auch die Anregungsbedingung konnte quantitativ gefaßt werden: Indem die anregende Strahlung spektroskopisch zerlegt wurde, ließ sich erkennen, um wie viel ihr kurzwelliges Ende die anzuregende Strahlung im Sinne der Stokes'schen Regel an Härte übertreffen müsse. Schließlich konnte den zwei charakteristischen Emissionen von Barkla, der *K*- und *L*-Strahlung, noch eine dritte hinzugefügt werden, die folgerichtig als *M*-Strahlung bezeichnet wurde.

Wir geben zunächst eine allgemeine graphische Übersicht über die Wellenlängen der *K*-, *L*- und *M*-Strahlung, die wir einer Darstellung von M. Siegbahn, dem Entdecker der *M*-Strahlung, entnehmen. In horizontaler Richtung sind die Wellenlängen aufgetragen, in vertikaler Richtung von oben nach unten wachsend



die Ordnungszahlen der diese Wellenlängen emittierenden Elemente. Die horizontale Richtung bedeutet also gewissermaßen die Erstreckung des betreffenden Spektrums, die vertikale Richtung, in Schritten von 3 zu 3 Einheiten, die Folge des natürlichen Systems der Elemente. Die *K*-Strahlung ist die härteste der drei Strahlenarten; sie ist beobachtet von den leichtesten Elementen an (Na,  $Z = 11$ , bei dem selbst die *K*-Strahlung schon recht weich ist) bis zu äußersten Härten (Nd,  $Z = 60$ , neuerdings sogar darüber hinaus bis zu W,  $Z = 74$ ). Die *L*-Strahlung ist für dasselbe Element wesentlich weicher als die *K*-Strahlung; sie ist beobachtet von Zn,  $Z = 30$ , wo sie ebenso weich ist wie die *K*-Strahlung von Na, und ist in der Figur eingezeichnet bis

Bi,  $Z = 83$ ; darüber hinaus ist sie bis zum schwersten Elemente U,  $Z = 92$  gemessen. Noch weicher als die  $L$ -Strahlung ist die  $M$ -Strahlung, die bisher nur bei den schwersten Elementen beobachtet werden konnte und auch dort wegen ihrer Weichheit schon besondere Vorsichtsmaßregeln (Vakuum-Spektrograph, vgl. S. 142) nötig macht. Jede dieser drei Strahlenarten besteht, wie die Figur andeutet, aus mehreren Linien, jede nimmt mit wachsender Ordnungszahl gesetzmäßig an Härte zu.

Neben diese Übersicht über die experimentellen Resultate stellen wir sogleich das theoretische Bild, zu dem die experimentellen Resultate als einheitlicher Zusammenfassung geführt haben. Allerdings würden wir zu seiner vollen Entwicklung längere Vorbereitungen nötig haben, die erst in den folgenden Kapiteln ihren Platz finden können. Infolgedessen werden wir uns hier auf die anschaulichen Züge der Theorie beschränken. Schärfere Begründung und zahlenmäßige Ausführung muß einstweilen unterbleiben.

Die Theorie der Röntgenspektren ruht ganz auf dem Atommodell, das wir im vorigen Kapitel entwickelt haben, bestehend aus dem positiven Kern als Zentralkörper und dem ihn umgebenden Planetensystem von Elektronen. Über die Anordnung dieses Planetensystems gaben die allgemeinen Tatsachen der Periodizität der chemischen Eigenschaften, insbesondere des Atomvolumens, einen vorläufigen Aufschluß. Die Elektronen sind hiernach mutmaßlich auf einzelnen Ringen angeordnet; nach Abschluß eines Ringes wird ein neuer Ring gebildet, entsprechend dem Beginn einer neuen Periode im System der Elemente. Die Besetzungszahlen der einzelnen Ringe sollten im großen Ganzen übereinstimmen mit der Stellenzahl in den aufeinander folgenden Perioden des natürlichen Systems.

Wir wollen die Ringe der Reihe nach von innen nach außen  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -,  $N$ -...-Ring nennen und als Kreisringe denken, die um den Kern als Mittelpunkt beschrieben sind. Überdies werden wir sie in einer Ebene („komplanar“) zeichnen. Diese speziellen Annahmen reichen für unsere vorläufigen Zwecke aus. Wir behalten uns aber vor, die kreisförmige Konfiguration später gegebenenfalls durch eine allgemeinere (elliptische) zu ersetzen oder, wie schon S. 108 erwähnt, von der ebenen Konfiguration zu räumlichen Anordnungen irgendwelcher Art überzugehen. Auch die komplanare

Lage der Ringe sehen wir nicht als endgültig an: die derzeitige Beobachtungsgenauigkeit gestattet noch nicht darüber zu entscheiden, ob die Ringe vielleicht räumlich gegeneinander geneigt liegen. Wir schildern nun einerseits den Anregungsvorgang, andererseits den Emissionsprozeß für die *K*-, *L*-, *M*-Strahlung nach dem Vorgange von W. Kossel<sup>1)</sup>, dessen Ansichten inzwischen durch die Tatsachen mehr und mehr bestätigt worden sind.

Zur Anregung der *K*-Strahlung ist es nötig, daß ein Elektron aus dem innersten, dem *K*-Ring, entfernt und an die Peripherie des Atoms befördert wird. Erfolgt die Anregung durch Kathodenstrahlen, so kann man sich leicht vorstellen, daß die Abtrennung des „*K*-Elektrons“ direkt durch den Anprall eines in das Atom eingedrungenen Kathodenstrahlteilchens erfolgt. Zur Abtrennung des *K*-Elektrons ist eine gewisse Energie, eine Hubarbeit, erforderlich; die Energie des ankommenden Kathodenstrahlelektrons muß mindestens gleich dieser Energie sein. Dadurch ist eine gewisse Anregungsgrenze für die *K*-Strahlung, d. h. eine untere Grenze für die erforderliche Härte der Kathodenstrahlen gegeben, in Übereinstimmung mit den vorangestellten Ergebnissen der Barklaschen Forschung. Findet die Anregung nicht durch Kathodenstrahlen, sondern durch primäre Röntgenstrahlen statt, so ist auch für diese ein entsprechendes Mindestmaß an Härte zu fordern; es besteht nämlich, wie wir bereits im 1. Kap., S. 34 sahen, ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Härte einer Röntgenröhre und der Energie der in ihr wirksamen Kathodenstrahlung (Näheres vgl. in § 6 dieses Kapitels).

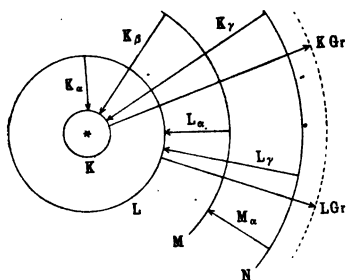
Zur Anregung der *L*-Strahlung sodann ist es nötig, ein Elektron aus dem *L*-Ring nach außen zu entfernen. Die hierzu erforderliche Hubarbeit ist kleiner als die entsprechende Arbeit bei demselben Atom für ein *K*-Elektron. Daher genügt für das *L*-Elektron eine geringere Härte der anregenden Kathoden- oder Röntgenstrahlen. Für die Anregung der *M*-Strahlung, wo der primäre Eingriff im *M*-Ring erfolgt, ist die erforderliche Hubarbeit und Anregungshärte entsprechend abermals reduziert. Beim Vorhandensein weiterer Ringe im Atom läßt sich der Prozeß offenbar weiter fortsetzen und führt zu einer *N*-Strahlung und einer für diese erforderlichen Anregungsgrenze usw. In Fig. 48

<sup>1)</sup> W. Kossel, Verh. d. Deutschen Physikal. Gesellsch. 1914, S. 899 und 953; 1916, S. 339.

ist der Anregungsvorgang durch die von innen nach außen gerichteten Pfeile schematisch dargestellt; sie tragen die Bezeichnung *K-Gr.* (*K*-Grenze), *L-Gr.* (*L*-Grenze) usw.

Durch die erfolgte Anregung ist das Atom für den nachfolgenden Emissionsprozeß präpariert. Ist ein *K*-Elektron herausgeschafft, so sucht sich der *K*-Ring wieder zu vervollständigen. Das fehlende Elektron kann ihm aus dem *L*-Ring oder aus dem *M*-Ring usw. zurückerstattet werden. Während der Anregungsvorgang mit Energieaufnahme (Hubarbeit, Absorption von Energie) verbunden war, geht der umgekehrte Vorgang mit Energieabgabe (Fallenergie, Emission) vor sich. Indem in unserem Planetensystem ein Elektron in größere Kernnähe übergeht, vermindert sich jedenfalls die potentielle Energie des Planetensystems.

Fig. 48.



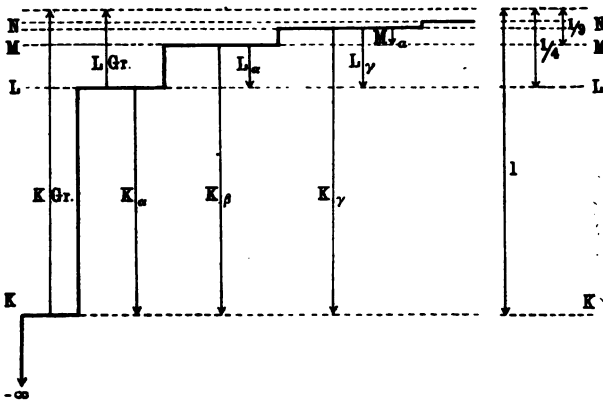
Daß dabei auch die Gesamtenergie (kinetische + potentielle Energie) abnimmt, werden wir später nachrechnen. Es wird also Energie frei. Wir nehmen an, daß diese als Strahlungsenergie auftritt, und zwar daß sie als monochromatische Strahlung jeweils in einer Wellenlänge emittiert wird. Je nachdem aber das fehlende Elektron in den *K*-Ring aus dem *L*-, *M*-

oder *N*-Ring zurückkehrt, ist die frei werdende Energie verschieden; dementsprechend haben wir verschiedene Möglichkeiten der *K*-Strahlung, jede derselben dargestellt durch eine bestimmte Wellenlänge. Wir sprechen von der *K<sub>alpha</sub>*-Linie (Übergang aus dem *L*-Ring in den *K*-Ring), von der *K<sub>beta</sub>*-Linie (Übergang aus dem *M*-Ring in den *K*-Ring), von der *K<sub>gamma</sub>*-Linie (Übergang aus dem *N*-Ring in den *K*-Ring). Die Linien *K<sub>alpha</sub>*, *K<sub>beta</sub>*, *K<sub>gamma</sub>* bilden zusammen die *K*-Serie. *K<sub>beta</sub>* ist härter als *K<sub>alpha</sub>*, *K<sub>gamma</sub>* härter als *K<sub>beta</sub>* wegen der schrittweise größer werdenden verfügbaren Fallenergie. Dagegen ist *K<sub>alpha</sub>* stärker als *K<sub>beta</sub>*, *K<sub>beta</sub>* stärker als *K<sub>gamma</sub>* wegen der schrittweise kleiner werdenden Wahrscheinlichkeit des Übergangs; in der Tat liegt die Anschauung nahe, daß der Ersatz des fehlenden Elektrons aus dem Nachbarringe häufiger ist, als der Ersatz aus dem übernächsten oder drittnächsten Ringe. In Fig. 48 sind diese Elektronenübergänge dargestellt durch die von außen

nach innen gerichteten Pfeile; sie tragen, soweit sie zur Emission von *K*-Linien gehören, die Bezeichnung  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $K_\gamma$ .

Während alle Elektronenübergänge, die im *K*-Ringe endigen, zur *K*-Serie gehören, führen alle Elektronenübergänge, die im *L*-Ring endigen, zu Linien der *L*-Serie. Ist durch die vorangegangene Anregung eine Stelle im *L*-Ring frei geworden, so sucht sich der *L*-Ring zu vervollständigen auf Kosten des *M*- oder *N*-Ringes usw. Die hierbei frei werdende Energie erscheint wieder als monochromatische Strahlung. Wir sprechen von der  $L_\alpha$ -Linie (Übergang aus dem *M*-Ring in den *L*-Ring), von der  $L_\gamma$ -Linie (Übergang aus dem *N*-Ring in den *L*-Ring) und sehen weitere Linien dieser *L*-Serie voraus (entsprechend Übergängen

Fig. 49.



aus weiter außen liegenden Ringen in den *L*-Ring).  $L_\gamma$  wird härter sein als  $L_\alpha$ , weil die Energiedifferenz zwischen *N*- und *L*-Ring größer ist, als die zwischen *M*- und *L*-Ring; andererseits wird  $L_\alpha$  stärker sein als  $L_\gamma$ , weil der Übergang aus dem benachbarten *M*-Ring in den *L*-Ring wahrscheinlicher scheint, als aus dem entfernteren *N*-Ring. In Fig. 48 endigen die Pfeile  $L_\alpha$  und  $L_\gamma$ , von außen nach innen gerichtet, im *L*-Ringe. Bezüglich der Bezeichnung dieser Pfeile ist zu bemerken, daß es auch Linien  $L_\beta$  und  $L_\delta$  gibt, die sich aber bei unserer vorläufigen Beschränkung auf Kreisringe in das Schema der Figur nicht eintragen lassen. Auch eine ganze Reihe weiterer Linien der *L*-Serie, deren Ursprung noch nicht hinreichend aufgeklärt ist, konnte in der Figur nicht dargestellt werden.

Elektronenübergänge schließlich, welche im  $M$ -Ring endigen, liefern Energiedifferenzen, die zur Emission von Linien der  $M$ -Serie gehören. In unserer Figur ist diese Serie nur durch eine Linie  $M_\alpha$  vertreten, entsprechend dem Übergang aus dem  $N$ - in den  $M$ -Ring. In Wirklichkeit besteht auch sie aus mehreren Linien.

Neben Fig. 48 stellen wir in Fig. 49 eine noch stärker schematisierte Darstellung des Emissionsprozesses der Röntgenlinien, die indessen den Vorteil hat, der quantitativen Seite des Vorganges mehr Rechnung zu tragen als die frühere. Wir veranschaulichen in dieser die verschiedenen Ringe nicht durch ihre gegenseitigen Lagen im Atom, sondern durch ihre relativen Energiedifferenzen. Wir zeichnen also eine Folge von Energiestufen derart, daß der Höhenunterschied zwischen zwei Stufen die Energie angibt, die beim Herabfallen eines Elektrons von der höheren auf die niedrigere Stufe frei wird. Die tiefste Stufe trägt die Bezeichnung  $K$ , die nächste  $L$  usw. Das Energieniveau des Kernes ist bei  $-\infty$  zu suchen. Die obere punktierte Grenze der Stufenfolge entspricht der Atomperipherie. Die quantitative Durchführung des Bildes führt dazu, den aufeinander folgenden Stufen  $K, L, M, N \dots$  die Reihe der ganzen „Quantenzahlen“  $1, 2, 3, 4 \dots$  derart zuzuordnen, daß die Lage jeder Stufe unter dem obersten Niveau, wenigstens in einer gewissen Annäherung, proportional ist mit

$$\frac{1}{1^2}, \frac{1}{2^2}, \frac{1}{3^2}, \frac{1}{4^2} \dots$$

Dementsprechend lassen wir in der Figur die Höhe der Stufen von unten nach oben hin so abnehmen, wie es durch die rechts daneben geschriebenen Höhenunterschiede  $1, \frac{1}{4}, \frac{1}{9}, \dots$  vorgeschrieben wird. Überdies zeichnen wir wieder die Pfeile  $K_\alpha, K_\beta, \dots, L_\alpha \dots$  ein, die den verschiedenen Möglichkeiten der Energieemission, und die Pfeile  $K$ -Gr.,  $L$ -Gr., die den verschiedenen Arten von Energieabsorption entsprechen.

Mit Hilfe dieses (oder auch des vorhergehenden) theoretischen Bildes verstehen wir bereits die allgemeinen Gesetze für die Härte der Röntgenlinien, die sich in Fig. 47 ausprägten. Wir haben dabei nur fortgesetzt den Grundsatz anzuwenden, der durch die allgemeine Erfahrung an Röntgenröhren nahe gelegt wird und den wir schon im Vorhergehenden (S. 154 und 155) verwertet haben:

Je größer die verfügbare Energiedifferenz, desto größer die Härte der entstehenden Röntgenstrahlung (desto kleiner ihre Wellenlänge).

Daraus folgt: Für ein und dasselbe Atom ist die *K*-Serie härter als die *L*-Serie, diese härter als die *M*-Serie. Innerhalb der *K*-Serie nimmt die Härte von  $K_\alpha$  über  $K_\beta$  nach  $K_\gamma$  zu, aber in immer kleiner werdenden Schritten und erreicht hier annähernd die Härte der *K*-Grenze. Ebenso innerhalb der *L*-Serie usw. Aber weiter: Die verfügbaren Energiedifferenzen hängen wesentlich von der Höhe der Kernladung ab. Je größer die Kernladung, die Ordnungszahl  $Z$  des Elementes, desto größer das elektrische Feld um den Kern; die Energiestufen vergrößern sich mit wachsendem  $Z$  (in gröber Annäherung proportional mit  $Z^2$ , wie wir später sehen werden). Das heißt aber: Die Härte wächst für jede Serie oder Linie mit jedem Schritt vorwärts im natürlichen System der Elemente. Ein Blick auf Fig. 47 zeigt, wie vollkommen diese theoretischen Folgerungen den Beobachtungsstatsachen entsprechen.

Als quantitatives Härtemaß haben wir (vgl. z. B. den Anfang dieses Kapitels) die reziproke Wellenlänge  $1/\lambda$  zu benutzen. Wir nennen diese die Wellenzahl oder häufiger noch die Schwingungszahl und bezeichnen sie mit  $\nu$ . Diese Bezeichnung ist in der ganzen Spektroskopie üblich, weicht aber von den Gepflogenheiten der sonstigen Optik etwas ab. Nach der gewöhnlichen Definition ist die Schwingungszahl keine reziproke Länge, sondern eine reziproke Zeit, gleich  $1/\tau$ , wo  $\tau$  die Schwingungsdauer. Hiernach wäre nicht

$$(1) \quad \nu = \frac{1}{\lambda},$$

sondern

$$(2) \quad \nu = \frac{1}{\tau} = \frac{c}{\lambda},$$

wo  $c$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Lichtgeschwindigkeit) bedeutet. Indem wir also in der Spektroskopie Wellenzahl und Schwingungszahl identifizieren, unterdrücken wir den Faktor  $c = 3 \cdot 10^{10}$ , was für manche Rechnungen bequem und in keinem Falle bedenklich ist.

Mit dieser Härte-Definition drückt sich der oben formulierte Grundsatz („je größer die verfügbare Energiedifferenz, desto größer ist die Härte“ oder, etwas genauer gesagt, „die verfügbare Energie-

differenz ist proportional der Härte“) folgendermaßen aus, sei es für die Röntgenemissionslinien, sei es für die Anregungsgrenzen:

$$(3) \quad h\nu = W_a - W_e$$

bzw.

$$(4) \quad h\nu = W_e - W_a$$

Den Proportionalitätsfaktor haben wir mit dem vielsagenden Buchstaben  $h$  bezeichnet, der uns hier zum ersten Male entgegentritt. Er heißt „Wirkungsquantum“ (Planck) und wird erst im nächsten Kapitel bei der Einführung der Quantentheorie gebührend besprochen werden. Mit  $W$  bezeichnen wir die Energie des Atoms, und zwar mit  $W_a$  die Energie in der Anfangskonfiguration, mit  $W_e$  diejenige in der Endkonfiguration. Bei dem Emissionsvorgange unterscheidet sich die Anfangs- und Endkonfiguration zunächst dadurch, daß ein Elektron anfangs in größerer Entfernung vom Kern sich befindet und am Ende in einen dem Kerne näheren Ring übergegangen ist. Aber nicht nur hierdurch: Wir haben zu bedenken, daß gleichzeitig auch die Ringe, zwischen denen das Elektron übergeht, und gegebenenfalls die Zwischenringe ihre Gestalt und damit ihre Energie verändern mögen. Deshalb sprechen wir jetzt ausdrücklich von der gesamten „Konfiguration des Atoms“ und verschärfen dadurch den früheren Ausdruck der „Energienstufen“, bei dem wir nur an die Energie des einzelnen übergehenden Elektrons dachten.

Bei dem Anregungsvorgange andererseits, durch den ein Elektron an die Peripherie des Atoms gehoben wird, ist die Energie  $W_e$  im Endzustande größer als die Anfangsenergie  $W_a$ , weshalb die rechte Seite von (4) umgekehrt lautet, wie die rechte Seite von (3). Auch in diesem Falle soll sich  $W_a$  und  $W_e$  auf die gesamte Konfiguration des Atoms beziehen.

Schließlich wollen wir aus unserem theoretischen Bilde einen sehr allgemeinen Schluß ziehen und an der Erfahrung prüfen. Offenbar sollten nach Fig. 49 zwischen den verschiedenen Emissionslinien Beziehungen gelten von folgender Art:

$$(5) \quad \begin{aligned} K_\alpha + L_\alpha &= K_\beta, & K_\alpha + L_\gamma &= K_\gamma, & K_\beta + M_\alpha &= K_\gamma, \\ & & L_\alpha + M_\alpha &= L_\gamma \text{ usw.} \end{aligned}$$

Der Buchstabe  $K_\alpha, L_\alpha, \dots$  steht hier für die Schwingungszahl  $\nu$  der betreffenden Linie oder für die derselben nach (3) propor-



tionale Energiedifferenz. Die vorstehenden Beziehungen drücken daher Identitäten der folgenden Form aus:

$$(6) \quad (W_a - W_m) + (W_m - W_e) = (W_a - W_e),$$

wo  $W_m$  ein mittleres, zwischen  $W_a$  und  $W_e$  eingeschaltetes Energieniveau (Energie einer mittleren Atomkonfiguration) bedeutet.

Die Gln. (5) sind also in der Auffassung (6), d. h. vom Standpunkt unserer Theorie gesehen, selbstverständlich. Falls nicht alle drei der in (5) miteinander verknüpften Linien bekannt sind, können die Beziehungen (5) auch als Vorschrift dienen, um durch „Kombination“ zweier derselben, nämlich aus der Summe oder Differenz ihrer Schwingungszahlen, die Schwingungszahl der dritten vorherzusagen.

In diesem Sinne ist das Verfahren bei den sichtbaren Spektren schon vor Jahren gehandhabt worden; es ist von W. Ritz unter dem Namen „Kombinationsprinzip“ 1908 in die Wissenschaft eingeführt und in seiner grundsätzlichen Bedeutung erkannt worden. Ritz formuliert das Prinzip in einem Autoreferat<sup>1)</sup> so: „Durch additive oder subtraktive Kombination, sei es der Serienformeln selbst, sei es der in dieselben eingehenden Konstanten, werden Formeln gebildet, die gewisse neu entdeckte Linien vollständig aus den früher bekannten zu berechnen gestatten“. Das Verfahren hat sich glänzend bewährt bei Wasserstoff, worauf wir im 4. Kap., § 2 zurückkommen, bei den Alkalien und sonst vielfach. Die grundsätzliche Bedeutung des Kombinationsprinzips aber besteht in folgendem: In den Serienformeln der sichtbaren Spektrallinien wird die Schwingungszahl jeder Linie dargestellt durch die Differenz zweier „Terme“ oder, wie wir im Anschluß an Fig. 49 sagen möchten, zweier „Niveaus“. Durch mehrere Linien oder Linienserien werden für das gleiche Element mehrere Niveaus festgelegt. Das Kombinationsprinzip besagt nun, daß es gestattet sei, von irgendeinem dieser Niveaus zu irgendeinem niedriger gelegenen überzugehen und aus der Differenz beider eine neue Schwingungszahl des Elementes zu berechnen. Daß diese neue Niveaudifferenz durch additive oder subtraktive Kombination zweier bekannter Linien gewonnen wird, ist unwesentlich; man könnte auch mehrere Linien (mehrere bekannte Niveaus)

<sup>1)</sup> W. Ritz, Gesammelte Werke, herausgegeben von der Schweizer Physikal. Gesellschaft, S. 162. Paris, Gauthiers Villars, 1911.

kombinieren. Statt Niveaudifferenz würde man allgemeiner sagen Energiedifferenz zweier bekannter Konfigurationen des Atoms.

Im Gebiete der sichtbaren Spektren hat sich das Kombinationsprinzip als exaktes Naturgesetz bewährt mit demjenigen Grade der Genauigkeit, welcher die spektroskopischen Messungen auszeichnet. Allerdings sind bisher nicht alle Kombinationen, die sich bilden lassen, beobachtet worden. Eine ausführliche Zusammenstellung der beobachteten und der bisher der Beobachtung unzugänglichen Kombinationen findet man in dem Lehrbuch von H. Konen, „Das Leuchten der Gase und Dämpfe“<sup>1)</sup> Inzwischen dürfen wir vermuten, daß die Nichtbeobachtbarkeit von Kombinationslinien ihren Grund darin hat, daß uns die notwendigen Bedingungen der Anregung für diese Linien noch nicht bekannt sind. Es hat nämlich kürzlich J. Stark<sup>2)</sup> mit seinen Schülern beim Helium Kombinationsserien in starken elektrischen Feldern nachgewiesen, die bisher vergeblich gesucht wurden und ohne elektrisches Feld nicht auftreten. Auch die Theorie ist, wie wir im 6. Kapitel, § 3, sehen werden, bereits imstande zu unterscheiden zwischen solchen Kombinationen, die in der Regel und von selbst auftreten, und solchen, die besonderer Anregungsbedingungen bedürfen.

Daß in unserer Darstellung das Kombinationsprinzip zuerst bei den Röntgenspektren auftritt, ist kein Zufall. Vielmehr liegen hier die Bedingungen für seine Anwendung auf die verschiedenen Elektronenringe des Atoms besonders einfach und anschaulich.

In den folgenden beiden Paragraphen findet man die Wellenlängen und Schwingungszahlen sämtlicher bisher gemessener *K*-, *L*- und *M*-Linien tabellarisch zusammengestellt, und zwar die Schwingungszahlen relativ zu einer universellen Schwingungszahl *N* (Rydbergfrequenz), welche erst später definiert werden kann. Vor der absoluten Schwingungszahl  $\nu$  hat diese relative Schwingungszahl  $\nu/N$  nicht nur den Vorteil voraus, unbenannt zu sein

<sup>1)</sup> Sammlung Wissenschaft, Bd. 49. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1913.

<sup>2)</sup> J. Stark, Neue im elektrischen Felde erscheinende Hauptserien des Heliums. G. Liebert, Der Effekt des elektrischen Feldes auf ultraviolette Linien des Heliums. G. Liebert, Eine neue Heliumserie unter der Wirkung des elektrischen Feldes. O. Hardtke, Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs, Ann. d. Phys. 56, 577, 589, 610, 69 (1918).

sondern auch den, in einem bequemen Größenbereich zu liegen. Für die Prüfung des Kombinationsprinzips sind die  $\nu/N$  natürlich gerade so brauchbar wie die  $\nu$  selbst.

Wir tragen also in den folgenden Tabellen alle diejenigen Werte von  $\nu/N$  zusammen, welche zur Prüfung der Beziehungen (5) dienen können. Es sind dieses, wie Fig. 47 zeigt, einerseits die Werte von  $K_\alpha$ ,  $L_\alpha$  und  $K_\beta$  in dem ausgedehnten Gebiete von  $Z = 30$  bis  $Z = 60$ , andererseits die Werte von  $L_\alpha$ ,  $M_\alpha$  und  $L_\gamma$  in dem Gebiete von  $Z = 66$  bis  $Z = 92$ , letztere mit besonderer Genauigkeit ermittelt.

Die  $\Delta$ -Werte wollen wir Kombinationsdifferenzen nennen. Sie sind nicht exakt Null, wie wir nach dem Kombinationsprinzip erwarteten, sondern durchweg positiv. Das heißt, allgemein gesprochen: Die Summe der Energiestufen  $AB$  und  $BC$  ist größer als die Energiestufe  $AC$ . Oder, anders ausgedrückt: Wenn ein Elektron von dem Niveau  $C$  auf das Niveau  $A$  herunterfällt und dabei das Niveau  $B$  durchsetzt, so erweist sich die für die Strahlung verfügbare Energie als kleiner, wie wenn es einmal von  $C$  nach  $B$ , das andere Mal von  $B$  nach  $A$  fällt. Dieses Resultat steht in einem empfindlichen Gegensatz zu unseren Grundanschauungen von der Entstehung der Röntgenspektren, insbesondere zu Fig. 49, aus der wir ja das Kombinationsprinzip als unmittelbare Folge ablesen. Offenbar sind die  $\Delta$ -Werte nicht sehr genau, da sie sich als Differenzen zweier großer Zahlen berechnen, die selbst mit gewissen prozentualen Fehlern behaftet sind. Es geht aber nicht an, das Auftreten der  $\Delta$  ganz auf Beobachtungsfehler zurückführen zu wollen. Dagegen spricht sowohl ihr ausnahmslos positives Vorzeichen, als auch ihr deutlich systematischer Gang. Tragen wir nämlich in Fig. 50 die Kombinationsdifferenzen  $\Delta$  als Ordinaten zu den Ordnungszahlen  $Z$  als Abszissen auf, so erhalten wir Punktfolgen, die zwar mancherlei lokale Unregelmäßigkeiten, aber einen im großen Ganzen regelmäßigen Anstieg zeigen. Wohl können wir die lokalen Unregelmäßigkeiten auf Beobachtungsfehler der Wellenlängenschieben, nicht aber den durchschnittlichen Anstieg unserer Kombinationsdifferenzen.

Indessen ist zu betonen, daß die Kombinationsdifferenzen relativ klein sind; sie betragen weniger als 1 Proz. der im Kombinationsprinzip verglichenen Zahlen. Wenn wir also das Kombinationsprinzip in der von uns erwarteten Form für das

Tabelle 9.  
 $\Delta = K_{\alpha} + L_{\alpha} - K_{\beta}$

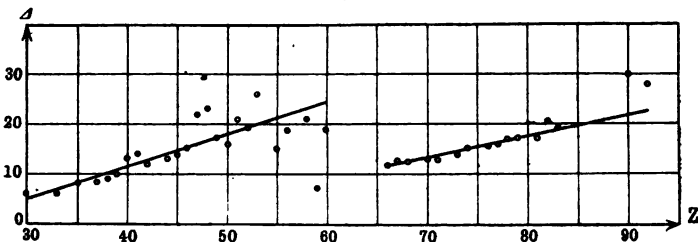
Z		$K_{\beta}$	$K_{\alpha}$	$L_{\alpha}$	$K_{\alpha} + L_{\alpha}$	$\Delta$
30	Zink . . . . .	704,2	635,9	73,8	709,7	6
33	Arsen . . . . .	866,2	778,9	98,0	871,9	6
35	Brom . . . . .	980,9	880,5	108,6	989,1	8
37	Rubidium . . . . .	1105	988,4	124,2	1112,6	8
38	Strontium . . . . .	1170	1046	132,5	1179	9
39	Yttrium . . . . .	1222	1091	141,0	1232	10
40	Zirkon . . . . .	1293	1156	149,8	1306	13
41	Niobium . . . . .	1362	1216	159,2	1375	14
42	Molybdän . . . . .	1440	1283	168,7	1452	12
44	Ruthenium . . . . .	1588	1413	188,1	1601	13
45	Rhodium . . . . .	1666	1482	198,3	1680	14
46	Palladium . . . . .	1749	1555	208,8	1764	15
47	Silber . . . . .	1819	1621	219,8	1841	22
48	Cadmium . . . . .	1902	1694	230,8	1925	23
49	Indium . . . . .	2012	1787	242,0	2029	17
50	Zinn . . . . .	2109	1871	253,6	2125	16
51	Antimon . . . . .	2191	1947	265,4	2212	21
52	Tellurium . . . . .	2256	1998	277,0	2275	19
53	Jod . . . . .	2349	2085	289,7	2375	26
55	Cäsium . . . . .	2589	2289	315,2	2604	15
56	Baryum . . . . .	2657	2348	328,3	2676	19
57	Lanthan . . . . .	2770	2450	341,9	2792	22
58	Cerium . . . . .	2902	2567	355,5	2923	21
59	Praseodym . . . . .	3028	2665	370,1	3035	7
60	Neodym . . . . .	3127	2761	384,7	3146	19

Tabelle 10.  
 $\Delta = L_{\alpha} + M_{\alpha} - L_{\gamma}$

Z		$L_{\gamma}$	$L_{\alpha}$	$M_{\alpha}$	$L_{\alpha} + M_{\alpha}$	$\Delta$
66	Dysprosium . . . . .	561,8	477,9	95,4	573,3	11,5
67	Holmium . . . . .	581,2	494,4	99,4	593,8	12,6
68	Erbium . . . . .	601,9	511,1	103,4	614,5	12,6
70	Aldebaranium . . . . .	644,5	545,7	111,6	657,3	12,8
71	Cassiopeium . . . . .	666,1	562,9	116,0	678,9	12,8
73	Tantal . . . . .	711,9	600,3	125,3	725,6	13,7
74	Wolfram . . . . .	734,3	619,5	130,1	749,6	15,3
76	Osmium . . . . .	780,9	656,5	140,0	796,5	15,6
77	Iridium . . . . .	804,3	675,0	145,2	820,2	15,9
78	Platin . . . . .	827,7	694,0	150,4	844,4	16,7
79	Gold . . . . .	855,7	717,0	155,9	872,9	17,2
81	Thallium . . . . .	905,8	756,2	166,6	922,8	17,0
82	Blei . . . . .	927,0	775,5	171,9	947,4	20,4
83	Wismut . . . . .	955,2	796,6	177,8	974,4	19,2
90	Thorium . . . . .	1143	952,2	220,6	1173	30
92	Uran . . . . .	1205	1000	232,5	1233	28

Röntgengebiet zwar nicht ohne weiteres bestätigen können, so finden wir es doch mit großer Annäherung erfüllt. So wenig wir die Kombinationsdifferenzen als zufällig erklären konnten, so wenig dürfen wir die tatsächliche Annäherung an die Forderung des Kombinationsprinzips auf einen Zufall zurückführen. Vielmehr müssen wir es als eine dringliche Aufgabe von Theorie und Experiment bezeichnen, den Gründen für die scheinbar vorhandenen kleinen Abweichungen vom Kombinationsprinzip nachzuforschen. Sind sie etwa darin zu suchen, daß neben der monochromatischen Linie bei unserem Elektronenübergang noch etwas kontinuierlicher Untergrund ausgestrahlt wird? Gibt das Elektron, indem es z. B. bei der Erzeugung von  $K_\beta$  den  $L$ -Ring durchsetzt, an diesen Energie ab,

Fig. 50.



die nicht der Härte von  $K_\beta$  zugute kommt? Eine derartige Annahme würde zwar das Vorzeichen der festgestellten Kombinationsdifferenzen zu erklären imstande sein, aber sonst reichlich willkürlich sein. Viel befriedigender ist ein Erklärungsgrund, den Kossel<sup>1)</sup> vorgeschlagen hat: daß nämlich die Energieniveaus des  $M$ - und  $N$ -Ringes unterteilt sind, ähnlich wie wir dies von dem Energieniveau des  $L$ -Ringes in § 5 direkt nachweisen und in den Fig. 56 und 58 darstellen werden, und daß die Linien  $L_\alpha$  und  $K_\beta$  einerseits, die Linien  $M_\alpha$  und  $L_\gamma$  andererseits aus verschiedenen Teilen des  $M$ - bzw.  $N$ -Niveaus herkommen; die Kombinationsdefekte müßten dann gleich den Höhenunterschieden dieser verschiedenen Teilniveaus sein und fänden ihre vollständige Erklärung im Rahmen unseres nur etwas weiter auszuführenden Gesamtbildes der Atomvorgänge. Die Beobachtungen reichen aber zurzeit nicht aus, um die Stichhaltigkeit dieser Erklärung numerisch genau nachzuprüfen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Phys. 1920, Heft 1, S. 126. Vgl. auch die kritischen Bemerkungen des Verf., ebenda, S. 142.\*

Es ist nicht erfreulich, daß wir solcherweise gezwungen sind, unsere vorläufige Übersicht über die Theorie der Röntgenspektren mit einem Fragezeichen zu beschließen. Die Grundsätzlichkeit des Kombinationsprinzips verlangte aber, dieses schon in der allgemeinen Übersicht zu behandeln. Nach den Erfahrungen im sichtbaren Gebiet wird man mit Kossel dazu neigen, es auch im Röntgengebiete als exaktes Naturgesetz zu vermuten und die kleinen Abweichungen, die sich hier ergeben haben, nicht dem Prinzip selbst, sondern einer vorläufig noch unrichtigen Anwendung desselben zur Last zu legen. Mit diesem Vorbehalte dürfen wir wohl auch in der scheinbar nur angenäherten Erfüllung des Kombinationsprinzips eine Bestätigung unserer theoretischen Vorstellung von den Energiestufen und den Ringen im Atom erblicken.

#### § 4.

#### Die *K*-Serie. Folgerungen für das periodische System der Elemente.

Den Spuren Barklas folgend, war Moseley<sup>1)</sup> der erste, der die Emission der Röntgenlinien mit der Systematik des natürlichen Systems in Zusammenhang brachte.

Seine ersten Aufnahmen (1913) bezogen sich auf die *K*-Serie und auf die Reihe der Elemente von Ca,  $Z = 20$  bis Cu,  $Z = 29$ . Die Elemente wurden in der Röntgenröhre als auswechselbare Antikathode angebracht. Die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlen erfolgte also direkt durch die Kathodenstrahlen, was gegenüber ihrer Erzeugung nach der Sekundärstrahlmethode (Anregung durch primäre Röntgenstrahlen) den Vorteil größerer Intensität bietet. Die Intensität war bei Moseley ferner dadurch gesteigert, daß der das Röntgenbündel begrenzende Spalt sehr nahe an der strahlengebenden Antikathode innerhalb der Röntgenröhre angeordnet war. Dadurch ergab sich zugleich eine große Winkelöffnung des austretenden Bündels und die Möglichkeit, den Wellenlängenbereich der *K*-Serie mit einer für jedes Element festen (aber von Element zu Element passend abzuändernden) Stellung des Kristalls aufzunehmen.

Moseley arbeitete also noch nicht nach der Drehkristallmethode (vgl. § 2). Im Anschluß an die diese Methode darstellende Fig. 42 läßt sich seine Anordnung folgendermaßen kennzeichnen.

<sup>1)</sup> H. G. J. Moseley, The High Frequency Spectra of the Elements. Phil. Mag. 26, 1024 (1913); 27, 703 (1914).

Statt der Spalte  $S_1, S_2$  ist ein Spalt  $S$  dicht vor der Antikathode  $A$  angebracht. Der Kristall steht auf dem drehbaren, aber für jede Aufnahme festgestellten Spektrometertisch  $T$ . Die Stellung des Kristalls gegen das weit geöffnete einfallende Bündel wird so gewählt, daß sich in dem Bereiche der Auffallswinkel die für die aufzunehmenden Wellenlängen erforderlichen Reflexionswinkel vorfinden. Die photographische Platte ist, entsprechend der in § 2 besprochenen Fokusbedingung aufgestellt, das heißt in demselben Abstand vom Kristall, wie der Kristall vom Spalt  $S$ , und wird bei der von Element zu Element vorzunehmenden Drehung des Kristalls entsprechend mitgedreht.

Wir betrachten nun eine berühmte Figur aus der Moseley'schen Abhandlung. Die photographischen Bilder sind hier so übereinander geklebt, daß die untereinanderstehenden Stellen gleiche Wellenlängen bedeuten. Wir sehen aus der Fig. 51:

Fig. 51.



1. Mit zunehmender Ordnungszahl  $Z$  schreiten die einander entsprechenden Linien gesetzmäßig nach kleineren Wellenlängen fort; die Härte der Linien wächst mit zunehmendem  $Z$ . Dies ist uns bereits (vergl. den vorigen Paragraphen) von den Barklaschen Untersuchungen her, wenn auch in weniger bestimmter Form, bekannt

und gilt nicht nur für die *K*-Serie, sondern auch, nach Ausweis der Fig. 47, für die *L*- und *M*-Serie.

2. Bei jedem Element treten zwei Linien auf; es sind dies die stärkere und weichere Linie  $K_\alpha$  und die härtere und schwächere Linie  $K_\beta$ , die uns unter dieser Bezeichnung schon vom vorigen Paragraphen her bekannt sind. Die schwache Linie  $K_\gamma$ , die dort ebenfalls erwähnt wurde, ist hier von  $K_\beta$  nicht getrennt und erscheint erst bei verfeinerter spektroskopischer Technik.

3. Die Röntgenspektren sind eine reine Eigenschaft des Atoms, und zwar eine additive Eigenschaft. Das letzte Bild der Reihe, welches Messing darstellt (in der Figur mit Brass bezeichnet), also eine Legierung von Cu und Zn, zeigt dementsprechend dieselben Linien wie das vorhergehende Element Cu und wie das folgende, nicht mehr dargestellte Element Zn. Ferner bemerkt man bei Co, welches von Ni und Fe schwer zu trennen ist (erste Triade des periodischen Systems), neben der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linie von Co noch die  $\alpha$ -Linie von Fe und Ni in schwächerer Intensität.

4. Die Reihenfolge von Co und Ni wird durch die Röntgenstrahlen richtig gestellt. Während nach der Größe der Atomgewichte Ni vor Co kommt (Atomgewichte 58,68 und 58,97), mußten wir nach der chemischen Systematik in Tabelle 2 auf S. 55 Co vor Ni schreiben. Die Röntgenstrahlen nun lassen sich durch das Atomgewicht nicht täuschen, sondern stellen die natürliche Ordnung Co Ni her. Nicht das Atomgewicht, sondern die Ordnungszahl beherrscht die Röntgenspektren. Die Ordnungszahl schafft Ordnung, das Atomgewicht macht Unordnung im natürlichen System.

Dasselbe gilt von der Reihenfolge Te J (vgl. Tabelle 2), welche durch die Röntgenspektren ebenfalls richtiggestellt wird (vgl. Fig. 53). Die dritte Stelle des natürlichen Systems mit (im Sinne der Atomgewichte) unnatürlicher Folge der Elemente war A, K ( $Z = 18$  und  $19$ ); hier steht zwar die Aufnahme des Röntgenspektrums von Argon noch aus, es kann aber kein Zweifel sein, daß sie ebenfalls gegen das Atomgewicht und zugunsten der Ordnungszahl entscheiden wird.

5. Von besonderem Interesse war seit der Entdeckung des periodischen Systems der Nachweis von Lücken und die Voraussage neuer Elemente im System (vgl. S. 58). In der Moseley'schen Figur fehlt zwischen Ca und Ti das seltene Element Scandium; sein Fehlen verrät sich durch einen zu großen Sprung zwischen den scheinbar aufeinander folgenden Elementen Ca und Ti. Die unter 1. betonte Regelmäßigkeit der Härtezunahme mit zunehmendem  $Z$  deckt jede Lücke im periodischen System ohne Unsicherheit auf. Während es sich hier um das bekannte Element Sc handelt, werden wir in Fig. 52 und 53 eine solche Lücke bei  $Z = 43$  (Ekmangan) erkennen, die auf ein noch nicht entdecktes Element hinweist. Auch die übrigen Lücken des Systems ( $Z = 61, 75, 85, 87$ , vgl. Tabelle 2) sind nach der Methode der



Röntgenstrahlen sichergestellt. Die Röntgenspektren haben in dieser Hinsicht einen Abschluß gebracht und die Zahl der Lücken endgültig zu 5 bestimmt.

Teils um die Moseleysche Figur nach der Seite der zunehmenden Ordnungszahlen fortzusetzen, teils um die Fortschritte in der Aufnahme der Röntgenspektren augenfällig zu machen, lassen wir zunächst Fig. 52

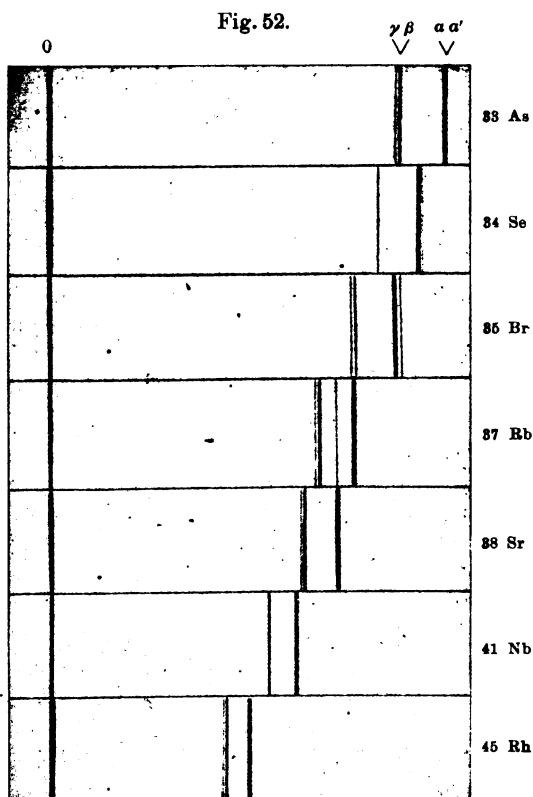
von Siegbahn folgen, welche die Elemente As,  $Z = 33$  bis Rh,  $Z = 45$  wiedergibt. Die

Spektren sind hier mit dem Drehkristall aufgenommen; dementsprechend sind die Linien schärfer als bei Moseley und vollständiger getrennt. Außer der zweitstärksten Linie  $K_\beta$  kommt hier die schwache Linie  $K_\gamma$  (links davon, also härter als  $\beta$ ) zur Erscheinung, die uns ihrem Ursprunge nach bereits aus dem vorigen Paragraphen bekannt ist.

Ferner sehen wir,

daß die stärkste Linie  $K_\alpha$  in ein Dublett ( $\alpha, \alpha'$ ) aufgelöst ist ( $\alpha'$  rechts von  $\alpha$ , also weicher). Außer diesen Linien ist in der Figur die Nullmarke (am linken Rande) aufgenommen, die von dem ungebeugten primären Strahlengange aufgezeichnet ist.

Für diese Figur gelten dieselben Bemerkungen wie für die vorige: Zunehmende Härte in jeder Linie bei zunehmender Ordnungszahl, die Sr-Linie als Beimengung im Rb-Spektrum, Lücken in der Aufeinanderfolge der Elemente, nachweisbar durch un-



regelmäßig große Härteunterschiede, nämlich: Zwischen Br,  $Z = 35$  und Rb,  $Z = 37$  fehlt das Edelgas Kr,  $Z = 36$ , welches ebenso wie vorher A röntgenographisch schwer zu fassen ist; zwischen Sr,  $Z = 38$  und Nb,  $Z = 41$  fehlen Y und Zr,  $Z = 39$  und 40; endlich zwischen Nb und Rh drei Elemente, nämlich Mo, Ru und das unbekannte Ekamangan.

Wir lassen nun die vollständige Liste der Wellenlängen der *K*-Serie, soweit sie bisher gemessen sind, folgen. Zunächst aber geben wir eine kleine Übersicht über die verschiedenen Bezeichnungen der Linien und, teilweise als Erinnerung an früheres, über deren Ursprung und Intensität.

Tabelle 11.

Wir	Siegbahn	Ursprung	Intensitäten
$\alpha'$	$\alpha_2$	$L' \rightarrow K$	8
$\alpha$	$\alpha_1$	$L \rightarrow K$	10
$\alpha_3$	$\alpha_3$	$? \rightarrow K$	1
$\alpha_4$	$\alpha_4$	$? \rightarrow K$	1
$\beta$	$\beta_1$	$M \rightarrow K$	4
$\gamma$	$\beta_2$	$N \rightarrow K$	1

Die Linien sind nach steigender Härte geordnet. Unsere Bezeichnung  $\alpha\alpha'$  bringt zum Ausdruck, daß beide Linien als Dublett zusammengehören. Dasselbe wird durch die Angabe über ihren Ursprung angedeutet: Während  $\alpha$  bei einem Elektronenübergange aus dem *L*-Ring in den *K*-Ring entsteht (vgl § 3), entspricht  $\alpha'$  dem Übergange aus einem modifizierten *L*-Ring (hier *L'*-Ring genannt, Ellipsenring statt Kreisring, vgl. 5. Kap., § 5) in den *K*-Ring. Auch die Linien ( $\alpha_3\alpha_4$ ), die nur bei den leichtesten Elementen auftreten, gehören wahrscheinlich als Dublett zusammen. Ihr Ursprung ist noch nicht geklärt. Die Bezeichnung ( $\alpha_3\alpha_4$ ) ist in unserer Terminologie nicht ganz folgerichtig und aus der Siegbahnschen übernommen, welcher zwei Liniengruppen, die weicheren  $\alpha$ -Linien und die härteren  $\beta$ -Linien unterscheidet, und in beiden Gruppen die Linien nach ihrer Intensität numeriert. Die Linien  $\beta$  und  $\gamma$  in unserer Bezeichnung sind nicht als zusammengehöriges Dublett aufzufassen. Die sämtlichen Intensitätsangaben beruhen auf ziemlich roher Schätzung und bedeuten Verhältniszahlen.

Tabelle 12 faßt die Meßwerte des Physikalischen Instituts zu Lund (Siegbahn, Malmer, Friman, Stenström) zusammen.

Tabelle 12.  
Wellenlänge der K-Serie (in  $\lambda \cdot 10^8$  cm)  
nach Siegbahn und Stenström.

Z	$\alpha'$	$\alpha$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\beta$	$\gamma$
11		11,951	—	—	—	—
12		9,915	9,856	9,845	9,477	—
13		8,360	8,310	8,3 0	7,986	—
14		7,131	7,088	7,080	6,759	—
15		6,168	6,129	6,122	5,808	—
16		5,360	5,317	5,314	5,018	—
17		4,712	—	4,692	4,394	—
19	3,738	3,735	—	3,724	3,449	—
20	3,359	3,355	—	3,328	3,086	3,074
21	3,032	3,028	—	3,011	2,778	—
22	2,746	2,742	—	2,729	2,509	2,492
23	2,502	2,498	—	—	2,281	—
24	2,288	2,284	—	—	2,079	2,069
25	2,097	2,093	—	—	1,902	1,892
26	1,932	1,928	—	—	1,748	1,736
27	1,785	1,781	—	—	1,613	1,602
28	1,657	1,653	—	—	1,497	1,488
29	1,543	1,539	—	—	1,391	1,379
30	1,437	1,433	—	—	1,294	1,281
32	1,261	1,257	—	—	1,131	1,121
33	1,174	1,170	—	—	1,052	1,038
34	1,109	1,104	—	—	0,993	—
35	1,040	1,035	—	—	0,929	0,914
37	0,926	0,922	—	—	0,825	0,813
38	0,876	0,871	—	—	0,779	0,767
39	0,840	0,835	—	—	0,746	0,733
40	0,793	0,788	—	—	0,705	—
41	0,754	0,749	—	—	0,669	0,657
42	0,714	0,710	—	—	0,633	—
44	—	0,645	—	—	0,574	—
45	0,619	0,615	—	—	0,547	0,537
46	0,590	0,586	—	—	0,521	—
47	0,567	0,562	—	—	0,501	0,491
48	0,543	0,538	—	—	0,479	—
49	0,515	0,510	—	—	0,453	0,440
50	0,490	0,487	—	—	0,432	—
51	0,472	0,468	—	—	0,416	0,408
52	—	0,456	—	—	0,404	—
53	—	0,437	—	—	0,388	—
55	0,402	0,398	—	—	0,352	—
56	0,393	0,388	—	—	0,343	—
57	0,376	0,372	—	—	0,329	—
58	0,360	0,355	—	—	0,314	—
59	0,347	0,342	—	—	0,301	—
60	0,335	0,330	—	—	0,292	—

Die Messungen betreffen zunächst die Auffallswinkel  $\vartheta$ ; aus ihnen werden nach der am Ende von § 2 angegebenen Methode die Wellenlängen errechnet. Am Anfange der Tabelle sind die Linien  $\alpha\alpha'$ , später  $\alpha_3, \alpha_4$  zurzeit noch nicht getrennt. Während die übrigen Lücken offenbar zufällig sind (z. B. fehlen die Edelgase noch ganz), liegt Grund zu der Annahme vor, daß die  $\gamma$ -Linie unterhalb  $Z = 20$  nicht auftreten könne, vielleicht auch die  $\beta$ -Linie nicht unterhalb  $Z = 12$ . Um dies zu begründen, verweisen wir auf den mutmaßlichen Zusammenhang zwischen den Besetzungszahlen der Elektronenringe im Atom und den Periodenzahlen des natürlichen Systems (vgl. den Schluß vom 2. Kapitel). Diese Periodenzahlen waren 2, 8, 8...; sie gaben uns einen allgemeinen (wenn auch nicht bindenden) Anhalt für die Elektronenzahlen im  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -Ringe. Es entsteht aber  $K_\gamma$  beim Übergange aus dem  $N$ - in den  $K$ -Ring. Wenn im  $K + L + M$ -Ring  $2 + 8 + 8 = 18$  Elektronen untergebracht sind, würde der  $N$ -Ring erstmalig bei  $Z = 19$  Kalium ausgebildet sein in Übereinstimmung mit unserer Annahme, daß bei den Alkalien jedesmal ein neuer Ring im Atom angesetzt wird. Bilden wir uns die naheliegende (wenn auch nicht zwingende) Vorstellung, daß bei der Erzeugung der Röntgenlinien das Elektron aus einem reellen (nicht nur aus einem virtuellen, möglichen) Atomringe herkommen müsse, so werden wir die Linie  $K_\gamma$  frühestens bei Kalium  $Z = 19$  erwarten; nach unserer Tabelle tritt sie erstmalig bei Calcium  $Z = 20$  auf. Ebenso bei  $K_\beta$ : Wenn der  $K + L$ -Ring  $2 + 8 = 10$  Elektronen beherbergt, würde der  $M$ -Ring erstmalig bei dem Alkali Natrium  $Z = 11$  vorhanden sein und die Linie  $K_\beta$  frühestens bei Na zu erwarten sein; nach unserer Tabelle tritt sie zum ersten Male bei Mg,  $Z = 12$  auf. In beiden Fällen also findet sich die neue Röntgenlinie fast genau an der Stelle, wo wir sie nach unserer Vermutung über die Besetzungszahlen der Elektronenringe erwarten (nämlich beide Male um eine Stelle später, was sich näher damit begründen ließe, daß das äußerste Valenzelektron des Alkalis bei der Bildung des betreffenden Alkalisalzes gebunden und daher für den Elektronenübergang nicht verfügbar sei). Trotzdem geben wir diese interessante Übereinstimmung zwischen Beobachtungsmaterial und theoretischer Erwartung hier nur mit Vorbehalt wieder, da sie weiterer Nachprüfung bedarf. Neuerdings hat Siegbahn bei einzelnen der weicheren Linien die Genauigkeit durch verbesserte Meß-

vorrichtungen noch um zwei weitere Dezimalen zu steigern vermocht. Vgl. dessen „Röntgenspektroskopische Präzisionsmessungen“<sup>1)</sup>.

In unserer Tabelle bewegen sich die  $\lambda$ -Werte zwischen  $\lambda = 10^{-7}$  cm und  $\lambda = 4 \cdot 10^{-9}$  cm. An beiden Grenzen, der weichen sowohl wie der harten, treten für die Aufnahme der Linien technische Schwierigkeiten ein, welche einer weiteren Ausdehnung der Beobachtungsreihen zunächst entgegenstehen.

Die Schwierigkeit der starken Absorption sehr weicher Strahlen wird zwar durch Konstruktion des Vakuumspektrographen (vgl. S. 142) überwunden. Es bleibt aber die Schwierigkeit der Kristallgitterkonstante bestehen. Die Grundgleichung (3) von S. 136

$$(1) \quad \sin \vartheta = \frac{n\lambda}{2d}$$

verlangt auch für  $n = 1$  (Beobachtung in der ersten Ordnung, auf die man sich bei sehr weichen Strahlen beschränken muß und kann)

$$(2) \quad 2d > \lambda.$$

Die Gitterkonstante für die Würfel­fläche von Steinsalz war, wie wir am Ende von § 2 ausrechneten,  $d = 2,814 \cdot 10^{-8}$  cm. Hiernach ist Steinsalz nur bis zu Wellenlängen höchstens von der Größe  $\lambda = 5 \cdot 10^{-8}$  cm zu brauchen. Zum Glück hat man im Gips und Glimmer gute Kristalle von erheblich größerer Gitterkonstante zur Verfügung. (Es entspricht dies der ohne weiteres einleuchtenden Regel, daß hervorragende Spaltbarkeit mit einer großen Gitterkonstante für die betreffenden Netzebenen verbunden zu sein pflegt.) Die Gitterkonstante von Gips ist  $d = 7,621 \cdot 10^{-8}$  (nach einer Bemerkung vom Ende des § 2 ist sie aus der Gitterkonstante  $d$  von Steinsalz zu erhalten durch Aufnahme ein und derselben Linie mit den beiderlei Kristallen). Nach der Bedingung (2) reicht also Gips bis zu Wellenlängen  $\lambda = 1,5 \cdot 10^{-7}$  cm aufwärts aus. In der Tat sind die weichen Linien der Tabelle 12 mit Gips als Analysator erhalten. Will man später zu noch größeren Wellenlängen vorschreiten, so würde auch der Gipskristall zu kleinmaschig sein; man müßte dann seine Zuflucht nehmen zu hochmolekularen organischen Kristallen.

Die Schwierigkeiten bei sehr harten Strahlen andererseits liegen darin, daß dann die Winkel  $\vartheta$  nach (1) sehr klein und daher die Genauigkeit sehr beschränkt wird. Wir haben bei sehr kleinem  $\lambda/d$  nahezu streifende Inzidenz und streifende Reflexion

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 59, 56 (1919).

der Röntgenstrahlen gegen die Kristallplatte. Abhilfe bietet einerseits die Beobachtung in höherer Ordnung [vgl. den Faktor  $n$  in Gl. (1)], andererseits der Übergang zu einem möglichst kleinen Netzebenenabstand  $d$ . Der Wechsel des Kristalls gibt in letzterer Hinsicht nicht viel aus. Während für Steinsalz die Gitterkonstante  $a = 2d = 5,63 \cdot 10^{-8}$  war, ist für den Kristall mit der kleinsten bekannten Gitterkonstante, Diamant,  $a = 3,55 \cdot 10^{-8}$ . Wirksamer ist der Übergang von einer Kristallfläche (z. B. der Würfelfläche 100) zu einer anderen mit höheren Indices (z. B. der Oktaederfläche 111), wobei sich  $d$  verkleinert (z. B. im Verhältnis  $\sqrt{3}$ , vgl. Gl. (9) in § 1 und den Zusatz 3 am Schlusse des Buches). Beide Abhilfsmittel, Übergang zu höherer Reflexionsordnung und zu höher indizierten Flächen, sind aber (wegen des Lorentzischen Faktors, vgl. Zusatz 3 am Schlusse des Buches) mit einem Verlust an Intensität verbunden und werden daher bei den bisherigen Messungen kaum in Anwendung gebracht.

In der folgenden Tabelle 13 rechnen wir die Wellenlängen  $\lambda$  auf die Schwingungszahlen (Wellenzahlen)  $\nu = 1/\lambda$  um [vgl. Gl. (1) auf S. 157] und messen letztere in Teilen der universellen Schwingungszahl

$$(3) \quad N = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

(Rydbergfrequenz, vgl. S. 161), wodurch wir zu unbenannten Zahlen von bequemer Größenordnung kommen. Die folgende Tabelle stellt also in den ersten sechs Spalten die Werte von  $\nu/N$  für alle Linien der  $K$ -Serie zusammen; daneben in den beiden letzten Spalten die Werte von  $\sqrt{\nu/N}$  für die beiden Linien  $K_\alpha$  und  $K_\beta$  (in der Überschrift der Tabelle sind diese Spalten kurz mit  $\sqrt{\alpha}$  und  $\sqrt{\beta}$  bezeichnet).

Wir richten zunächst unsere Aufmerksamkeit auf diese beiden letzten Spalten. Sie bilden eine arithmetische Reihe mit konstantem Zuwachs von Element zu Element. Besonders am Anfange der Tabelle ist der Zuwachs regelmäßig, später nimmt er etwas zu. Wir lesen dies auch aus Fig. 53 ab, welche im Anschlusse an Siegbahn die Werte von  $\sqrt{\nu/N}$  als Funktion der Ordnungszahl darstellt. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linien (die beiden mittleren Züge der Figur) steigen regelmäßig und, bis auf eine kleine Krümmung bei den größeren  $Z$ , geradlinig an; die benachbarten Linien  $\alpha'$  und  $\gamma$  (die beiden äußersten Züge) folgen ihrem Verlauf.

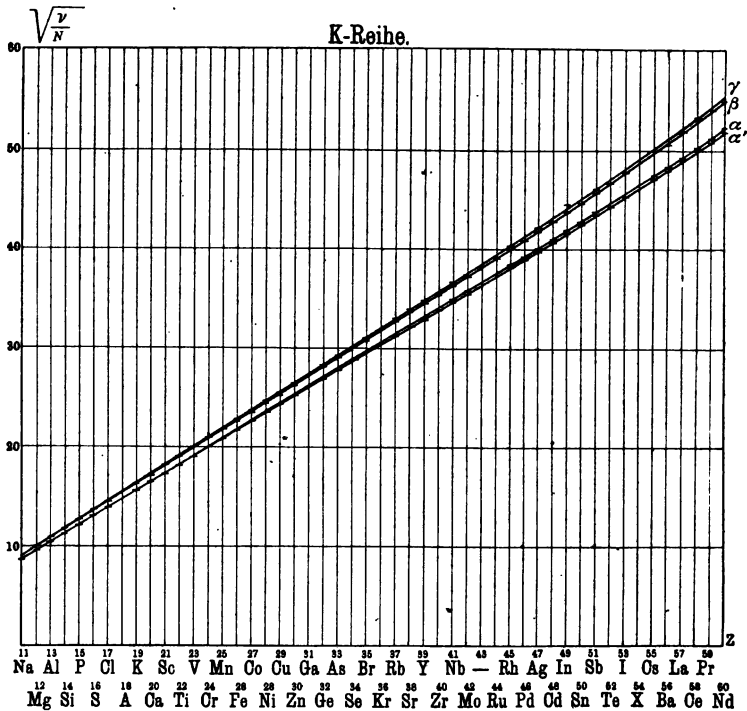
An dieser Figur werden unsere früheren Aussagen über das Verhalten der Röntgenspektren und ihre Beziehung zum natür-

Tabelle 13.  
 $\nu/N$ -Werte der K-Serie.

Z	$\alpha'$	$\alpha$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\beta$	$\gamma$	$\sqrt{\alpha}$	$\sqrt{\beta}$
11 Na . . .	76,25	—	—	—	—	—	—	—
12 Mg . . .	91,90	—	92,46	92,56	96,16	—	9,59	9,81
13 Al . . .	109,0	—	109,7	109,8	114,1	—	10,44	10,68
14 Si . . .	127,8	—	128,6	128,7	134,8	—	11,31	11,61
15 P . . .	147,7	—	148,7	148,9	156,9	—	12,15	12,53
16 S . . .	170,0	—	171,4	171,5	181,6	—	13,04	13,48
17 Cl . . .	193,4	—	194,2	—	207,4	—	13,91	14,40
19 K . . .	243,8	244,0	244,7	—	264,2	—	15,62	16,26
20 Ca . . .	271,3	271,6	273,8	—	295,3	296,4	16,48	17,19
21 Sc . . .	300,6	300,9	302,6	—	328,5	—	17,35	18,13
22 Ti . . .	331,9	332,3	333,9	—	363,2	365,7	18,23	19,06
23 V . . .	364,2	364,8	—	—	399,5	—	19,10	19,99
24 Cr . . .	398,3	399,0	—	—	438,3	440,4	19,98	20,92
25 Mn . . .	434,6	435,4	—	—	479,1	481,6	20,87	21,89
26 Fe . . .	471,7	472,6	—	—	521,3	524,9	21,74	22,83
27 Co . . .	510,5	511,7	—	—	565,0	568,8	22,62	23,77
28 Ni . . .	550,0	551,3	—	—	608,7	612,4	23,48	24,67
29 Cu . . .	590,6	592,1	—	—	655,1	660,8	24,33	25,60
30 Zn . . .	634,1	635,9	—	—	704,2	711,4	25,22	26,53
32 Ge . . .	722,7	725,0	—	—	805,7	812,9	26,93	28,39
33 As . . .	776,2	778,9	—	—	866,2	877,9	27,91	29,43
34 Se . . .	821,7	825,4	—	—	917,6	—	28,73	30,29
35 Br . . .	876,2	880,5	—	—	980,9	997,0	29,67	31,32
37 Rb . . .	984,1	988,4	—	—	1105	1121	31,44	33,24
38 Sr . . .	1040	1046	—	—	1170	1188	32,34	34,21
39 Y . . .	1085	1091	—	—	1222	1243	33,03	34,96
40 Zr . . .	1149	1156	—	—	1293	—	34,00	35,96
41 Nb . . .	1209	1216	—	—	1362	1387	34,87	36,91
42 Mo . . .	1276	1283	—	—	1440	—	35,82	37,95
44 Ru . . .	—	1413	—	—	1588	—	37,59	39,85
45 Rh . . .	1472	1482	—	—	1666	1697	38,50	40,82
46 Pd . . .	1545	1555	—	—	1749	—	39,43	41,82
47 Ag . . .	1607	1621	—	—	1819	1856	40,26	42,65
48 Cd . . .	1678	1694	—	—	1902	—	41,16	43,62
49 In . . .	1769	1787	—	—	2012	2071	42,27	44,86
50 Sn . . .	1860	1871	—	—	2109	—	43,26	45,93
51 Sb . . .	1931	1947	—	—	2191	2234	44,13	46,81
52 Te . . .	—	1998	—	—	2256	—	44,70	47,49
53 J . . .	—	2085	—	—	2349	—	45,66	48,48
55 Cs . . .	2267	2289	—	—	2589	—	47,85	50,87
56 Ba . . .	2319	2348	—	—	2657	—	48,46	51,55
57 La . . .	2424	2450	—	—	2770	—	49,50	52,64
58 Ce . . .	2531	2567	—	—	2902	—	50,67	53,88
59 Pr . . .	2626	2665	—	—	3027	—	51,63	55,03
60 Nd . . .	2720	2761	—	—	3127	—	52,56	55,92

lichen System der Elemente besonders deutlich. Wir sehen den gesetzmäßigen, in der jetzigen Darstellung linearen Anstieg der Härte mit der Ordnungszahl und schließen daraus, daß die Härte durch die Kernladung des Elementes bestimmt wird. Dies bekräftigt unsere Behauptung, daß die Röntgenspektren ihren Ursprung in Konfigurationsänderungen haben, die sich in der Nähe des Kernes, im Innersten des Atoms vollziehen (vgl. 2. Kap., § 6).

Fig. 53.



Von der Periodizität der Elemente zeigt sich hier keine Spur. Wir haben dies bereits früher dahin gedeutet, daß nur die peripheren Teile des Atoms periodisch gebaut sind, daß dagegen die Energieverhältnisse im Atominnern einheitlich mit der Kernladung fortschreiten. Besonders sicher wird von dieser Darstellung aus auch der Schluß auf etwa vorhandene Lücken im System der Elemente. Eine solche ist bei  $Z = 43$  (Ekamangan) durch einen Strich in der Unterschrift angedeutet. Wäre die Figur ohne Rücksicht auf diese Lücke gezeichnet, so würde sich an der



betreffenden Stelle eine Unstetigkeit im Schaulinienverlauf ergeben, die ohne weiteres das fehlende Element verraten würde. Man achte auch auf die Reihenfolge *TeJ*,  $Z = 52$  und  $53$ , die nach unserer Figur nicht zweifelhaft sein kann und die den Anforderungen der chemischen Systematik entspricht (*J* in der siebenten Vertikalreihe, unter *F*, *Cl*, *Br*).

Es ist aber auch von Interesse, die Größe des Zuwachses von  $\sqrt{\nu/N}$  in Tabelle 13 zu betrachten, insbesondere im Falle von  $K_\alpha$ . Sie beträgt etwa

$$0,866 = \sqrt{\frac{3}{4}}.$$

Infolgedessen können wir den linearen Aufstieg in Fig. 53 zunächst durch die folgende Formel ausdrücken

$$\sqrt{\frac{\nu}{N}} = \sqrt{\frac{3}{4}} (Z - z).$$

Aus der Figur folgt ferner, daß die hier neu eingeführte Konstante  $z$  nahezu gleich 1 sein muß. Wir kommen so zu der schon von Moseley angegebenen Darstellung für die Schwingungszahl der  $K_\alpha$ -Linie:

$$(4) \quad \frac{\nu}{N} = \frac{3}{4} (Z - 1)^2 = (Z - 1)^2 \left(1 - \frac{1}{4}\right) = (Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right).$$

Diese Formel zeigt eine weitgehende Analogie zu der Balmer'schen Darstellung der Wasserstoffserie (vgl. 4. Kap., § 2) und ist im Sinne der Gl. (3) des vorigen Paragraphen folgendermaßen zu deuten: Das übergelassene Elektron kommt aus dem anfänglichen Energieniveau des *L*-Ringes

$$(5) \quad W_a = -Nh \frac{(Z - 1)^2}{2^2}$$

und fällt herab in das Energieniveau des *K*-Ringes

$$(6) \quad W_e = -Nh \frac{(Z - 1)^2}{1^2}.$$

$h$  bedeutet den in Gl. (3) des vorigen Paragraphen eingeführten Proportionalitätsfaktor (das Wirkungsquantum). Daß beide Energieniveaus hier negativ gerechnet werden, ist nicht von Belang und hängt damit zusammen, daß wir in Fig. 49 die Energiestufen von der Oberfläche des Atoms aus gerechnet und die Energiestufe des Kernes als  $-\infty$  bezeichnet haben. Durch Hinzufügung einer hinreichend großen positiven Konstanten, die sich in der Energiedifferenz heraushebt, könnten wir beide Energiebeträge (5) und (6) positiv machen. Indem wir nach Gl. (3) des vorigen Para-

graphen bilden  $h\nu = W_a - W_e$ , erhalten wir den Wert von  $\nu$  aus Gl. (4) dieses Paragraphen.

Die Moseleysche Gleichung (4) können wir vom heutigen Standpunkte der Theorie aus allerdings nicht mehr als exakt ansehen. Eine vollständige Darstellung der  $K_\alpha$ -Linie für alle Ordnungszahlen  $Z$  müßte auch die leise Krümmung der Schaulinie in Fig. 53 erklären; auch könnte sie sich mit der obigen ungefähren Bestimmung der Konstanten  $z = 1$  nicht zufrieden geben. Die Theorie erreicht dieses, indem sie einerseits der Moseleyschen Formel eine „Relativitätskorrektur“ hinzufügt (vgl. 5. Kapitel) und andererseits, tiefer in das Atommodell eindringend, die feinere Konstitution des  $K$ - und  $L$ -Ringes zu ergründen sucht. Als erster Schritt zur zahlenmäßigen Darstellung der Röntgenspektren beansprucht die Moseleysche Formel aber mindestens ein historisches Interesse. Überdies erläutert sie die allgemeinen Vorstellungen des vorigen Paragraphen über den Ursprung der Röntgenspektren an dem einfachsten Beispiel.

### § 5.

#### Die $L$ - und $M$ -Serie. Dublettbeziehungen.

Die Einfachheit der Spektralgesetze, welche das Röntgengebiet vorteilhaft von dem sichtbaren Gebiet unterscheidet, liegt nach dem Anfange von § 3 darin begründet, daß im Atominnern unter dem Einfluß der ursprünglichen Kernladung die Elektronenanordnung einfachen Gesetzen gehorcht, während nach der Peripherie des Atoms hin, an der die sichtbaren Spektren entstehen, die Elektronenanordnung schrittweise verwickelter und unübersichtlicher wird. Aus diesem Grunde ist bereits die  $L$ -Serie komplizierter gebaut als die  $K$ -Serie.

Die größere Komplikation der  $L$ -Serie zeigt sich zunächst in der größeren Zahl ihrer Linien. Eine Übersicht über die verschiedenen Bezeichnungen sowie über den vermutlichen Ursprung und die ungefähren Intensitäten der Linien gibt Tabelle 14 auf S. 177; eine Abbildung der  $L$ -Serie von Platin haben wir bereits in § 2, Fig. 44 gebracht.

Unsere Bezeichnung stimmt mit derjenigen von Moseley überein, soweit die letztere reicht (Moseley hatte nur die Linien  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varphi$  gemessen und benannt) und sucht dieselbe systematisch durch Hinzunahme der anschließenden Buchstaben aus Anfang

und Ende des griechischen Alphabetes weiterzuführen ( $\nu$  bedeutet dementsprechend das dem Buchstaben  $\varphi$  vorhergehende griechische „Ypsilon“). Wie die Klammern in der ersten Spalte andeuten, gehören die Linien ( $\gamma\delta$ ), ( $\varepsilon\eta$ ), ( $\zeta\vartheta$ ) einerseits, die Linien ( $\nu\varphi$ ), ( $\chi\psi$ ) andererseits als Dubletts zusammen; die Linien ( $\alpha\alpha'$ ) bilden für sich ein enges Dublett, welches als Ganzes mit der Linie  $\beta$  zusammengehört. Die drei Linien  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $\beta$  formieren auf diese Weise ein Liniengebilde, welches man nach der Terminologie der sichtbaren Spektren als „vollständiges Dublett“ bezeichnen kann. Dieses vollständige Dublett schließt sich nach Größe und

Tabelle 14.

Wir	Siegbahn	Ursprung	Intensitäten
$\alpha'$	$\alpha_2$	$M' \rightarrow L$	3
$\alpha$	$\alpha_1$	$M \rightarrow L$	10
$\alpha_3$	$\alpha_3$	?	2
$\beta$	$\beta_1$	$M' \rightarrow L'$	8
$\gamma$	$\beta_2$	$N \rightarrow L$	6
$\vartheta$	$\gamma_1$	$N \rightarrow L'$	4
$\varepsilon$	$l$	$? \rightarrow L$	3
$\eta$	$\eta$	$? \rightarrow L'$	0
$\zeta$	$\beta_5$	$? \rightarrow L$	2
$\vartheta$	$\gamma_2$	$? \rightarrow L'$	1
$\nu$	$\beta_4$	$? \rightarrow A$	2
$\varphi$	$\beta_3$	$? \rightarrow A'$	2
$\chi$	$\gamma_3$	$? \rightarrow A$	1
$\psi$	$\gamma_4$	$? \rightarrow A'$	1

Lage gesetzmäßig an die Reihe der Dubletts ( $\gamma\delta$ ), ( $\varepsilon\eta$ ), ( $\zeta\vartheta$ ) an. Wie der Dublettzusammenhang nachgewiesen wird, werden wir unten sehen. Die Siegbahnsche Bezeichnung andererseits unterscheidet drei Gruppen von Linien, die sich der Härte nach ungefähr voneinander sondern lassen, eine weichere  $\alpha$ -Gruppe, eine mittlere  $\beta$ -Gruppe und eine härtere  $\gamma$ -Gruppe, wobei indessen selbstverständlich der Grad der Härte und Weichheit von Element zu Element mit der Ordnungszahl wechselt. Innerhalb jeder Gruppe werden die Linien bei Siegbahn nach ihrer Intensität numeriert. Die Intensitäten sind relativ gemeint, die Angaben darüber wechseln ein wenig mit dem Element; unsere Zahlen können daher nur als rohe und durchschnittliche Schätzungen gelten.

Die Reihenfolge in unserer Tabelle 14 entspricht nicht der Reihe der Linienhärten. Es ist zwar stets  $\alpha$  weicher als  $\beta$ , aber

Tabelle 15. Wellenlängen der *L*-Ser.

<i>Z</i>	$\epsilon$	$\alpha'$	$\alpha$	$\alpha''$	$\eta$	$\nu$
30	Zink	—	—	12,346	—	—
33	Arsen	—	—	9,701	—	—
35	Brom	—	—	8,391	8,360	—
37	Rubidium	—	—	7,335	7,305	—
38	Strontium	—	—	6,879	—	—
39	Yttrium	—	—	6,464	6,440	—
40	Zirkon	—	—	6,083	6,057	—
41	Niobium	—	5,731	5,724	5,709	—
42	Molybdän	—	5,410	5,403	5,381	—
44	Ruthenium	—	4,853	4,845	4,823	—
45	Rhodium	—	—	4,596	4,577	—
46	Palladium	—	4,374	4,365	4,352	4,071
47	Silber	—	4,155	4,146	4,133	3,861
48	Cadmium	—	3,959	3,949	—	3,671
49	Indium	—	3,774	3,766	—	—
50	Zinn	—	3,604	3,594	—	3,331
51	Antimon	—	3,443	3,434	—	3,181
52	Tellurium	—	3,299	3,290	—	3,041
53	Jod	—	3,155	3,146	—	2,911
55	Cäsium	—	2,899	2,891	—	2,661
56	Baryum	—	2,786	2,776	—	2,551
57	Lanthan	—	2,674	2,665	—	2,451
58	Cerium	—	2,573	2,563	—	2,351
59	Praseodym	—	2,472	2,462	—	—
60	Neodym	—	2,379	2,369	—	2,161
62	Samarium	—	2,210	2,200	—	—
63	Europium	—	2,131	2,121	—	1,921
64	Gadolinium	—	2,054	2,043	—	1,851
65	Terbium	—	1,983	1,973	1,935	1,781
66	Dysprosium	—	1,916	1,907	—	1,721
67	Holmium	—	1,854	1,843	—	1,661
68	Erbium	—	1,794	1,783	1,725	1,551
70	Aldebaranium	1,892	1,681	1,670	1,618	1,451
71	Cassiopeium	1,834	1,629	1,619	—	1,451
73	Tantal	—	1,528	1,518	1,435	1,341
74	Wolfram	1,672	1,481	1,471	—	1,241
76	Osmium	—	1,398	1,388	—	1,211
77	Iridium	1,840	1,360	1,350	—	1,171
78	Platin	1,499	1,323	1,313	1,242	1,111
79	Gold	1,457	1,283	1,271	1,197	1,111
80	Quecksilber	—	1,251	1,240	—	—
81	Thallium	1,385	1,215	1,205	1,124	1,011
82	Blei	1,348	1,186	1,175	1,091	1,011
83	Wismut	1,317	1,153	1,144	1,059	1,011
84	Pollonium	—	—	1,101	—	—
88	Radium	—	—	1,010	—	—
90	Thorium	1,117	0,969	0,957	—	—
92	Uran	1,066	0,922	0,911	—	—

θ cm) nach Siegbahn und Friman.

	γ	φ	ζ	δ	θ	χ	ψ
—	—	—	—	—	—	—	—
49	—	—	—	—	—	—	—
41	—	—	—	—	—	—	—
91	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	—	—	—	—
27	—	—	—	—	—	—	—
51	—	—	—	5,386	—	—	—
93	5,317	—	—	—	—	—	—
175	—	—	—	—	—	—	—
190	—	—	—	—	—	—	—
172	—	—	—	—	—	—	—
144	3,904	4,030	—	3,720	3,597	—	—
128	3,698	3,523	—	3,515	—	—	—
133	3,514	3,639	—	3,331	—	—	—
150	3,354	—	—	3,160	—	—	—
181	3,172	3,300	—	2,999	2,903	2,889	2,831
222	3,021	3,149	—	2,849	2,782	—	—
174	2,881	3,007	—	2,712	—	—	—
184	2,750	2,873	—	2,583	—	—	—
184	2,514	2,629	—	2,350	2,234	—	—
169	2,407	2,520	—	2,245	—	—	—
161	2,307	2,414	—	2,146	—	—	—
159	2,212	2,307	—	2,052	2,003	—	—
259	2,120	2,217	—	1,958	1,937	1,933	—
167	2,036	2,128	—	1,875	1,803	1,775	—
100	1,884	1,965	—	1,725	1,659	—	—
118	1,810	1,888	—	1,662	1,599	1,590	—
144	1,744	1,811	—	1,597	(1,562)	(1,558)	—
175	1,682	1,745	1,659	1,531	1,477	1,470	1,437
109	1,622	1,683	—	1,470	1,422	1,418	—
146	1,568	1,620	—	1,415	1,369	1,365	—
166	1,514	1,560	—	1,367	1,323	1,316	—
174	1,414	1,451	1,422	1,267	1,228	1,223	—
121	1,368	1,399	—	1,224	1,188	1,183	—
123	1,280	1,303	—	1,135	1,101	1,097	—
178	1,241	1,258	—	1,095	1,064	1,058	—
94	1,167	1,176	—	1,021	—	—	—
154	1,133	1,138	1,101	0,989	0,962	0,956	0,917
120	1,101	1,098	1,072	0,958	0,933	0,929	0,900
160	1,065	1,059	1,035	0,922	0,898	0,894	0,869
149	1,042	—	—	0,896	—	—	—
112	1,006	0,998	0,977	0,864	0,844	0,840	0,808
133	0,983	0,968	—	0,842	0,820	0,816	0,792
150	0,954	0,937	0,923	0,810	0,794	0,790	0,762
120	—	—	—	—	—	—	—
186	0,797	0,768	—	0,654	0,635	—	—
190	0,756	0,710	—	0,615	0,596	—	—

nicht bei allen Elementen  $\beta$  weicher als  $\gamma$ . Die weichste Linie von allen ist bei allen Elementen  $\varepsilon$  (von Siegbahn entdeckt und mit  $l$  bezeichnet). Mannigfache Überschneidungen kommen zwischen den Linien ( $\nu\varphi$ ) und ( $\beta\gamma$ ) vor. Die Linien  $\vartheta$  und  $\chi$  liegen bei allen Elementen sehr dicht beieinander, die Linien ( $\chi\psi$ ) sind stets die härtesten. Dies zur vorläufigen Orientierung über die hier vorliegende Mannigfaltigkeit. Näheres möge man aus Tabelle 15 und Figur 54 ersehen.

Über den Ursprung der Linien ist in Tabelle 14 folgendes angedeutet: Die Linie  $L_\alpha$  entspricht, wie bereits in Fig. 48 und 49 dargestellt, dem Übergang eines Elektrons aus dem  $M$ - in den  $L$ -Ring, ebenso die Linie  $L_\gamma$  dem Übergang aus dem  $N$ - in den  $L$ -Ring. Auch die Linien  $L_\delta$  und  $L_\zeta$  gehören zu Übergängen, die im  $L$ -Ring endigen, wie wir ja allgemein in der  $L$ -Serie alle Übergänge zusammenfassen, die in den  $L$ -Ring zielen. Der  $L$ -Ring kommt aber noch in einer zweiten Konfiguration als  $L'$ -Ring vor (Ellipsenring); in diesen zielen die Linien  $L_\beta$ ,  $L_\delta$ ,  $L_\eta$ ,  $L_\theta$ . Als  $A$ - und  $A'$ -Ring sind zwei weitere Konfigurationen des  $L$ -Ringes bezeichnet, zu denen bzw. die Linienpaare ( $L_\nu L_\varphi$ ) und ( $L_\chi L_\psi$ ) gehören; der Ausgangsring für die betreffenden Elektronenübergänge ist hier wie bei mehreren anderen Linien der  $L$ -Serie zurzeit unbekannt. Der Ausgangsring für die Linie  $\alpha'$  (am Anfange unserer Tabelle) ist ein modifizierter  $M$ -Ring, den wir  $M'$ -Ring nennen und der sich zu dem normalen  $M$ -Ring vermutlich ähnlich verhält, wie der  $L'$ -Ring zum normalen  $L$ -Ring. Der Ursprung der Linie  $\alpha_3$ , welche nur bei wenigen der leichteren Elemente beobachtet wird, ist gänzlich unbekannt.

Man ersieht aus diesen in ihrer Unbestimmtheit wenig befriedigenden Angaben, daß wir von einer vollen Einsicht in die Struktur der  $L$ -Serie noch weit entfernt sind. Einige bestimmtere Angaben wird dieser Paragraph bringen; andere (über die elliptische Natur des  $L'$ -Ringes) können erst im 5. Kapitel besprochen werden. Wir wollen aber schon hier betonen, daß das vorliegende Beobachtungsmaterial, zu dem wir uns nun wenden, reichhaltig und genau genug ist, um alle Fragen nach dem Ursprung der einzelnen  $L$ -Serielinien zur Entscheidung zu bringen; wir müssen nur noch lernen, es richtig zu lesen.

Die Tabelle 15 enthält die sämtlichen Messungen von Siegbahn und Friman über die  $L$ -Serie. Die bestehenden Lücken, die hauptsächlich bei den schwächeren Linien auftreten, sind wohl

meist zufälliger Natur; ob einige Linien bei leichteren Elementen (z. B.  $\epsilon$  und  $\eta$ ) abbrechen, läßt sich noch nicht entscheiden.

Die härtesten und weichsten Wellenlängen dieser Tabelle sind von derselben Größenordnung wie die härtesten und weichsten Linien der *K*-Serie in Tabelle 12. Nur tritt jetzt dieselbe Härte oder Weichheit natürlich bei viel höheren Ordnungszahlen auf wie dort. Die Messung der weichen Wellenlängen erfordert dieselben Maßnahmen (Vakuumspektrograph, Gipskristall statt Steinsalz) wie bei der *K*-Serie.

Wir fügen hier sogleich einen interessanten Befund über die Röntgenspektren isotoper Elemente ein. Siegbahn und Stenström haben die *L*-Serie von gewöhnlichem Blei (At.-Gew. 207,2) und von Radiumblei (Ra G, At.-Gew. 206) unter gleichen Bedingungen aufgenommen<sup>1)</sup> und nicht den geringsten Unterschied in den Wellenlängen ihrer *L*-Linien gefunden. Wir haben dies Ergebnis bereits im 2. Kapitel, § 6 vorweggenommen (vgl. S. 112) und daraus geschlossen: Isotope Elemente stimmen überein in der Anordnung ihrer zentralen Elektronen. Für dieselben beiden Elemente ist auch die Gleichheit der sichtbaren und ultravioletten Spektren nachgewiesen. Hieraus und aus ihrer chemischen Untrennbarkeit schlossen wir: Isotope Elemente stimmen auch überein in der Anordnung ihrer peripheren Elektronen.

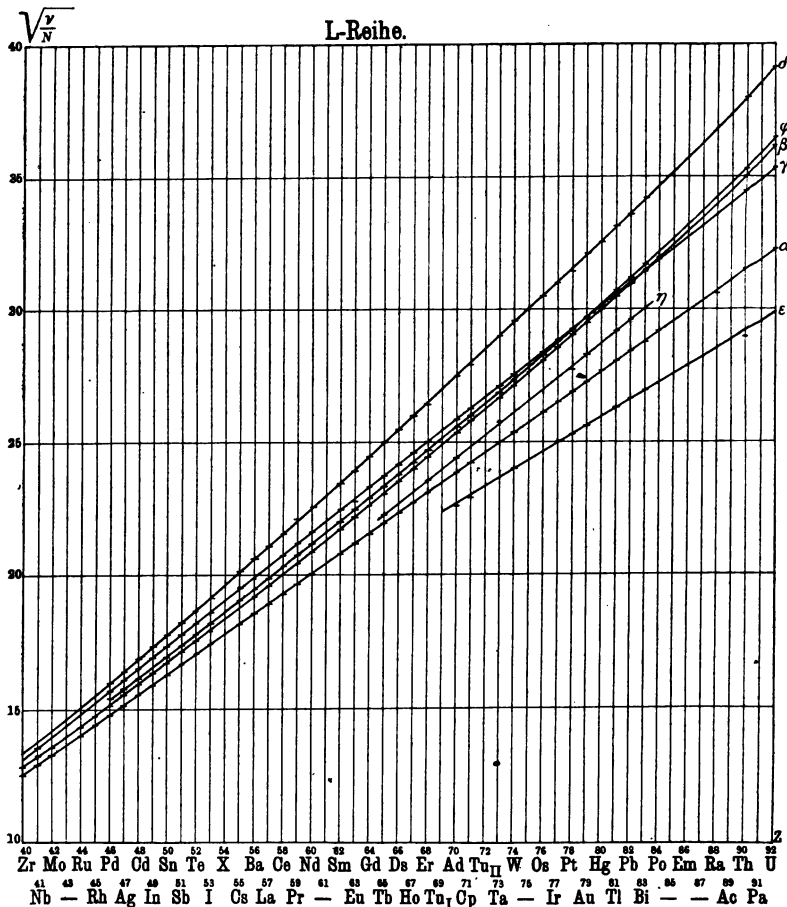
Andererseits ist von Rutherford und Andrade auch das Spektrum der  $\gamma$ -Strahlen von Ra aufgenommen<sup>2)</sup>, also der spontanen Röntgenstrahlung im Gegensatz zu der durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen angeregten Röntgenstrahlung, von der soeben bei Ra G die Rede war. Das Ergebnis bei den weicheren  $\gamma$ -Strahlen von Ra waren Wellenlängen, die zum Teil mit den *L*-Linien von Pb, zum Teil mit denen von Bi übereinstimmten. Dies erklärt sich nach der Isotopentheorie folgendermaßen: Im Ra sind unter anderem die beiden Abkömmlinge desselben, Ra B und Ra C enthalten, welche bzw. mit Pb und Bi isotop sind; sie sind überdies nach Tabelle 1 unter den Abkömmlingen des Ra die wesentlichen  $\gamma$ -Strahler. Mit Rücksicht auf die Wesensgleichheit von  $\gamma$ -Strahlen und Röntgenstrahlen bildet also auch die Übereinstimmung zwischen den  $\gamma$ -Strahlen von Ra und den Röntgenstrahlen von Pb und Bi eine schöne Bestätigung der

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 18, 547 (1917).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 28, 263 (1914).

Isotopentheorie. Sie zeigt überdies, daß diese  $\gamma$ -Strahlen nicht wie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen aus dem Kern kommen, sondern ihren Ursprung in dem zentralen Teile der Elektronenhülle haben.

Fig. 54.



Für die härteren  $\gamma$ -Strahlen des Ra andererseits wurden von Rutherford und Andrade Wellenlängen gefunden, welche mit den (bisher nicht gemessenen und daher nur durch Extrapolation zugänglichen) Wellenlängen der  $K$ -Serie von Pb und Bi übereinzustimmen scheinen. Übrigens erwies sich für diese harten  $\gamma$ -Strahlen die Methode des Drehkristalls nicht als geeignet und



wurde ersetzt durch die geistreiche „Transmissionsmethode“, auf die wir indessen hier nicht eingehen wollen<sup>1)</sup>.

In der Tab. 16 gehen wir von den Werten der  $\lambda$  zu den Werten der  $\nu/N$  über [ $\nu = 1/\lambda$ , vgl. Gl. (1) auf S. 157;  $N = 109737 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Gl. (3) auf S. 172], an welche die weitere Untersuchung anzuknüpfen hat.

Bevor wir hieraus auf die zwischen den Linien bestehenden Gesetzmäßigkeiten schließen, wollen wir eine graphische Darstellung der Werte von  $\sqrt{\nu/N}$  betrachten, ähnlich derjenigen in Fig. 53. Wir beschränken uns dabei, um die Figur nicht zu verwirren, auf die Linien  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \eta, \varphi$ . Auf der Abszissenachse sind wiederum die Ordnungszahlen aufgetragen.

Auch hier ist der Verlauf der Schaulinien im wesentlichen ein geradliniger, was darauf hinweist, daß  $\nu$  ungefähr mit  $Z^2$  ansteigt. Indessen sind die Abweichungen von der Geradlinigkeit jetzt stärker als früher, besonders bei der Linie  $\delta$ ; sie hängen mit der S. 176 genannten „Relativitätskorrektur“ zusammen. Außerdem erkennen wir in der Figur die schon erwähnten Überschneidungen, die bei der *K*-Serie fehlten: Die Linie  $\beta$  schneidet die Linie  $\gamma$  bei Pb,  $Z = 82$ ; oberhalb 82 ist sie härter als  $\gamma$ , unterhalb weicher. Ferner schneidet sich  $\varphi$  mit  $\gamma$  bei Pt,  $Z = 78$ . Man sieht hieraus, daß das gegenseitige Verhältnis der Linien hier nicht so einfach und straff ist, wie bei den Linien der *K*-Serie.

Wir kehren zu der Tabelle 16 zurück und vergleichen in ihr die „Abstände“ der Linien eines und desselben Elementes voneinander, d. h. die Differenzen der betreffenden  $\nu/N$ -Werte. Dabei tritt uns ein höchst bemerkenswertes Resultat entgegen: Wir finden dieselben Abstände zu wiederholten Malen vor, die Linien ordnen sich zu Paaren von konstanter Schwingungsdifferenz, zu Dubletts an. Und zwar haben wir zwei solche Dubletts bei jedem Element, die wir als *L*-Dublett und als *A*-Dublett unterscheiden. Der Abstand des *L*-Dubletts kommt viermal, derjenige des *A*-Dubletts, sofern die betreffenden Linien beobachtet sind, zweimal vor.

Tabelle 17 zeigt im einzelnen folgendes:

1. Die Abstände  $\beta - \alpha'$  und  $\delta - \gamma$  stimmen durchweg innerhalb der Fehlergrenze der Messungen überein (die Fehlergrenze für die einzelnen  $\lambda$  wird von Siegbahn auf 2 bis 3 Prom. ge-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu den S. 133 zitierten Bericht von E. Wagner.

Z		$\varepsilon$	$\alpha'$	$\alpha$	$\alpha''$	$\eta$	$\nu$
30	Zn	—	—	73,8	—	—	—
33	As	—	—	93,0	—	—	—
35	Br	—	—	108,6	109,0	—	—
37	Rb	—	—	124,2	124,7	—	—
38	Sr	—	—	132,5	—	—	—
39	Y	—	—	141,0	141,5	—	—
40	Zr	—	—	149,8	150,4	—	—
41	Nb	—	159,0	159,2	159,6	—	—
42	Mo	—	168,4	168,7	169,3	—	—
44	Ru	—	187,8	188,1	188,9	—	—
45	Rh	—	—	188,3	199,1	—	—
46	Pd	—	208,3	208,8	209,4	—	223,8
47	Ag	—	219,3	219,8	220,5	—	236,0
48	Cd	—	230,2	230,8	—	—	247,9
49	In	—	241,5	242,0	—	—	—
50	Sn	—	252,8	253,6	—	—	273,1
51	Sb	—	264,7	265,4	—	—	286,2
52	Te	—	276,2	277,0	—	—	299,4
53	J	—	288,8	289,7	—	—	313,0
55	Cs	—	314,3	315,2	—	—	311,6
56	Ba	—	327,1	328,3	—	—	356,2
57	La	—	340,8	341,9	—	—	371,5
58	Ce	—	354,2	355,5	—	—	386,6
59	Pr	—	368,6	370,1	—	—	—
60	Nd	—	383,0	384,7	—	—	420,5
62	Sm	—	412,3	414,2	—	—	—
63	Eu	—	427,6	429,6	—	—	473,9
64	Gd	—	443,7	446,0	—	—	492,3
65	Tb	—	459,5	461,9	—	470,9	510,3
66	Ds	—	475,6	477,9	—	—	529,5
67	Ho	—	491,5	494,4	—	—	550,0
68	Er	—	508,0	511,1	—	528,3	569,9
70	Ad	481,6	542,1	545,7	—	563,2	611,6
71	Cp	496,9	559,4	562,9	—	—	634,1
73	Ta	—	596,4	600,3	—	635,0	678,5
74	W	545,0	615,3	619,5	—	—	703,1
76	Os	—	651,8	656,5	—	—	750,6
77	Ir	495,3	670,1	675,0	—	—	774,9
78	Pt	607,9	688,8	694,0	—	733,7	798,0
79	Au	625,4	710,3	717,0	—	761,3	826,9
80	Hg	—	728,4	734,9	—	—	—
81	Tl	658,0	750,0	756,2	—	810,7	879,6
82	Pb	676,0	768,4	775,5	—	835,3	904,0
83	Bi	691,9	790,3	796,6	—	860,5	932,7
84	Po	—	—	821,7	—	—	—
88	Ra	—	—	902,2	—	—	—
90	Th	815,8	940,4	952,2	—	—	—
92	U	854,8	988,4	1000	—	—	—

*N*-Werte der *L*-Serie.

$\beta$	$\gamma$	$\varphi$	$\zeta$	$\delta$	$\vartheta$	$\chi$	$\psi$
—	—	—	—	—	—	—	—
96,44	—	—	—	—	—	—	—
111,9	—	—	—	—	—	—	—
128,5	—	—	—	—	—	—	—
137,3	—	—	—	—	—	—	—
146,3	—	—	—	—	—	—	—
155,7	—	—	—	169,2	—	—	—
165,9	171,4	—	—	—	—	—	—
176,1	—	—	—	—	—	—	—
196,8	—	—	—	—	—	—	—
208,4	—	—	—	—	—	—	—
219,9	233,4	226,1	—	245,0	253,3	—	—
232,0	246,4	238,4	—	259,3	—	—	—
244,1	259,3	250,4	—	273,6	—	—	—
256,7	271,7	—	—	288,4	—	—	—
269,5	287,3	276,1	—	303,9	313,9	315,4	321,9
282,8	301,6	289,4	—	319,9	327,6	—	—
296,4	316,3	303,0	—	336,0	—	—	—
310,6	331,4	317,2	—	352,8	—	—	—
339,5	362,5	346,6	—	387,8	407,9	—	—
354,7	378,6	361,6	—	405,9	—	—	—
370,3	395,0	377,5	—	424,6	—	—	—
386,3	412,0	395,0	—	444,1	455,0	—	—
403,4	429,8	411,0	—	465,4	470,5	471,4	—
420,5	447,6	428,2	—	486,0	505,4	513,4	—
455,6	483,7	463,8	—	528,3	549,3	—	—
475,1	503,5	482,7	—	548,3	569,9	573,1	—
494,2	522,5	503,2	—	570,6	(583,4)	(584,9)	—
513,4	541,8	522,2	549,3	595,2	617,0	619,9	634,1
533,2	561,8	541,5	—	619,9	640,8	642,6	—
553,6	581,2	562,5	—	644,0	665,6	667,6	—
574,6	601,9	584,1	—	666,6	688,8	692,5	—
616,2	644,5	628,0	640,8	719,2	742,1	745,1	—
641,3	666,1	651,4	—	744,5	767,1	770,3	—
688,8	711,9	699,4	—	802,9	827,7	830,7	—
713,0	734,3	724,4	—	832,2	856,5	861,3	—
763,2	780,9	774,9	—	892,5	—	—	—
789,7	804,3	800,8	827,7	921,4	947,3	953,2	993,8
813,6	827,7	829,9	850,1	951,2	976,7	980,9	1013
843,8	855,7	860,5	880,5	988,4	1015	1019	1049
868,7	874,5	—	—	1017	—	—	—
900,5	905,8	913,1	932,7	1055	1080	1085	1128
927,0	927,0	941,4	—	1082	1111	1118	1151
959,2	955,2	972,5	987,3	1125	1148	1154	1196
990,5	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
190	1143	1202	—	1393	1435	—	—
266	1205	1283	—	1482	1529	—	—

schätzt; daraus folgt, daß die Fehlergrenze unserer Differenzen größer als 1 Proz. ist).

2. Die Abstände  $\beta - \alpha$  weichen von  $\delta - \gamma$  fast durchweg stärker ab als die Abstände  $\beta - \alpha'$ . Dies ist auffallend. Da nämlich

Tabelle 17.

Z	$\beta - \alpha'$	$\beta - \alpha$	$\delta - \gamma$	$\eta - \varepsilon$	$\vartheta - \zeta$	$\varphi - \nu$	$\psi - \chi$	$\frac{\Delta\nu}{N}$	$\sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}}$
41 Nb . . .	6,9	6,7	—	—	—	—	—	6,9	1,62
42 Mo . . .	7,7	7,4	—	—	—	—	—	7,7	1,67
44 Ru . . .	9,0	8,7	—	—	—	—	—	9,0	1,73
46 Pd . . .	11,6	11,1	11,6	—	—	2,3	—	11,6	1,85
47 Ag . . .	12,7	12,2	12,9	—	—	2,4	—	12,8	1,89
48 Cd . . .	13,9	13,3	14,3	—	—	2,5	—	14,1	1,94
49 In . . .	15,2	14,7	16,7?	—	—	—	—	15,2	1,98
50 Sn . . .	16,7	15,9	16,6	—	—	3,0	6,5	16,7	2,02
51 Sb . . .	18,1	17,4	18,3	—	—	3,2	—	18,2	2,07
52 Te . . .	20,2	19,4	19,7	—	—	3,6	—	19,9	2,11
53 J . . .	21,8	20,9	21,4	—	—	4,2	—	21,6	2,16
55 Cs . . .	25,2	24,3	25,3	—	—	5,0	—	25,2	2,24
56 Ba . . .	27,6	26,4	27,3	—	—	5,4	—	27,4	2,29
57 La . . .	29,5	28,4	29,6	—	—	6,0	—	29,6	2,33
58 Ce . . .	32,1	30,8	32,1	—	—	8,4?	—	32,1	2,38
59 Pr . . .	34,8	33,3	35,6	—	—	—	—	35,2	2,44
60 Nd . . .	37,5	35,8	38,4	—	—	7,7	—	38,0	2,48
62 Sm . . .	43,3	41,4	44,6	—	—	—	—	44,0	2,58
63 Eu . . .	47,5	45,5	44,8	—	47,9	8,8	—	46,2	2,61
64 Gd . . .	50,5	48,2	48,1	—	51,0	10,9	—	49,3	2,65
65 Tb . . .	53,9	51,5	53,4	—	67,7?	11,4	14,2	53,7	2,71
66 Ds . . .	57,6	55,3	58,1	—	—	12,0	—	57,9	2,76
67 Ho . . .	62,1	59,2	62,8	—	—	12,5	—	62,4	2,81
68 Er . . .	66,6	63,5	64,7	—	—	14,2	—	65,7	2,85
70 Ad . . .	76,1	72,5	74,7	81,6?	81,3?	16,4	—	74,3	2,94
71 Cp . . .	81,9	78,4	78,4	—	—	17,3	—	80,2	2,99
73 Ta . . .	92,4	88,5	91,0	—	—	20,9	—	91,7	3,09
74 W . . .	97,7	93,5	97,9	—	—	21,3	—	97,8	3,15
76 Os . . .	111,4	106,7	111,6	—	—	24,3	—	111,5	3,25
77 Ir . . .	119,6	114,7	117,1	—	119,6	25,9	40,6?	118,8	3,30
78 Pt . . .	124,8	119,6	123,5	125,8	126,6	31,9	32	125,2	3,34
79 Au . . .	133,5	126,8	132,7	135,9	134	33,6	30	134	3,41
80 Hg . . .	140,3	133,8	142	—	—	—	—	141	3,45
81 Tl . . .	150,5	144,3	149	152,7	147	33,5	43 ?	150	3,50
82 Pb . . .	158,6	151,5	155	159,3	—	37,4	33	158	3,55
83 Bi . . .	168,9	162,6	170	168,6	161	39,8	42	167	3,60
90 Th . . .	250	238	250	—	246	—	—	249	3,98
92 U . . .	278	266	277	—	270	65,2	—	275	4,07

die  $\alpha$ -Linie die stärkste, die  $\beta$ -Linie die zweitstärkste Linie der  $L$ -Serie ist, hätten wir eher diese beiden Linien durch die Dublettbeziehung verbunden erwartet; statt dessen bildet die  $\beta$ -Linie mit dem schwachen Begleiter  $\alpha'$  der  $\alpha$ -Linie die charakteristische Dublettdifferenz. Es sei aber bemerkt, daß dieselbe Erscheinung auch im sichtbaren Gebiete typisch auftritt (bei den schon genannten Rydbergschen „vollständigen Dubletts“: auch hier bildet der schwache Begleiter der Hauptlinie, nicht die Hauptlinie selbst, mit einer zweiten Linie das Dublett).

3. Die Differenzen  $\eta - \varepsilon$  stimmen mit  $\beta - \alpha'$  und  $\delta - \gamma$  vorzüglich überein.

4. Auch die Differenz  $\vartheta - \xi$  stimmt gut mit den Differenzen  $\beta - \alpha'$ ,  $\delta - \gamma$ ,  $\eta - \varepsilon$ .

5. In allen diesen Dubletts ist die weichere Linie des Dubletts die stärkere (dies gilt von dem Dublett  $\alpha'\beta$  insofern, als wir die Intensität der beiden zusammengehörigen Linien  $\alpha'$  in Rechnung setzen, die zusammen erheblich intensiver sind als  $\beta$ ).

6. Die Abstände  $\varphi - \nu$  und  $\psi - \chi$  unserer „ $A$ -Dubletts“ stimmen ebenfalls befriedigend überein, abgesehen von einigen Fällen, die durch ein Fragezeichen hervorgehoben sind.

7. Die Intensitäten der Linien unserer beiden  $A$ -Dubletts sind unter sich etwa gleich.

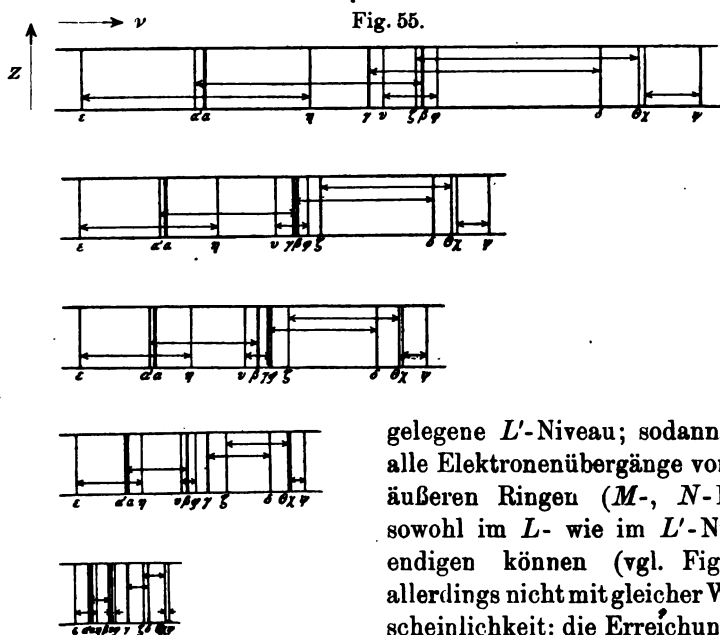
8. In der vorletzten Spalte der Tabelle sind unter der Überschrift  $\Delta\nu/N$  die Mittelwerte der verschiedenen in der ersten, dritten und vierten Spalte aufgeführten Abstände des  $L$ -Dubletts angegeben, soweit dieselben gemessen sind.

9. In der letzten Spalte endlich sind die vierten Wurzeln aus diesem Mittelwerte berechnet. Diese bilden, wie man sich überzeugt, eine arithmetische Reihe. Mit zunehmendem  $Z$  nehmen die Zahlen dieser Spalte um eine konstante Differenz von etwa 0,043 zu. Auf das besondere Interesse, welches in dieser zunächst empirischen Feststellung liegt, kommen wir am Ende dieses Paragraphen zurück.

Durch die Aufdeckung unserer  $L$ -Dubletts ist ein wesentlicher Schritt zur Ordnung der  $L$ -Serie getan. Die  $A$ -Dubletts, deren Bezeichnung auf die Analogie mit den  $L$ -Dubletts hinweisen soll, haben bisher für die Systematik der Röntgenspektren geringere Bedeutung gehabt. Die folgende Figur zeigt an einigen ausgewählten Beispielen, wie die vier  $L$ -Dubletts und die zwei  $A$ -Dubletts übereinander greifen und sich mit abnehmendem  $Z$  gegenseitig verschieben (das frühere Überschneiden der Linien).

Die Figur ist in der Skala der  $\nu/N$  (nicht der  $\lambda$ ) gezeichnet, in der allein die Gleichheit der Dublettabstände zur Geltung kommt. Außerdem zeigt die Figur, daß die Dublettabstände mit abnehmender Ordnungszahl stark abnehmen.

Was können wir nun aus der Tatsache der  $L$ -Dubletts für unser Atommodell lernen? Einmal, daß der  $L$ -Ring eine doppelte Konfiguration aufweist oder, im Anschluß an Fig. 49 gesprochen, daß er zwei Energieniveaus darstellt, das  $L$ -Niveau und das tiefer



gelegene  $L'$ -Niveau; sodann, daß alle Elektronenübergänge von den äußeren Ringen ( $M$ -,  $N$ -Ring) sowohl im  $L$ - wie im  $L'$ -Niveau endigen können (vgl. Fig. 56); allerdings nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit: die Erreichung des sozusagen normalen  $L$ -Niveaus

als Endlage tritt häufiger ein als die des  $L'$ -Niveaus. (Wir bilden uns die Vorstellung, daß in gewissen Atomen das  $L$ -Niveau, in anderen das  $L'$ -Niveau ausgebildet ist, und müssen zur Erklärung der Intensitätsverhältnisse annehmen, daß es weniger Atome mit dem  $L'$ -Niveau als solche mit dem  $L$ -Niveau gibt.)

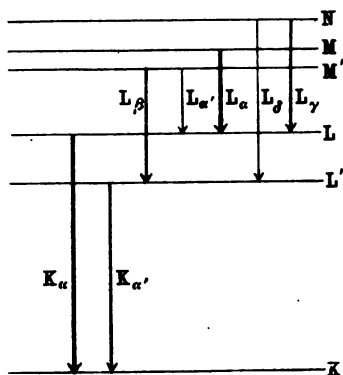
Wir verstehen daraufhin folgende Tatsachen: Die  $\beta$ -,  $\delta$ -,  $\eta$ -,  $\vartheta$ -Linien sind härter als die  $\alpha$ - bzw.  $\alpha'$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ -,  $\zeta$ -Linien; ersteren entspricht ja eine größere Energiedifferenz als letzteren ( $L'$ -Niveau tiefer als  $L$ -Niveau) und daher eine größere Schwingungszahl. Die Härteunterschiede in den zusammengehörigen Linienpaaren ( $\alpha'\beta$ ), ( $\gamma\delta$ ), ( $\varepsilon\eta$ ), ( $\zeta\vartheta$ ) aber sind gleich; diese werden, unabhängig

von dem Anfangsniveau des betreffenden Überganges, in Fig. 56 dargestellt durch die feste Niveaudifferenz zwischen dem  $L$ - und dem  $L'$ -Ringe. Ferner: die  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ -,  $\zeta$ -Linien sind stärker als die  $\beta$ -,  $\delta$ -,  $\eta$ -,  $\vartheta$ -Linien; ersteren entspricht die größere Wahrscheinlichkeit des Überganges oder die größere Zahl von Atomen. Dementsprechend sind auch die Pfeile in Fig. 56 verschieden stark ausgezogen.

Ähnliches gilt von dem  $M$ -Niveau und dem tiefer gelegenen  $M'$ -Niveau. Auch das  $M$ -Niveau ist ein doppeltes; neben dem eigentlichen  $M$ -Niveau gibt es ein tieferes  $M'$ -Niveau (s. Fig. 56). Beim Übergang des Elektrons aus diesem in den  $L$ -Ring entsteht die weichere  $\alpha'$ -Linie, beim Übergang aus dem höher gelegenen  $M$ -Niveau in den  $L$ -Ring die etwas härtere  $\alpha$ -Linie. Man vergleiche daraufhin unsere früheren Angaben über den Ursprung der  $L$ -Linien in Tabelle 14, in denen wir die jetzigen Vorstellungen schon vorweggenommen hatten.

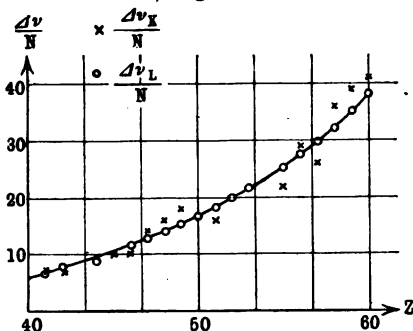
Wenn aber ein Elektron aus einem höheren Niveau ebenso wohl in den  $L'$ - wie in den  $L$ -Ring übergehen kann, so wird es auch von dem  $L'$ -Niveau ebenso wohl wie von dem  $L$ -Niveau in das tiefer gelegene  $K$ -Niveau übergehen können. Nun bedeutete der Übergang  $L \rightarrow K$  die Linie  $K_\alpha$ . Wir sehen jetzt, daß diese Linie ein Dublett sein muß und verstehen den Ursprung der Linie  $K_\alpha$ , der bereits in Tabelle 11 auf S. 168 angedeutet wurde und durch Fig. 56 näher erläutert wird. Ersichtlich muß unserer Theorie nach der Dublettstand ( $\alpha\alpha'$ ) in der  $K$ -Serie gleich sein dem Dublettstand ( $\alpha'\beta$ ) in der  $L$ -Serie und daher auch gleich den übrigen  $L$ -Dubletts ( $\gamma\delta$ ), ( $\varepsilon\eta$ ), ( $\zeta\vartheta$ ), natürlich alles gemessen in  $\nu$  bzw. in  $\nu/N$ . In der Tat ist dieser Abstand in allen Fällen bestimmt durch den Energieunterschied zwischen dem  $L$ - und  $L'$ -Niveau unserer Figur. Aus unserer Figur geht gleichzeitig hervor und wird daselbst durch die Stärke der Pfeile angedeutet, daß die von dem weniger wahrscheinlichen Energieniveau  $L'$  ausgehende Linie  $K_\alpha$  schwächer ist als die von

Fig. 56.



dem  $L$ -Niveau ausgehende Linie  $K_\alpha$ . In Hinsicht auf die Intensität entspricht also  $K_{\alpha'}$  der Linie  $L_\beta$ ,  $K_\alpha$  der Linie  $L_\alpha$ . In Hinsicht auf die Härte aber kehrt sich das Verhältnis um, wie ein Blick auf Fig. 56 lehrt, und zwar deshalb, weil das  $L$ - bzw.  $L'$ -Niveau für unsere  $K$ -Linien das Anfangsniveau, für die  $L$ -Serie das Endniveau bildet. Es besteht also der folgende charakteristische Unterschied zwischen der  $K$ - und  $L$ -Serie: In der  $K$ -Serie ist die schwächere  $\alpha'$ -Linie weicher als die Hauptlinie  $\alpha$  (kleinere Fallhöhe in der Figur), in der  $L$ -Serie ist die schwächere  $\beta$ -Linie härter als die Hauptlinie  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  (größere Fallhöhe).

Fig. 57.



„ $K$ -Dubletts“ ( $\alpha\alpha'$ ) mit dem „ $L$ -Dublett“ wird durch die Messungen in großer Annäherung bestätigt. Freilich sind die Messungen des relativ kleinen Härteunterschiedes ( $\alpha\alpha'$ ) in der

Tabelle 18.

Stenström	Ursprung	Intensität
$\alpha'$	$N' \rightarrow M$	1
$\alpha$	$N \rightarrow M$	8
$\beta$	$N' \rightarrow M'$	5
$\gamma$	?	1
$\delta$	?	1
$\epsilon$	?	1

einen solchen Unterschied vorhersieht. Immerhin wird innerhalb der jetzigen Beobachtungsgenauigkeit die angenäherte Gleichheit beider Dubletts bestätigt, wie Fig. 57 zeigt.

Sie enthält diejenigen Elemente (zwischen  $Z = 41$  und  $Z = 60$  gelegen), für welche die Messungen der  $K$ -Serie und der  $L$ -Serie

Wie wir wissen, deckt sich diese qualitative theoretische Folgerung vollkommen mit den Tatsachen der Beobachtung. Aber auch die quantitative Folgerung von der Gleichheit des

harten  $K$ -Serie verhältnismäßig ungenau, viel unsicherer als die Messungen des Härteunterschiedes im  $L$ -Dublett. Es ist wohl möglich, daß spätere Präzisionsmessungen des  $K$ -Dubletts einen kleinen Unterschied gegen das  $L$ -Dublett ergeben könnten, um so mehr als auch die feinere Theorie



übereinander greifen und für welche außer dem *K*-Dublett mindestens ein *L*-Dublett gemessen ist. Die  $\Delta\nu_{K,N}$ , durch  $\times$  hervorgehoben, sind nach Tabelle 13 als Differenz der  $\nu/N$ -Werte für

Tabelle 19.  
Wellenlängen der *M*-Serie ( $\lambda \cdot 10^8$  cm) (Stenström).

<i>Z</i>	$\alpha'$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
66 Ds . . . . .	—	9,509	9,313	—	—	—
67 Ho . . . . .	—	9,123	8,930	—	—	—
68 Er . . . . .	—	8,770	8,561	—	—	—
70 Ad . . . . .	—	8,123	7,895	—	—	—
71 Cp . . . . .	—	7,818	7,587	—	—	—
73 Ta . . . . .	—	7,237	7,0115	—	—	—
74 W . . . . .	—	6,973	6,745	—	—	—
76 Os . . . . .	—	6,477	6,250	—	—	—
77 Ir . . . . .	—	6,245	6,029	—	—	—
78 Pt . . . . .	—	6,028	5,812	5,311	—	—
79 Au . . . . .	—	5,819	5,601	5,115	—	—
81 Tl . . . . .	5,461	5,449 9	5,2384	4,802	—	—
82 Pb . . . . .	5,237	5,275 1	5,0648	4,6637	—	—
83 Bi . . . . .	5,119	5,107 2	4,8993	4,5238	—	—
90 Th . . . . .	4,143	4,129 15	3,9333	3,6565	3,127	3,006
92 U . . . . .	3,916	3,901 4	3,7083	3,4714	2,943	2,813

Tabelle 20.  
 $\nu/N$ -Werte der *M*-Serie (Stenström).

<i>Z</i>	$\alpha'$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
66 Ds . . . . .	—	95,83	97,85	—	—	—
67 Ho . . . . .	—	99,88	102,0	—	—	—
68 Er . . . . .	—	103,9	106,4	—	—	—
70 Ad . . . . .	—	112,2	115,4	—	—	—
71 Cp . . . . .	—	116,6	120,1	—	—	—
73 Ta . . . . .	—	125,9	130,0	—	—	—
74 W . . . . .	—	130,7	135,1	—	—	—
76 Os . . . . .	—	140,7	145,8	—	—	—
77 Ir . . . . .	—	145,9	151,1	—	—	—
78 Pt . . . . .	—	151,2	156,8	171,6	—	—
79 Au . . . . .	—	156,6	162,7	178,2	—	—
81 Tl . . . . .	166,9	167,21	173,96	189,8	—	—
82 Pb . . . . .	172,4	172,75	179,92	195,40	—	—
83 Bi . . . . .	178,0	178,43	186,00	201,44	—	—
90 Th . . . . .	220,0	220,70	231,68	249,22	291,4	303,1
92 U . . . . .	232,7	233,58	245,75	262,51	309,6	323,9

$K_\alpha$  und  $K_\alpha'$  gebildet, die  $\Delta\nu_L/N$ , durch  $\circ$  dargestellt, sind aus der vorletzten Spalte der Tabelle 17 entnommen.

Wir kommen nun zur dritten weichsten Serie der Röntgenspektren, der von Siegbahn entdeckten  $M$ -Reihe<sup>1)</sup>. Zur Übersicht über Bezeichnungen, Ursprung usw. diene Tabelle 18 auf S. 190.

In Tabelle 19 und 20 sind die Wellenlängen  $\lambda$  und die Schwingungszahlen  $\nu = 1/\lambda$  geteilt durch die Rydberg-Frequenz  $N = 109737$  zusammengestellt.

Die Messungen von Tl bis U sind genauer ausgeführt (Kalkspat als Analysator), diejenigen von Ds bis Au weniger genau (Gipskristall). Die Aufsuchung konstanter Dublettabstände zwischen den  $\nu/N$  der einzelnen Elemente ist bei der etwas lückenhaften Wertefolge nicht ganz sicher. Trotzdem ist die folgende Bemerkung von R. Swinne<sup>2)</sup> überzeugend: Die Differenz  $\beta - \alpha$  in der  $M$ -Serie ist gleich der Differenz  $\alpha - \alpha'$  in der  $L$ -Serie. Die nächste Tabelle zeigt, wieweit diese Gleichheit zutrifft; die Zahlen bedeuten wieder die  $\Delta\nu/N$ -Werte für die darüber angegebenen Linienpaare:

Tabelle 21.

$Z$	$\beta - \alpha$	$\alpha - \alpha'$	$Z$	$\beta - \alpha$	$\alpha - \alpha'$
66 Ds . . . . .	2,02	2,3	77 Ir . . . . .	5,2	4,9
67 Ho . . . . .	2,12	2,9	78 Pt . . . . .	5,6	5,2
68 Er . . . . .	2,5	3,1	79 Au . . . . .	6,1	6,7
70 Ad . . . . .	3,2	3,6	81 Tl . . . . .	6,75	6,2
71 Cp . . . . .	3,5	3,5	82 Pb . . . . .	7,17	7,1
73 Ta . . . . .	4,1	3,9	83 Bi . . . . .	7,57	6,3
74 W . . . . .	4,4	4,2	90 Th . . . . .	10,98	11,8
76 Os . . . . .	5,1	4,7	92 U . . . . .	12,17	11,6

Wir finden also zwischen der  $M$ - und  $L$ -Serie genau den gleichen Zusammenhang wie vorher zwischen der  $L$ - und  $K$ -Serie. Unsere Bezeichnungen sind so gewählt, daß sie diesen Zusammenhang auch äußerlich hervortreten lassen (noch deutlicher tritt er aus dem Vergleich der Fig. 58 und 56 hervor). Es ist nämlich

$$(\alpha\beta)_M = (\alpha\alpha')_L$$

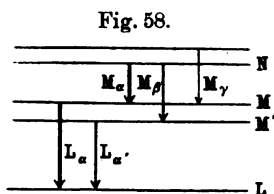
in voller Analogie zu

$$(\alpha\beta)_L = (\gamma\delta)_L = (\varepsilon\eta)_L = (\xi\vartheta)_L = (\alpha\alpha')_K.$$

<sup>1)</sup> Siegbahn, Verh. d. Deutschen Physikal. Ges. 18, 278 (1916). Stenström, Ann. d. Phys. 57, 347 (1918) und Dissertation, Lund 1919.

<sup>2)</sup> Physik. Zeitschr. 17, 485 unten (1916).

Analog sind auch die Schlußfolgerungen, die wir aus der Tatsache des  $M$ -Dubletts für unser Atommodell ziehen können. Der  $M$ -Ring ist in zwei Konfigurationen möglich, als normales  $M$ -Niveau und als tieferes  $M'$ -Niveau von geringerer Häufigkeit des Vorkommens. Wenn ein Elektron aus einem höheren Niveau (in Tabelle 18 als  $N$ - oder  $N'$ -Niveau bezeichnet) in den  $M$ -Ring sinkt und dadurch zur Ausstrahlung einer Linie der  $M$ -Serie Veranlassung gibt, kann es entweder im  $M$ -Niveau endigen oder im  $M'$ -Niveau. Im letzteren Falle ist die ausgestrahlte Linie härter und schwächer als im ersteren Falle. Vgl. auch Fig. 58, die als obere Fortsetzung von Fig. 56 zu denken ist. Sie veranschaulicht zunächst, daß der Dublettastand des Paares ( $\alpha\beta$ ) der  $M$ -Serie gleich dem Niveauunterschiede  $MM'$  ist. Wir können nun weiter das Elektron von  $M$  oder  $M'$  nach  $L$  absinken lassen, wobei das Linienpaar ( $\alpha\alpha'$ ) der  $L$ -Serie entsteht, mit demselben durch  $MM'$  gegebenen Dublettastand. Dabei findet dieselbe charakteristische Umkehr von Härte und Intensität statt wie zwischen dem  $L$ - und dem  $K$ -Dublett. Während in der  $M$ -Serie die schwächere Linie  $\beta$  auf der harten Seite von  $\alpha$  liegt, hat man in der  $L$ -Serie die schwächere Linie  $\alpha'$  auf der weichen Seite der Hauptlinie  $\alpha$ .



Wir sehen trotz aller Komplikation und Mannigfaltigkeit der Verhältnisse den Atombau und den diesen widerspiegelnden Aufbau der Röntgenspektren von einer wunderbaren Folgerichtigkeit und Einheitlichkeit beherrscht.

Diese allgemeinen Betrachtungen mögen abschließen mit einer Vorbereitung für die quantitative Theorie der Röntgen-dubletts, so wie wir den vorigen Paragraphen beschlossen haben mit einer vorbereitenden quantitativen Betrachtung, nämlich der Moseleyschen Formel für  $K_{\alpha}$ .

Wir bemerken zu dem Ende, daß in den Tabellen für die  $\lambda$ -Werte der  $K$ -,  $L$ - und  $M$ -Serie zusammengehörige Dublettlinien durch konstante Wellenlängendifferenzen  $\Delta\lambda$  ausgezeichnet sind. (Konstante  $\Delta\lambda$  soll im folgenden heißen: konstant in der Reihe der Elemente, unabhängig von  $Z$ ; dagegen hieß konstante  $\Delta\nu$  im vorhergehenden: konstant für die ver-

schiedenen Linienpaare, z. B. der  $L$ -Serie, bei ein und demselben Element.) In der Tat beträgt die Wellenlängendifferenz zwischen  $\alpha$  und  $\alpha'$  in der  $K$ -Serie nach Tabelle 12 durchweg etwa  $4 \cdot 10^{-11}$  cm (äußerste Werte  $3 \cdot 10^{-11}$  und  $5 \cdot 10^{-11}$ ). In der  $L$ -Serie schwankt die Wellenlängendifferenz zwischen  $\alpha$  und  $\alpha'$  nach Tabelle 15 innerhalb der Grenzen  $7 \cdot 10^{-11}$  und  $12 \cdot 10^{-11}$ ; der Durchschnitt ist  $10^{-10}$ . In derselben Serie gilt für das Dublett ( $\alpha' \beta$ ) durchschnittlich  $\Delta \lambda = 22 \cdot 10^{-10}$  cm (zwischen 20 und  $24 \cdot 10^{-10}$ ), für das Dublett ( $\gamma \delta$ ) durchschnittlich  $16 \cdot 10^{-10}$  cm (zwischen 14 und  $18 \cdot 10^{-10}$ ); vollständig konstant ist das  $A$ -Dublett, welches von den Linien  $\nu$  und  $\varphi$  gebildet wird, mit  $\Delta \lambda = 4 \cdot 10^{-10}$ .

Diese Bemerkung bildet zunächst einen nützlichen Hinweis für die praktische Aufsuchung zusammengehöriger Dublettlinien; wir wollen sie aber weiterhin theoretisch verwerten, um die Schwingungsdifferenzen  $\Delta \nu$  in der  $L$ -Serie in ihrer Abhängigkeit von  $Z$  darzustellen. Dies geschieht durch die folgende Kette von Gleichungen:

$$(1) \quad \nu = \frac{1}{\lambda},$$

$$(2) \quad \Delta \nu = \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda_1 \lambda_2},$$

$$(3) \quad \Delta \nu = \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2},$$

$$(4) \quad \Delta \nu = \Delta \lambda \cdot \nu^2,$$

$$(5) \quad \Delta \nu = c \cdot \nu^2,$$

$$(6) \quad \frac{\Delta \nu}{N} = C \cdot (Z - \epsilon)^4,$$

$$(7) \quad \sqrt[4]{\frac{\Delta \nu}{N}} = 0,043 (Z - 3,6),$$

$$(8) \quad \frac{\Delta \nu}{N} = \frac{5,3 \cdot 10^{-5}}{2^4} (Z - 3,6)^4.$$

Aus der Definition (1) von  $\nu$  ergibt sich zunächst die Schwingungsdifferenz  $\Delta \nu$  für irgend zwei Linien mit den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  und der Wellenlängendifferenz  $\Delta \lambda$  in der Form (2). Sind die beiden Linien benachbarte, so kann man statt (2) die Gl. (3) schreiben. Mit Benutzung von (1) folgt nunmehr (4)

aus (3). (5) trägt der Konstanz von  $\Delta\lambda$  Rechnung, (6) der Moseleyschen Formel für die Linie  $K_\alpha$  und dem Inhalte der Fig. 53 und 54, welche zeigten, daß in der  $L$ -Serie ebenso wie in der  $K$ -Serie der Anstieg von  $\sqrt{\nu/N}$  mit  $Z$  ein im wesentlichen linearer ist. Dabei haben wir  $\sqrt{\nu/N}$  wie bei der Ableitung der Moseleyschen Formel auf S. 175 proportional  $Z - z$  gesetzt unter Einführung einer verfügbaren; von  $Z$  unabhängigen Zahl  $z$ , welche im Falle der Moseleyschen Formel ungefähr den Wert 1 hatte.  $c$  und  $C$  sind Proportionalitätsfaktoren; daß wir in (6) den Dublettastabstand  $\Delta\nu$  in Teilen von  $N$  messen, ist mit Rücksicht auf Tab. 17 angezeigt. In dieser ist bereits (vgl. die letzte Spalte) aus dem Mittel der Werte von  $\Delta\nu/N$  die vierte Wurzel gezogen. Diese Wurzelwerte bilden, wie daselbst betont, eine arithmetische Reihe. Die Differenz aufeinander folgender Glieder der Reihe ist bei kleineren  $Z$  genau konstant gleich 0,04; für höhere  $Z$  wächst sie bis zu 0,05 an. Der analytische Ausdruck der arithmetischen Reihe ist in Gl. (7) enthalten; den Zahlenwert der von  $Z$  abzuziehenden Größe  $z$  findet man etwa graphisch, indem man die Glieder unserer arithmetischen Reihe als Ordinaten zur Abszisse  $Z$  aufträgt. Er ergibt sich zu  $z = 3,6$ . Schließlich ist in Gl. (8) die Gl. (7) in die vierte Potenz erhoben, wobei aus später ersichtlichen Gründen von dem konstanten Faktor der Nenner  $2^4 = 16$  abgespalten ist; der Zähler 5,3 ist etwas genauer angegeben, als er nach den bisherigen Rechnungen gesichert ist. Gl. (8) stimmt der Form nach mit Gl. (6) überein und zeigt, daß die im vorhergehenden vermerkten beiden Tatsachen — die Konstanz von  $\Delta\lambda$  und das arithmetische Fortschreiten der vierten Wurzel aus  $\Delta\nu/N$  — dasselbe besagen; sie enthalten beide das Gesetz, nach dem die Dublettdifferenzen der  $L$ -Serie von der Ordnungszahl des Elementes abhängen.

Dieses Gesetz führt uns tief in die Mechanik des Atominnern hinein. Es deutet in ganz bestimmter Weise hin nicht nur auf die Regeln der Quantentheorie, die im Atominnern herrschen (4. Kap.), sondern auch auf die Gesetze der Relativitätstheorie (5. Kap.); es enthüllt uns die Bahnen, welche die Elektronen im Mikrokosmos des Atoms um den Atomkern beschreiben, und läßt uns in ihnen dieselben Keplerschen Gesetze erkennen, die den Makrokosmos unseres Planetensystems regieren.

## § 6.

**Anregungs- und Absorptionsgrenzen. Gesetzmäßigkeiten im Absorptionskoeffizienten.**

Wir betonten bereits im 1. Kap., § 5 (vgl. S. 34), daß das kontinuierliche Spektrum nach der kurzwelligen Seite hin eine scharfe Grenze besitzt, eine Tatsache, welche die klassische Elektrodynamik nicht zu erklären vermag und die auf das Eingreifen der Quantentheorie hinweist. Diese Grenze ist gegeben durch die Spannung der Röhre, unabhängig von dem Antikathodenmaterial nach dem Gesetze (vgl. S. 157): „Je größer die verfügbare Energie, desto größer die Härte“. Die im Kathodenstrahl verfügbare Energie ist die kinetische Energie des Elektrons; sie wird gewonnen beim Durchlaufen der Röhrenspannung  $V$  und ist daher gleich  $eV$  [vgl. Gl. (1) auf S. 10]. Die maximale Härte im kontinuierlichen Spektrum messen wir durch die Schwingungszahl  $\nu$  seines kurzwelligen Endes. Der Proportionalitätsfaktor in der Beziehung zwischen verfügbarer Energie und Härte ist wie auf S. 158 das Plancksche „Wirkungsquantum“  $h$ . Es gilt also:

$$(1) \quad E_{kin} = eV = h\nu.$$

Läßt man die Spannung allmählich ansteigen, so schreitet die Grenze des Spektrums mit dieser proportional fort. Da das spektrale Intensitätsmaximum hierbei der spektralen Grenze folgt, so wandert auch die maximale sowie die mittlere Intensität einer Röhre mit wachsender Spannung zu größerer Härte.

Richtet man seine Aufmerksamkeit auf ein bestimmtes  $\nu$ , so gibt es bei wachsender Spannung einen Wert  $V_{min}$  derselben, bei dem jenes  $\nu$  erstmalig, wenn auch mit verschwindender Intensität, auftritt;  $\nu$  bildet für dieses  $V_{min}$  die kurzwellige Grenze des Spektrums. Indem  $V$  weiter wächst, wächst die Intensität an, mit der unser  $\nu$  im Spektrum vertreten ist, und zwar linear (nicht etwa nur asymptotisch). Beobachtet man also bei spektraler Zeflegung die Intensität innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereiches, am besten durch ihre Wirkung auf eine Ionisationskammer, so läßt sich für jedes  $\nu$  die Anregungsspannung  $V_{min}$  scharf bestimmen; durch Division mit dem zugehörigen  $\nu$  folgt zugleich der Proportionalitätsfaktor der Gl. (1), also, wenn  $e$  bekannt ist, der Wert des Wirkungsquantums  $h$ . Alles spricht

dafür, daß auf diesem Wege eine Präzisionsmessung von  $h$  möglich ist, vorausgesetzt, daß die Spannung konstant und wohldefiniert ist (große Akkumulatorenbatterie).

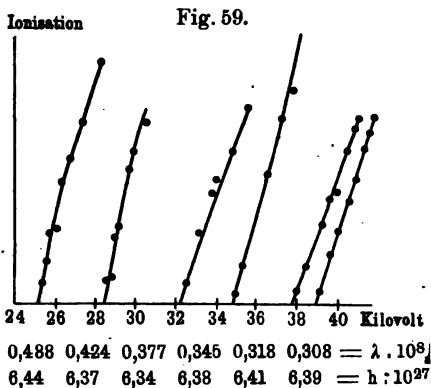
Die folgende Figur von Duane und Hunt<sup>1)</sup> zeigt, wie scharf bei dieser Beobachtungsmethode die Anregungsspannung  $V_{\min}$  bestimmt werden kann. Als Abszisse ist die Spannung in Kilovolt, als Ordinate die am

Spektrometer gemessene Ionisation in Elektrometerausschlägen angegeben. Am Fuße des Anstieges jeder dieser Ionisationskurven steht die zugehörige Wellenlänge und der daraus abgeleitete Wert des Wirkungsquantums  $h$ , letzterer in erg sec, entsprechend der Dimension: Energie  $\times$  Zeit.

Neuere Untersuchungen von D. L. Webster<sup>2)</sup> und E. Wagner<sup>3)</sup> nach derselben Methode haben die Unsicherheit in der Bestimmung von  $h$  noch wesentlich herabgesetzt; sie geben

$$h = 6,53 \cdot 10^{-27} \quad \text{bzw.} \quad h = 6,52 \cdot 10^{-27}.$$

Gl. (1) können wir nicht nur von links nach rechts lesen, im Sinne einer Verwandlung von korpuskularer in Wellenstrahlung, sondern auch von rechts nach links, im Sinne einer Verwandlung von Wellenstrahlung in korpuskulare oder Kathodenstrahlung. Auf Röntgenstrahlen angewandt, bedeutet sie alsdann die Entstehung sekundärer Kathodenstrahlen (vgl. S. 27), und zwar lehrt sie die maximale kinetische Energie zu berechnen, welche durch Röntgenstrahlen von gegebener Härte erzeugt werden kann. Gl. (1) kann aber auch auf gewöhnliches oder ultraviolettes Licht angewandt werden; die von solchem Licht angeregten langsamen Kathodenstrahlen machen den lichtelektrischen Effekt aus und Gl. (1) stellt alsdann im wesentlichen das Einsteinsche Gesetz des lichtelektrischen Effektes dar („im wesentlichen“



<sup>1)</sup> Phys. Rev. 6, 166 (1915).

<sup>2)</sup> Proc. Amer. Acad. 2, 90 (1916).

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. 57, 401 (1918). Fortsetzung ebenda, 1920.

heißt: bis auf ein von  $V$  abzuziehendes Potential  $P$ , welches der Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Atom sowie aus der Oberfläche des bestrahlten Körpers entspricht und mit der Voltadifferenz zusammenhängt).

Diese kurzen Andeutungen mögen genügen, um die erstaunliche Tragweite der Einsteinschen Formel (1) darzutun. Sie beherrscht das gesamte Spektrum vom sichtbaren Gebiet bis in das Gebiet der  $\gamma$ -Strahlen, und zwar in dem genannten beiderseitigen Umwandlungssinne. Die Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes ist um so erstaunlicher, als uns seine physikalische Bedeutung, der Mechanismus oder Elektromechanismus solcher Umwandlungen, bis heute verschlossen ist. Besonders die Umwandlung von Wellenstrahlung in korpuskulare Strahlung bietet in energetischer Hinsicht die größten Schwierigkeiten (vgl. den Zusatz 6 am Schlusse dieses Buches). Wie ist es möglich, daß eine Röntgenwelle, die sich kugelförmig im Raume ausgebreitet und deren Energie sich dabei beliebig stark verdünnt hat, an irgendeiner Stelle des Raumes einen sekundären Kathodenstrahl hervorruft von der vollen Energie, die im primären Kathodenstrahl zur ursprünglichen Erzeugung des Röntgenstrahles erforderlich war? Liegt hier nicht ein Verstoß gegen das Energiegesetz oder wenigstens gegen die übliche Auffassung desselben vor? Wir müssen diese Fragen zurzeit offen lassen und wollen gleichzeitig bekennen, daß sich auch die Bedeutung des Wirkungsquantums  $h$ , das uns bisher nur formal als Proportionalitätsfaktor entgegentrat, der üblichen mechanischen oder elektrodynamischen Denkweise nicht einordnet, wie im ersten Paragraphen des folgenden Kapitels dargelegt werden wird.

Wie steht es nun, im Gegensatz zum kontinuierlichen Spektrum der Röntgenstrahlen, mit dem Linienspektrum? Gilt auch für dieses die Gl. (1)? Genügt also, um z. B. die Linie  $K_\alpha$  anzuregen, eine Spannung  $V$  an der Kathodenstrahlröhre von der Größe  $eV = h\nu_\alpha$ ? Wir wissen bereits aus § 3, daß diese Frage zu verneinen ist. Wir sprachen dort von der Anregungsgrenze der  $K$ -Linien und verstanden darunter diejenige Energie, welche Kathodenstrahlen mindestens haben müssen, um ein Elektron aus dem  $K$ -Ring bis an die Peripherie des Atoms zu entfernen und dieses dadurch für die Emission der  $K$ -Serie zu präparieren. In Fig. 49 wurde diese Anregungsgrenze für die  $K$ -Serie ( $K$ -Gr.) durch eine Energiestufe (nennen wir sie  $E_A$ ) dargestellt,



welche höher war als die Energiestufen  $E_\alpha$ ,  $E_\beta$ ,  $E_\gamma$  für  $K_\alpha$  oder  $K_\beta$  oder selbst  $K_\gamma$ . Jeder dieser Energiestufen entspricht im Sinne der Gl. (1) eine gewisse Härte oder Schwingungszahl: den Energiestufen  $E_\alpha$ ,  $E_\beta$ ,  $E_\gamma$  die Schwingungszahlen  $\nu_\alpha$ ,  $\nu_\beta$ ,  $\nu_\gamma$ , ebenso der Energiestufe  $E_A$  eine Schwingungszahl  $\nu_A$ . Nach Fig. 49 ist

$$E_A > E_\gamma > E_\beta > E_\alpha$$

und daher auch  $\nu_A > \nu_\gamma > \nu_\beta > \nu_\alpha$ .

Die Anregungsgrenze, in dieser Weise durch eine Schwingungszahl gemessen, ist also die Seriengrenze, der die  $K$ -Linien zustreben und an der sie sich häufen (vgl. die punktierte Linie in Fig. 60 oben). Wir ziehen aus dieser Anschauung einige Folgerungen. Wir lassen die Spannung einer Kathodenstrahlröhre dauernd zunehmen bis zur Größe von  $E_\alpha = h\nu_\alpha$  und fragen, wann die für das Antikathodenmaterial der Röhre charakteristische Linie  $K_\alpha$  erstmalig emittiert wird. Im Widerspruch mit Gl. (1) wird sie bei der Spannung  $E_\alpha$  noch nicht emittiert. Wir lassen die Spannung weiter bis  $E_\beta$  wachsen; auch jetzt wird weder  $K_\beta$  noch  $K_\alpha$  emittiert. Vielmehr müssen wir die Spannung bis zur Anregungsgrenze  $E_A$  oder darüber hinaus treiben. Alsdann wird gleichzeitig  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $K_\gamma$  erscheinen. In der Tat wurde dies durch sorgfältige Versuche von Webster (l. c.) experimentell bestätigt. Den Unterschied zwischen  $\nu_A$  und  $\nu_\alpha$  bezeichnen wir mit  $E$ . Wagner als den Stokesschen Sprung für die Linie  $K_\alpha$  und knüpfen damit an die Barklasche Bezeichnung der Eigenstrahlung als Fluoreszenzstrahlung an. Der Stokessche Sprung für  $K_\beta$  ist kleiner als der für  $K_\alpha$ , für  $K_\gamma$  ist er bereits fast verschwindend klein. Die Stokessche Regel der sichtbaren Fluoreszenz findet sich also im Röntgengebiet ausnahmslos bestätigt (im sichtbaren Gebiet, wo alles weniger einfach und grundsätzlich liegt wie im Röntgengebiet, kommen gelegentlich auch scheinbare Ausnahmen von der Stokesschen Regel vor).

Noch interessanter liegen die Verhältnisse bei der Anregung der  $L$ -Serie. Wir zeichnen in Fig. 49 die Anregungsgrenze für die Linien  $\alpha$ ,  $\gamma \dots$  der  $L$ -Serie ein. Definieren wir zu der betreffenden Energiestufe  $E_A$  wiederum eine Schwingungszahl  $\nu_A$  hinzu, so wird diese die Seriengrenze für die Linien  $\alpha\gamma\zeta$  der  $L$ -Serie sein (welchen Linien wir als weichste noch die Linie  $\epsilon$  hinzufügen können, vgl. den vorigen Paragraphen, Tab. 18), also

$$\nu_A > \nu_\zeta > \nu_\gamma > \nu_\alpha > \nu_\epsilon.$$

Neben dem Energieniveau des  $L$ -Ringes gibt es aber, wie wir sahen, noch ein tiefer gelegenes Energieniveau, das des  $L'$ -Ringes und neben den Linien  $\alpha\gamma\varepsilon\xi$ , die ihnen als zweite Linien des  $L$ -Dubletts zugeordneten härteren Linien  $\beta\delta\eta\vartheta$ . Um diese Linien anzuregen, ist es nötig, ein Elektron aus dem Niveau des  $L'$ -Ringes an die Atomoberfläche zu heben. Die hierzu nötige Energie ist  $E_B > E_A$ ; definieren wir eine zugehörige Schwingungszahl  $\nu_B$  durch die Gleichung  $E_B = h\nu_B$ , so wird  $\nu_B$  die Seriegrenze für die zweiten Dublettlinien und es gilt

$$\nu_B > \nu_S > \nu_\delta > \nu_\beta > \nu_\nu.$$

Wir haben also ein Dublett von Anregungsgrenzen für die  $L$ -Serie. Daß, wie nach dem Vorstehenden bereits zu erwarten ist, der Abstand dieser Anregungsgrenzen

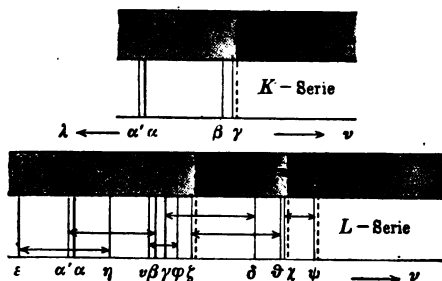
$\nu_B - \nu_A$  für jedes Element gleich dem im vorigen Paragraphen studierten  $L$ -Dublett  $\Delta\nu_L$  ist, wird alsbald durch

Beibringung direkter Messungen belegt werden.

Wiederum folgern wir: Um die Linie  $L_\alpha$  anzuregen, genügt nicht

die zu  $\nu_\alpha$  äquivalente Kathodenstrahlenergie  $E_\alpha$ ; es ist vielmehr nötig bis zu  $E_A$  hinaufzugehen, wobei dann alle Linien  $\alpha, \gamma, \varepsilon, \xi$  der  $L$ -Serie gleichzeitig erscheinen, aber zunächst noch nicht die Linien  $\beta, \delta, \eta, \vartheta$ . Um diese anzuregen, muß die Kathodenstrahlenergie weiter wachsen bis  $E_B$ . Bei Energien zwischen  $E_A$  und  $E_B$  wird von jedem  $L$ -Dublett nur die weichere Linie erzeugt. Eine ältere Beobachtung von Moseley und Darwin<sup>1)</sup> über einen Wechsel im Intensitätsverhältnis von  $L_\beta$  und  $L_\gamma$ , bestätigt auch diese seltsame Folgerung der theoretischen Vorstellung. Ebenso wie in der  $K$ -Serie die Anregungsgrenze  $\nu_A$  merklich mit der härtesten  $K$ -Linie  $\nu_\nu$  zusammenfällt, ebenso stimmen in der  $L$ -Serie die Grenzen  $\nu_A$  und  $\nu_B$  merklich überein mit den Linien  $\nu_\varepsilon$  und  $\nu_S$  des härtesten Dubletts, wie durch den unteren Teil von Fig. 60 veranschaulicht wird.

Fig. 60.



<sup>1)</sup> Phil. Mag. 26, 210 (1913).

Diese Figur zeigt aber noch etwas Weiteres: Außer den Linien der *L*-Serie kennen wir die Linien  $\nu\phi\chi\psi$  der *A*-Serie. Von ihnen ist das härteste Paar  $\chi\psi$  härter als die Anregungsgrenze *B* der *L*-Serie,  $\chi$  allerdings nur sehr wenig härter, da die Linien  $\chi$  und  $\vartheta$  sehr nahe zusammenfallen. Würde nun die *A*-Serie gleichzeitig mit der *L*-Serie angeregt, so hätten wir einen Widerspruch gegen die Stokessche Regel. Halten wir denselben für ausgeschlossen, so müssen wir zwei weitere Anregungsgrenzen für die *A*-Serie annehmen, die abermals mit den härtesten Linien dieser Serie zusammenfallen werden. Wir vermuten also eine Anregungsgrenze *A* etwa am Orte der Linie  $\chi$ , und eine Anregungsgrenze *B* wenig härter als  $\psi$ . Die erstere fällt hiernach merklich zusammen mit der Anregungsgrenze *B* der *L*-Serie und ist in Fig. 60 von dieser nicht unterschieden. Wir deuten durch dieses Verfahren absichtlich an, daß die Anregungsgrenzen experimentell lange nicht mit derselben Schärfe festgestellt werden können, wie die Emissionslinien, so daß in der Erfahrung die Anregungsgrenze *A* der *A*-Serie, auch wenn sie wirklich eine gesonderte Existenz hat, schwerlich je von der Grenze *B* der *L*-Serie wird getrennt werden können. Wenn wir also die Spannung bis zur Anregungsgrenze *B* steigern und dadurch die zweiten Linien  $\eta\beta\delta\vartheta$  der *L*-Serie hervorrufen, so werden praktisch zugleich die ersten Linien  $\nu\chi$  der *A*-Serie in Erscheinung treten. Anders bei der Anregungsgrenze *B*. Diese ist deutlich getrennt von *B* und *A*. In der Tat liegen bereits Beobachtungen von de Broglie vor (s. u.), welche auf die Existenz dieser Grenze schließen lassen. Die Spannung muß bis über diese Grenze hinaus erhöht werden, damit auch die zweiten Linien  $\phi$  und  $\psi$  der *A*-Serie angeregt werden können. Durch den Nachweis dieser härtesten Anregungsgrenze ist alsdann die Stokessche Regel im Gesamtgebiete der *L*- und *A*-Strahlung gerettet. Über die entsprechenden Erscheinungen bei der *M*-Serie liegen bisher keine direkten Erfahrungen vor<sup>1)</sup>.

Was geschieht nun an den Anregungsgrenzen mit der auffallenden Energie der Kathodenstrahlen? Sie wird verbraucht zur Austreibung des *K*- oder *L*-Elektrons an die Atomperipherie und wird daher absorbiert. Was geschieht andererseits, wenn

<sup>1)</sup> Vgl. indessen die Dissertation von Stenström, Lund 1919, der drei Absorptionsgrenzen für U und Th gemessen hat.

wir statt der Kathodenstrahlen auf das gleiche Material primäre Röntgenstrahlen auffallen lassen? Auch diese sind, wie wir wissen, bei genügender Härte zur Erregung der Eigenstrahlung des Materials befähigt, nach dem allgemeinen Äquivalenzgesetze  $E = h\nu$ . Dann aber müssen sie zur Austreibung des  $K$ - oder  $L$ -Elektrons dieselbe Energie  $E$  zur Verfügung stellen wie bei der Kathodenstrahlanregung. Um diesen Betrag wird die Energie der primären Röntgenstrahlen geschwächt beim Durchgang durch ein Material, in dem sekundäre Eigenstrahlung angeregt wird.

Das heißt: Die Anregungsgrenzen markieren sich im kontinuierlichen Röntgenspektrum als Absorptionsgrenzen.

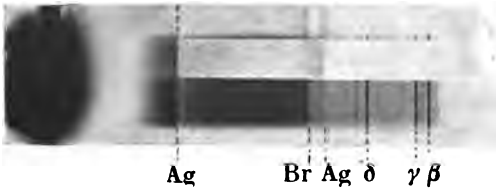
Dies wird in Fig. 60 angedeutet durch die kontinuierlich getönten Bänder, welche den betreffenden Linienpektren beigegeben sind. Betrachten wir z. B. die Anregungsgrenze  $\nu_A$  der  $K$ -Serie. Die primäre Röntgenstrahlung sei die einer technischen Röhre von etwa 40 Kilovolt Spannung, habe also ein kontinuierliches Spektrum, welches sich (vgl. Fig. 59) bis zu Wellenlängen von  $3 \cdot 10^{-9}$  cm hin erstreckt. Das bestrahlte Material sei eine Silberfolie. Für Ag liegt (vgl. Tab. 22) die Anregungsgrenze bei der Wellenlänge  $\lambda_A = 4,9 \cdot 10^{-9}$  cm. Die weicheren Teile des auffallenden kontinuierlichen Spektrums  $\lambda > \lambda_A$  werden nur wenig geschwächt und erleiden nur eine allgemeine Absorption, welche überdies mit zunehmender Härte abnimmt. Bei  $\lambda = \lambda_A$  aber setzt plötzlich eine starke selektive Absorption ein. Diese hält auch für  $\lambda < \lambda_A$  bis zur Grenze des kontinuierlichen Spektrums an, mit etwas abnehmendem Betrage entsprechend der gleichmäßigen Abnahme der Absorptionsfähigkeit mit zunehmender Strahlenhärte.

Ähnlich bei der  $L$ -Serie. Das durchstrahlte Material sei jetzt z. B. eine Goldfolie. Die beiden  $L$ -Absorptions- oder Anregungsgrenzen  $A$  und  $B$  liegen für Au (vgl. Tabelle 23) bei  $\lambda_A = 1,0 \cdot 10^{-8}$  und  $\lambda_B = 0,9 \cdot 10^{-8}$ . Die strahlengibende technische Röhre sei weicher als vorher, damit sie in dem jetzt in Rede stehenden Wellenlängengebiet hinreichende Intensität liefert. Für  $\lambda > \lambda_A$  ist die Absorption gleichmäßig schwach, bei  $\lambda = \lambda_A$  setzt eine starke Absorptionsbande ein, bei  $\lambda = \lambda_B$  eine zweite etwas weniger starke (entsprechend der geringeren Intensität der zweiten  $L$ -Dublettlinien im Verhältnis zu der ersten). Die Grenzen oder Kanten dieser beiden Absorptionsbänder, kürzer als Absorptionsgrenzen oder Absorptionskanten zu bezeichnen,

sind bei einer Reihe von Elementen genau gemessen. Aber auch die dritte Anregungsgrenze ist als Absorptionsgrenze von de Broglie bei einigen der schwersten Elemente wenigstens beobachtet. Die in Fig. 60 niedergelegten Anschauungen werden also durch die Erfahrung vollauf bestätigt. Zu Fig. 60 wäre noch zu bemerken, daß im oberen Teile der Figur nach links hin die *L*-Absorptionsgrenzen, im unteren Teile nach rechts hin die *K*-Absorptionsgrenze, aber in beträchtlichem Abstände hinzugedacht werden können. In den besprochenen Beispielen (Ag und Au) sind diese so weich bzw. so hart, daß sie bisher nicht beobachtet wurden.

Neben der schematischen Fig. 60 betrachten wir in Fig. 61 ein von E. Wagner und J. Brentano aufgenommenes Spektrum einer Wolframantikathode, im unteren Teile ohne Zwischenschaltung

Fig. 61.



einer absorbierenden Schicht, im oberen Teile nach Durchgang durch ein 1,4 mm dickes Aluminiumblech. Der dicke Fleck links ist der überstrahlte Durchstoßungspunkt der Primärstrahlung mit der photographischen Platte; durch den Drehkristall sind die Wellenlängen nach rechts hin wachsend auseinander gelegt, also in umgekehrter Anordnung wie in der schematischen Fig. 60. Am rechten Ende des unteren Teiles der Figur sehen wir die verhältnismäßig weichen *L*-Linien der Wolframantikathode in hervorragend klarer Ausbildung auf schwach getöntem Untergrunde, welcher das kontinuierliche Spektrum der Antikathode darstellt. Die Linien  $\alpha$  und  $\alpha'$  sind nicht mehr auf die Platte gekommen. Die photographierten Linien sind der Reihe nach von rechts nach links  $\nu$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\vartheta$ ,  $\chi$ ,  $\psi$ ; die drei stärksten Linien  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  sind als solche am Rande der Figur kenntlich gemacht. Im oberen Teile der Figur sind die weichen *L*-Linien und zum größten Teile auch der kontinuierliche Untergrund durch die Absorption im Aluminiumblech ausgelöscht (allgemeine, nicht selektive Absorption; die selektive *K*-Absorption des Al liegt bei viel weicheren Wellenlängen  $\lambda = 8 \cdot 10^{-8}$  und wäre nur im Vakuum-

spektrographen erhältlich, erst recht die  $L$ -Absorptionskanten). Indem wir aber im unteren Teile der Figur das kontinuierliche Spektrum nach links verfolgen, stoßen wir auf einige auffallende, scharf abgesetzte Absorptionskanten, die sich hier (Skala der Wellenlängen!) nach links hin mit abnehmender Schwärzung ausbreiten. Was bedeuten diese Absorptionskanten im unteren Teile der Figur, wo doch kein absorbierendes Zwischenmittel eingeschaltet ist? Sie rühren, wie durch eindeutige Kontrollversuche festgestellt wurde, von der photographischen Bromsilberschicht her. Die starke Bande links ist die  $K$ -Absorptionsbande von Ag, die schwache Bande am meisten rechts ist ihre Wiederholung in zweiter Ordnung, die ausgedehnte Bande dazwischen ist die  $K$ -Absorptionsbande von Br. Entsprechend der Stellung im natürlichen System (Br,  $Z = 35$ , Ag,  $Z = 47$ ) ist die Br-Bande weicher als die Ag-Bande. Erstere wird vom Al-Blech vollständig ausgelöscht, letztere nicht, und zwar in der zweiten Ordnung ebensowenig wie in der ersten. In der Tat hat ja die in zweiter Ordnung reflektierte Ag-Bande dieselbe Wellenlänge wie die in erster Ordnung reflektierte. Daraus erklärt sich die beim ersten Anblick paradoxe Erscheinung, daß die Br-Bande vom absorbierenden Al stärker geschwächt wird, als die nach ihrer Lage in der Figur scheinbar weichere (in Wirklichkeit aber viel härtere) Ag-Bande zweiter Ordnung. Um die Beschreibung dieser lehrreichen Figur abzuschließen, ist nur noch darauf hinzuweisen, daß die photographische Schwärzung von der Menge der aufgenommenen Energie abhängt. Deshalb schwärzt sich die Platte an solchen Stellen vorzugsweise, wo sie von den durch Ag oder Br selektiv verschluckten Wellenlängen getroffen wird. Die AgBr-Schicht wirkt gleichzeitig als Absorbens und als Indikator der Energie und zeigt erhöhte Absorption durch erhöhte Schwärzung an. Eine bolometrische oder Ionisierungsmessung der durch eine AgBr-Schicht hindurchgegangenen Strahlung würde dagegen an Stellen erhöhter Absorption verminderte Energie anzeigen.

Wir geben nunmehr das Zahlenmaterial über Absorptionsgrenzen, wie es in den Messungen von Siegbahn-Jönsson, Blake-Duane, Wagner und de Broglie vorliegt. Neben die  $\lambda$ -Werte sind die  $\nu/N$ -Werte und bei der  $L$ -Serie auch die  $\lambda\nu/N$ -Dubletts gestellt. Tabelle 22 enthält die  $K$ -Kanten, Tabelle 23 die  $L$ -Kanten.

Der Vergleich von Tab. 22 und 13 bestätigt, daß die  $K$ -Grenzen hart an der Linie  $K_\gamma$  liegen, und zwar in der Regel ein wenig

nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Dieselbe Bemerkung ergibt sich aus dem Vergleich der Tab. 23 und 15 bezüglich der  $L$ -Kanten und der Linien  $L_5$  und  $L_3$ . Weiter aber zeigt der Vergleich mit Tab. 17, daß die Absorptionsdubletts der  $L$ -Serie innerhalb der Fehlergrenze genau mit den Emissionsdubletts übereinstimmen. Die Bedeutung dieser Tatsache im Atommodell ist insbesondere an Hand der Fig. 56 klar: Das Absorptionsdublett wird als Unterschied der Hubhöhen durch die Energiestufe zwischen  $L$ - und  $L'$ -Ring gegeben, ebenso wie das Emissionsdublett als Unterschied der Fallhöhen.

Tabelle 22.  
Absorptionsgrenzen der  $K$ -Reihe.

Element	$\lambda_A$ in 10 <sup>-8</sup> cm	$\nu/N$	Be- obachter	Element	$\lambda_A$ in 10 <sup>-8</sup> cm	$\nu/N$	Be- obachter
26 Fe . . .	1,740	523,7	W.	56 Ba . . .	0,3306	2756	S.-J.
28 Ni . . .	1,435	613,6	"	57 La . . .	0,3186	2860	"
29 Cu . . .	1,375	662,7	"	58 Ce . . .	0,3064	2974	"
35 Br . . .	0,917	993,8	"	59 Pr . . .	0,2946	3093	"
37 Rb . . .	0,809	1126	B.	60 Nd . . .	0,2835	3214	"
38 Sr . . .	0,764	1193	"	62 Sa . . .	0,2636	3457	"
40 Zr . . .	0,681	1338	"	63 Eu . . .	0,2543	3584	"
41 Nb . . .	0,645	1413	"	64 Gd . . .	0,2456	3710	"
42 Mo . . .	0,611	1491	"	66 Ds . . .	0,2294	3972	"
46 Pd . . .	0,513	1766	W.	67 Ho . . .	0,2214	4116	"
47 Ag . . .	0,4850	1879	B.-D.	78 Pt . . .	0,1578	5775	"
48 Cd . . .	0,4629	1969	S.-J.	79 Au . . .	0,1524	5980	"
49 In . . .	0,4434	2055	B.-D.	80 Hg . . .	0,1479	6161	"
50 Sn . . .	0,4231	2154	S.-J.	81 Tl . . .	0,1427	6386	"
51 Sb . . .	0,4065	2242	B.-D.	82 Pb . . .	0,1385	6580	"
52 Te . . .	0,3877	2350	S.-J.	83 Bi . . .	0,1346	6770	"
53 J . . .	0,3715	2453	"	90 Th . . .	0,1127	8086	"
55 Cs . . .	0,3436	2652	"	92 U . . .	0,1048	8695	"

W. = Wagner, B. = de Broglie, B.-D. = Blake und Duane,  
S.-J. = Siegbahn und Jönsson.

Bisher wurde nur die Lage der Absorptionsgrenze betrachtet. Bezüglich der Größe der Absorption war lediglich von ihrer allgemeinen Abnahme mit abnehmender Wellenlänge und ihrer plötzlichen Zunahme beim Überschreiten der Absorptionskante die Rede. Zahlenmäßig wird die Größe der Absorption gemessen durch den Absorptionskoeffizienten  $\mu$ . Derselbe ist definiert

durch die Aussage, daß für homogene Strahlung die verhältnismäßige Intensitätsabnahme in der Schichtdicke  $d$  beträgt  $e^{-\mu d}$ . Von dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$  gehen wir durch Abziehen des Streukoeffizienten  $s$  (vgl. 1. Kap., S. 36) zu dem wahren Absorptionskoeffizienten  $\bar{\mu}$ , von diesem durch Division mit der

Tabelle 23.  
Absorptionsgrenzen der  $L$ -Reihe.

Elemente	$\lambda_A 10^8$ cm-Werte nach		$\lambda_B 10^8$ cm-Werte nach		$\nu_A/N$ -Werte nach		$\nu_B/N$ -Werte nach		$\frac{d\nu}{N}$ -Werte nach	
	Wagner	de Broglie	Wagner	de Broglie	Wagner	de Broglie	Wagner	de Broglie	Wagner	de Broglie
78 Pt . .	1,072	1,067	0,934	—	850,1	854,0	975,7	—	125,6	—
79 Au . .	1,036	1,037	0,914	0,898	879,6	878,8	997,0	1015	117,4	136
82 Pb . .	—	0,945	—	0,811	—	964,3	—	1124	—	160
90 Th . .	—	0,756	—	—	—	1205	—	—	—	—
92 U . .	—	0,718	—	0,588	—	1269	—	1550	—	281

Anzahl der Atome im Kubikzentimeter zum wahren Absorptionskoeffizienten pro Atom über, den wir  $\bar{\mu}_{At}$  nennen. Nach Rechnungen von R. Glocker<sup>1)</sup> wird dieser in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  der absorbierten Strahlung und von der Ordnungszahl des absorbierenden Elementes dargestellt durch die Formeln ( $\lambda$  in Zentimetern gemessen):

$$(2) \quad \bar{\mu}_{At} = \begin{cases} 22,8 \cdot 10^{-6} Z^{4,28} \cdot \lambda^{2,8} & \text{für } \lambda > \lambda_A \\ 1120 \cdot 10^{-6} Z^{3,72} \cdot \lambda^{2,8} & \text{für } \lambda < \lambda_A \end{cases}$$

Man gelangt zu dieser Darstellung, wenn man die Logarithmen der Meßwerte des Absorptionskoeffizienten als Ordinaten, die Logarithmen der Wellenlängen bzw. der Ordnungszahlen als Abszissen aufträgt. Die so erhaltenen Punkte liegen abschnittsweise auf geraden Linien, aus deren Lage die Faktoren 22,8 und 1120, aus deren Neigungen die Exponenten 2,8, 4,28 und 3,72 bestimmt werden. Die erfahrungsmäßige Unsicherheit des Exponenten 2,8

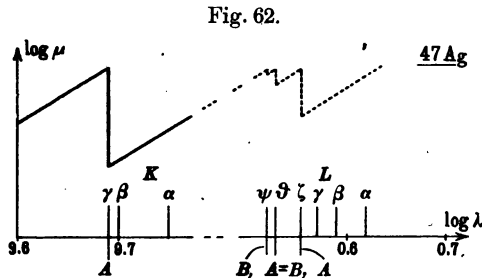
<sup>1)</sup> Physik. Ztschr. 19, 66 (1918); die oben gegebene Formel für den Atomabsorptionskoeffizienten ist von Herrn Glocker für die Zwecke dieser Darstellung freundlichst ermittelt worden.



von  $\lambda$  liegt zwischen 2,5 und 3,0. Die wenig Vertrauen erweckende gebrochene Form der Exponenten zeigt, daß es sich um eine rein empirische Darstellung handelt und daß die eigentliche Theorie des Absorptionsvorganges vorläufig noch aussteht.

Für die Abhängigkeit des  $\log \mu$  von  $\log \lambda$  erhält man so das charakteristische Bild der Fig. 62. Es handle sich zum Beispiel um Ag, zunächst in der Umgebung der  $K$ -Absorptionskante  $\lambda_A = 4,9 \cdot 10^{-9}$ . Ausgehend von Strahlen geringer Härte ( $\lambda > \lambda_A$ , rechtes Ende des ausgezogenen Linienzuges) nimmt  $\log \mu$  mit abnehmendem  $\log \lambda$  gleichmäßig ab bis  $\lambda = \lambda_A$ .

Hier setzt, wegen Erregung der Eigenstrahlung von Ag, erhöhte Absorption ein; der Absorptionskoeffizient springt plötzlich in die Höhe (die Plötzlichkeit des Sprunges dürfte in der



Figur kaum übertrieben sein), und zwar etwa auf den siebenfachen Betrag seines Wertes vor dem Sprunge; dem entspricht in der logarithmischen Darstellung ein Sprung um  $\log 7 = 0,84$ . Hinter dem Sprunge beginnt wieder der gleichmäßige Abfall der Absorption bei steigender Härte der absorbierten Strahlung; die logarithmische Stärke des Abfalls ist dieselbe wie vor dem Sprunge, sie wird nach wie vor bestimmt durch den Exponenten 2,8 von  $\lambda$  in Gl. (2). Gehen wir andererseits weiter nach rechts in das punktierte Gebiet hinein (das durch Messungen bei Ag nicht belegt ist), so stoßen wir auf die  $L$ -Absorptionsgrenzen. Der Verlauf ist hier, nach den Erfahrungen zum Beispiel bei Au zu schließen, ähnlich wie bei der  $K$ -Absorptionsgrenze: plötzliche Sprünge mit parallelem Fortgang der Schaulinie vor und nach dem Sprunge. In der Figur sind drei solche Sprünge als wahrscheinlich eingetragen, entsprechend den drei Absorptionsgrenzen  $A$ ,  $B = A$ ,  $B$ , von abnehmender Stärke.

Während im vorhergehenden  $Z$  festgehalten und  $\lambda$  verändert wurde, wird die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von  $Z$  durch ein logarithmisches Schaubild gewonnen, bei dem  $\lambda$  festgehalten und  $Z$  variiert wird. Auch hier ergibt sich geradliniger Verlauf. Die Steilheit des Abfalls wird nach einer Untersuchung

von Bragg und Peirce<sup>1)</sup> gemessen durch den Exponenten 4 von  $Z$ , nach den Rechnungen von Glocker durch 4,28 bzw. 3,72, je nachdem  $\lambda > \lambda_A$  oder  $\lambda < \lambda_A$  ist. (Man beachte, daß die letzten beiden Zahlen interessanterweise gleich viel von 4 abstehen!) Die Glockersche Bestimmung, welche sich auf ein größeres Tatsachenmaterial gründet als die Bragg-Peircesche, ist zweifellos die zuverlässigere. Daß in der Tat die Exponenten von  $Z$  für  $\lambda > \lambda_A$  und  $\lambda < \lambda_A$  nicht gleich sein können, folgt schon daraus, daß der Absorptionssprung, gemessen durch das Verhältnis der  $\bar{\mu}$  vor und nach dem Sprunge, mit zunehmendem  $Z$  systematisch abnimmt, während er bei Gleichheit der Exponenten im Sinne von Bragg und Peirce von  $Z$  unabhängig sein würde. Es ist dabei keineswegs nötig, daß die absorbierende Substanz in Elementform vorliegt. Die Absorption der Röntgenstrahlen ist ebenso wie die Emission (vgl. S. 165) eine additive Eigenschaft der die Substanz aufbauenden Atome.

Wir wollen schließlich eine kleine Abschweifung machen in das Gebiet der medizinischen Röntgenbilder. Diese sind, wie bekannt, mag man sie mit dem Fluoreszenzschirm oder mit der photographischen Platte aufnehmen, Schattenrisse. Es kommt also nur auf die Durchlässigkeit oder die Absorptionsfähigkeit des durchstrahlten Objektes an. Der menschliche Körper ist wesentlich zusammengesetzt aus den Elementen H, C, N, O, Ca ( $Z = 1, 6, 7, 8, 20$ ). Nun geht die Atomabsorption, wie wir sahen, etwa mit der vierten Potenz der Ordnungszahl, und es setzt sich die Absorption einer Verbindung, eines Gemisches oder einer wässerigen Lösung additiv aus den Absorptionen ihrer Bestandteile zusammen. Um also die Absorption der Knochensubstanz  $\text{CaCO}_3$  zu kennen, haben wir nur die Absorptionen von Ca, C und O zu überlagern, wobei letztere dreimal zu zählen wäre. Dabei überwiegt Ca (20) selbst über O (8) beträchtlich, indem  $\left(\frac{20}{8}\right)^4 = 2,5^4 \cong 40$  ist. Deshalb markieren sich auf dem Fluoreszenzschirm zunächst nur die Knochen, der Fluoreszenzschirm zählt sozusagen nur die Ca-Atome. Sitzt aber in dem Knochen eine Bleikugel (Pb,  $Z = 82$ ), so übertrifft ihre Absorption auch diejenige des Knochens außerordentlich. Daher rührt auch die vorzügliche Kontrastwirkung von Wismutbrei, der in Magen oder Darm eingeführt wird — Wismut hat die Ordnungszahl 83.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 28, 608 (1914).

Die Konzentration der Wismutatome im Wismutbrei braucht gar nicht einmal hoch zu sein; wegen der zehnmal höheren Ordnungszahl von Bi gegenüber O wirkt ein Bi-Atom etwa so stark wie 10000 O-Atome und 1 g Bi etwa so wie 1 kg Wasser. Ebendaher erklärt sich die überraschend starke Absorptionswirkung von Jodpräparaten, die zum Beispiel als Jodoform mit den Verbänden photographiert werden; Jod hat nämlich die Ordnungszahl 53.

Aber auch die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge und ihr Sprung in der Absorptionskante kommt für die medizinische Röntgenpraxis in Betracht. Hierauf beruht nämlich einer der gebräuchlichsten Härtemesser, der Wehneltsche und die an ihn angeschlossene Wehneltskala (oder die auf dem gleichen Prinzip beruhende Benoistsche Härteskala). Ihre Einrichtung ist bekannt: Ein Aluminiumkeil ist neben einer Silberplatte von gleichförmiger Dicke angeordnet. Man liest diejenige Stelle des Aluminiumkeiles ab, an der dieser ebenso stark absorbiert wie die Silberplatte, so daß sich auf dem Fluoreszenzschirm gleiche Helligkeit ergibt. Während Al alle Strahlen regulär absorbiert — die *K*-Kante von Al liegt ja bei so weichen Wellenlängen, daß sie praktisch nicht in Frage kommt —, absorbiert Ag die härteren Strahlen mit  $\lambda < 4,9 \cdot 10^{-9}$  selektiv und nur die weicheren regulär. Beim Übergang von weicheren zu härteren Strahlen verschiebt sich daher die Stelle gleicher Helligkeit auf der Skala nach der dickeren Seite des Al-Keiles, weil dann für einen größeren Teil des Strahlengemisches die stärkere Ag-Absorption einsetzt und die gleiche Silberdicke einer größeren Dicke des Aluminiumkeiles äquivalent wird.

Dies genüge, um zu zeigen, daß auch in der medizinischen Röntgentechnik die feineren Ergebnisse der physikalischen Forschung, insbesondere diejenigen über die Absorptionsgesetze, zur Geltung kommen.

#### 4. Kapitel.

## Die optischen Serienspektren.

---

### § 1.

#### **Vorbereitendes über die Quantentheorie, Oscillator und Rotator.**

Die Quantentheorie ist ein Kind des zwanzigsten Jahrhunderts. Ihr Geburtstag ist der 14. Dezember 1900, als M. Planck in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft eine Ableitung des von ihm kurz zuvor gefundenen Gesetzes der „schwarzen Strahlung“ auf Grund einer neuartigen physikalischen Idee gab. Unter schwarzer Strahlung versteht man bekanntlich denjenigen Gleichgewichtszustand der Wärmestrahlung, der sich in einem von beliebigen, aber durchweg gleichtemperierten Körpern umschlossenen Raume ausbildet. Der Name schwarze Strahlung rührt daher, daß Strahlung derselben Intensität und spektralen Zusammensetzung auch von einem schwarzen, das heißt nicht reflektierenden Körper der gleichen Temperatur ausgesandt wird.

Das Strahlungsproblem wurzelt hiernach einerseits in der Thermodynamik, den Gesetzen des Wärmegleichgewichtes, andererseits in der Elektrodynamik, den Gesetzen, nach denen Licht- und Wärmeschwingungen erregt, fortgepflanzt und absorbiert werden. In jahrelanger folgerichtiger Arbeit war Planck bemüht gewesen, die Elektrodynamik mit den thermodynamischen Prinzipien zu durchdringen. Um dabei im Einklang mit der Erfahrung zu bleiben, war er schließlich zu einem kühnen Eingriff in die bisherige Denkweise der Wellentheorie gezwungen, zu seiner Hypothese der Energiequanten: Er forderte, daß Strahlungsenergie jeder Schwingungszahl  $\nu$  nur nach ganzen Vielfachen eines elementaren Energiequantums  $\epsilon = h\nu$  emittiert und absorbiert werden könne.  $h$  ist das

Plancksche Wirkungsquantum. Aus den Strahlungsmessungen konnte Planck seine Größe alsbald bestimmen zu

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ ergsec}$$

(Dimension: Energie  $\times$  Zeit, vgl. auch S. 97, dieselbe Dimension, welche die im Prinzip der kleinsten Wirkung vorkommende mechanische „Wirkung“ besitzt).

Diese Forderung bedeutet in der Tat einen Eingriff in die Denkgewöhnung der Wellenlehre. Wenn sich, wie wir nicht zweifeln können, die Wellenenergie kontinuierlich im Raume ausbreitet und verdünnt, wie kann sie sich dann an einzelnen Stellen, wo sie absorbiert werden soll, in Quanten von endlicher Größe zusammenballen? Wie kann sie ferner in endlichen Quanten emittiert werden, wenn nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik (vgl. z. B. die Gl. (2) von S. 28) jede Bewegungsänderung des emittierenden Schwingungszentrums von einer momentanen Ausstrahlung begleitet ist?

Die Hypothese der Energiequanten bedeutet aber auch einen Eingriff in die klassische Statistik, das heißt in die Methode, nach der wir zum Beispiel in der kinetischen Gastheorie den Durchschnitt aus sehr vielen, im einzelnen unbekanntem Einzelvorgängen ziehen. Wie jedes Wärmeproblem ist auch das Problem des Strahlungsgleichgewichtes letzten Endes eine statistische Frage. Die beobachtbare Strahlung setzt sich aus ungeheuer vielen Einzelstrahlen und Einzelvorgängen in den emittierenden Körpern zusammen. Die Planckschen Untersuchungen zeigen nun, daß die klassische Statistik niemals zu dem in der Erfahrung glänzend bewährten Planckschen Strahlungsgesetz führen könne, daß sie vielmehr ein Spektrum der Wärmestrahlung liefern würde, das mit den Erfahrungstatsachen in unvereinbarem Widerspruch steht.

Wenn wir in das Wesen der Quantentheorie tiefer eindringen wollen, dürfen wir uns nicht auf den besonderen Fall der Schwingungsenergie beschränken. Statt eines Schwingungszentrums (Oscillator) betrachten wir also ein beliebiges mechanisches System oder, zunächst etwas spezieller, einen beliebig bewegten Massenpunkt, wobei es nicht viel ausmacht, ob wir denselben als geladen annehmen (Elektron) oder als ungeladen.

Wir beginnen zweckmäßig mit derjenigen Fassung, die Newton in seinen „Prinzipien“ den mechanischen Gesetzen gegeben hat, insbesondere mit seiner Definitio II und Lex II (die Definitio I

umschreibt den Begriff der Masse, die Lex I ist das Trägheitsgesetz):

Definitio II: Quantitas motus est mensura ejusdem, orta ex velocitate et quantitate materiae conjunctim.

„Die Bewegungsgröße ist das Produkt aus Masse und Geschwindigkeit.“

Lex II: Mutationem motus proportionalem esse vi motrici impressae et fieri secundum lineam rectam, qua vis illa imprimitur.

„Die Änderung der Bewegungsgröße ist nach Größe und Richtung proportional der wirkenden Kraft.“

Statt Bewegungsgröße sagen wir, um die gerichtete Natur derselben hervorzukehren, lieber „Antrieb“ oder noch lieber „Impuls“. Wir bezeichnen den Impuls mit  $p$  und haben nach der Definitio II:

$$(1) \quad p = mv.$$

Die Lage des Punktes bestimmen wir wie üblich durch rechtwinklige Koordinaten  $x, y, z$ . Dabei wollen wir aber im Interesse der Verallgemeinerungsfähigkeit die Koordinaten statt durch verschiedene Buchstaben lieber durch Indices unterscheiden und zum Beispiel setzen:  $q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z$ . Die Geschwindigkeit ist dann nach Richtung und Größe bestimmt durch

$$\dot{q}_k \left( \dot{q}_1 = \dot{x} = \frac{dx}{dt}, \dot{q}_2 = \dot{y} \text{ usw.} \right),$$

und es gilt, wenn  $p_1, p_2, p_3$  die entsprechenden Komponenten des Impulses sind, nach (1)

$$(2) \quad p_k = m \dot{q}_k.$$

Wichtig ist für uns, daß sich so neben das geometrische Tripel der Lagenkoordinaten  $q$  das dynamische Tripel der Impulskoordinaten  $p$  stellt. Wichtig ist für uns ferner die Fassung des Bewegungsgesetzes, der Lex II bei Newton, wichtig insbesondere mit Rücksicht auf die Grundlegung der Relativitätstheorie (vgl. 5. Kap.). Mit Unrecht spricht man vom „Newton'schen Beschleunigungsgesetz“. Nicht die kinematische Größe der Beschleunigung<sup>1)</sup>, sondern die dynamische der Impuls-

<sup>1)</sup> Natürlich ist bei konstanter Masse  $\dot{p} = m\ddot{q} = \text{„Masse} \times \text{Beschleunigung“}$ ; aber im allgemeinen ist die Masse nicht konstant, in der Relativitätstheorie schon nicht beim einzelnen Massenpunkt, in der gewöhnlichen Mechanik zum Beispiel nicht beim starren Körper, wo das bei der Bewegung veränderliche Trägheitsmoment an die Stelle der Masse tritt. Dann bleibt die Newton'sche Aussage von der Impulsänderung bestehen, nicht aber die statt ihrer mit Unrecht heutzutage eingebürgerte Aussage über Masse mal Beschleunigung.

änderung wird durch dieses Gesetz geregelt. In diesem Sinne schreiben wir die Lex II für jede Koordinatenrichtung ( $k = 1, 2, 3$ ) einzeln

$$(3) \quad \dot{p}_k = \mathfrak{R}_k = -\frac{\partial E_{pot}}{\partial q_k}.$$

Dabei wurde angenommen, daß die Kraft  $\mathfrak{R}$  aus einer potentiellen Energie  $E_{pot}$  (Funktion der  $q_k$ ) ableitbar sei. Die kinetische Energie ist

$$E_{kin} = \frac{m}{2} (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2) = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}$$

unter Benutzung von (2). Die Gesamtenergie, als Funktion der  $q_k$  und  $p_k$  gedacht, nennen wir die Hamiltonsche Funktion  $H$ . Es ist

$$H(q, p) = E_{kin} + E_{pot}, \quad \frac{\partial H}{\partial q_k} = \frac{\partial E_{pot}}{\partial q_k}, \quad \frac{\partial H}{\partial p_k} = \frac{\partial E_{kin}}{\partial p_k} = \frac{p_k}{m}.$$

Infolgedessen schreiben sich die Grundgleichungen (2) und (3):

$$(4) \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Diese Hamiltonsche oder kanonische Form der Bewegungsgleichungen ist nicht nur wegen ihrer Symmetrie bemerkenswert, sondern namentlich auch deshalb, weil sie erhalten bleibt bei Einführung beliebiger neuer Koordinaten (vgl. Zusatz 4 am Schlusse des Buches), und weil sie nicht nur für den einzelnen Massenpunkt gilt, sondern für ein beliebiges mechanisches System. Die Bedeutung des Impulses  $p$  ist dabei, für beliebige Koordinaten und Systeme<sup>1)</sup>, definiert durch

$$(5) \quad p_k = \frac{\partial E_{kin}}{\partial \dot{q}_k},$$

wo die kinetische Energie als Funktion der  $q_k$  und  $\dot{q}_k$  ausgedrückt zu denken ist. Für den einzelnen Massenpunkt und rechtwinklige Koordinaten ist ersichtlich (5) identisch mit (2).

Die jeweiligen Werte der Koordinaten  $q$  und  $p$  bestimmen den jeweiligen Zustand oder (nach der Terminologie von W. Gibbs) die „Phase“ des Systems. Um den Bewegungszustand nach Lage ( $q$ ) und Geschwindigkeit bzw. Impuls ( $p$ ) anschaulich zusammenzufassen, denken wir uns beim einzelnen Massenpunkt (drei

<sup>1)</sup> Wie die Definition zu verallgemeinern ist, wenn die wirkenden Kräfte kein Potential haben, soll hier nicht erörtert werden.

Freiheitsgrade) seine drei Koordinaten  $q$  und seine drei Koordinaten  $p$  als rechtwinklige Koordinaten in einem Raum von sechs Dimensionen aufgetragen, so daß jeder Punkt dieses Raumes eine Phase unseres Massenpunktes darstellt. Bei einem System von  $f$  Freiheitsgraden erhält dieser „Phasenraum“  $2f$  Dimensionen.

Glücklicherweise brauchen wir indessen den Leser nicht durch Betrachtungen im mehrdimensionalen Raum abzuschrecken. Wir können uns vielmehr zunächst auf Systeme von einem Freiheitsgrad beschränken, für welche der allgemeine Phasenraum zu einer einfachen Phasenebene wird. Auch später, wenn wir Systeme von mehreren Freiheitsgraden zu betrachten haben, werden wir es so einrichten können, daß wir nur zweidimensionale Ausschnitte aus deren Phasenraum, also wiederum gewisse einfache Phasenebenen betrachten.

In der Phasenebene unseres Systems von einem Freiheitsgrad zeichnen wir  $q$  und  $p$  als rechtwinklige Koordinaten. Wir konstruieren uns in dieser Ebene die „Phasenbahnen“, das heißt die Folge derjenigen Bildpunkte, welche den aufeinander folgenden Bewegungszuständen des Systems entsprechen. Von jedem Punkt als Anfangszustand ausgehend, könnten wir solche Phasenbahnen verzeichnen und mit ihnen die Phasenebene überall dicht überdecken. Es ist aber für die Quantentheorie charakteristisch, daß sie eine diskrete Schar von Phasenbahnen aus der unendlichen Mannigfaltigkeit derselben herausgreift. Um dieselben zu definieren, betrachten wir den Flächeninhalt der Phasenebene, der von zwei aufeinander folgenden Phasenbahnen unserer Schar begrenzt wird. Einen solchen Flächeninhalt nennen wir „Phasenausdehnung“. Unsere Schar sei nun dadurch definiert, daß die Phasenausdehnung zwischen zwei Nachbarkurven unserer Schar ein und dieselbe endliche Größe habe. Diese Größe nennen wir Elementarbereich der Phasenausdehnung und bezeichnen sie mit  $h$  (Wirkungsquantum). Wir erläutern diese reichlich abstrakten Vorstellungen zunächst an zwei wichtigsten Sonderfällen, dem Beispiel des Oscillators und des Rotators.

Als Oscillator bezeichnen wir einen federnd an seine Ruhelage gebundenen Massenpunkt  $m$ , der sich nur in einer Richtung  $x = q$  aus derselben beiderseits entfernen kann und dabei eine rücktreibende Kraft, aber keinen Dämpfungswiderstand erfährt. Der Oscillator ist das einfachste Bild eines Schwingungszentrums, wie es in der Optik als „quasi elastisch gebundenes Elektron“



vorausgesetzt und auch von Planck in der Strahlungstheorie verwendet wird. Wir sprechen genauer von dem harmonischen Oscillator, wenn wir betonen wollen, daß derselbe vermöge seiner elastischen Bindung nur einer bestimmten Eigenschwingung fähig ist. Die Schwingungszahl des Oscillators (Anzahl seiner freien Schwingungen in der Zeiteinheit) sei  $\nu$ . Die Darstellung des Schwingungsvorganges lautet dann:

$$(6) \quad x = q = a \sin 2\pi\nu t.$$

Der Impuls  $p$  wird hier einfach gleich  $m\dot{q}$  [nach Gl. (2) und in Übereinstimmung mit (5)]; also

$$(7) \quad p = 2\pi\nu m a \cos 2\pi\nu t.$$

Durch Elimination von  $t$  aus (6) und (7) erhält man als Phasenbahn eine Ellipse in der  $p, q$ -Ebene von der Gleichung

$$(8) \quad \frac{q^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2} = 1,$$

wo die kleine Hauptachse  $b$  die Bedeutung hat

$$(9) \quad b = 2\pi\nu m a.$$

Der Flächeninhalt der Ellipse wird:

$$ab\pi = 2\pi^2\nu m a^2.$$

Wir behaupten, daß dieselbe Größe auch gleich  $W/\nu$  ist, unter  $W$  die bei der Schwingung konstante Energie verstanden. Berechnen wir  $W$  z. B. im Zeitpunkte  $t = 0$ , so wird hier die potentielle Energie gleich 0 und die kinetische

$$(10) \quad \frac{m}{2} a^2 (2\pi\nu)^2 = W,$$

also in der Tat

$$(11) \quad ab\pi = \frac{W}{\nu}.$$

Indem wir  $W$  verändern, erhalten wir in der Phasenebene ( $q, p$ ) als Bild der Phasenbahnen eine Schar von ähnlichen Ellipsen, da nach Gl. (9) das Verhältnis  $b/a$  den konstanten Wert  $2\pi\nu m$  hat. Um Gebiete gleicher Phasenausdehnung zwischen ihnen abzugrenzen, haben wir die Ellipsen der Schar so aufeinander folgen zu lassen, daß die entstehenden Ellipsenringe von gleicher Fläche werden. Diese Fläche sei unser Elementargebiet  $h$  der Phasenausdehnung.  $h$  ist dann zugleich (s. Fig. 63) die Fläche der ersten Ellipse; die zweite hat den Flächeninhalt  $2h$ , die  $n$ te

den Inhalt  $nh$ . Ist  $W_n$  die Energie des Oscillators, wenn er die  $n$ te Ellipse als Phasenbahn beschreibt, so gilt nach (11)

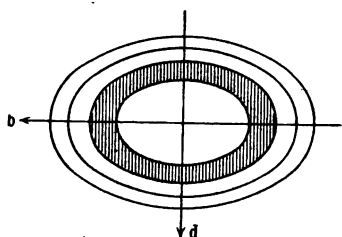
$$(12) \quad W_n = nh\nu.$$

Während in der klassischen Theorie alle Punkte der Phasenebene gleichberechtigt sind und mögliche Zustände des Oscillators darstellen, sind in der Quantentheorie die Zustände ausgezeichnet, deren Bildpunkte auf einer Ellipse unserer Schar liegen. Sie stellen die stationären Zustände des Oscillators dar, solche Zustände, die der Oscillator dauernd und ohne Energieverlust durchlaufen kann, also beim geladenen Massenpunkte ohne Ausstrahlung. Gl. (12) zeigt, daß in ihnen die Energie ein ganzes Vielfaches eines elementaren Energiequantums  $\varepsilon$  ist:

$$(13) \quad \varepsilon = h\nu, \quad W_n = n\varepsilon.$$

Wir kommen so zu der im Eingang dieses Paragraphen angedeuteten Vorstellung der Energiequanten zurück. Wenn der

Fig. 63.



Oscillator in seinem stationären Zustande bei konstanter Energie verharret, durchläuft sein Bildpunkt während einer Schwingung in der Phasenebene eine Ellipse unserer Schar. Von Zeit zu Zeit aber ändert der Oscillator seine Energie; er emittiert Energie, wenn sein Bildpunkt auf eine kleinere Ellipse überspringt; er absorbiert Energie, wenn der Bildpunkt auf eine größere Ellipse versetzt wird. Emission und Absorption geschehen in Vielfachen des Energiequantums  $\varepsilon$ .

Die Annahme diskreter Phasenbahnen und diskreter Energien bringt es mit sich, daß der Oscillator nur Bewegungen von bestimmter Amplitude der Ausschwingung und Geschwindigkeit beschreiben kann. Aus (6), (10) und (13) folgt nämlich als Größe dieser beiderlei Amplituden

$$q_{max} = \frac{1}{2\pi\nu} \sqrt{\frac{2n\varepsilon}{m}}, \quad \dot{q}_{max} = \sqrt{\frac{2n\varepsilon}{m}}.$$

Wir haben hier die extremste Form der Quantentheorie dargestellt, welche nur unstetige Übergänge zwischen den verschiedenen Bewegungen des Oscillators kennt. Um das Paradoxe der Quantenvorstellung zu mildern und die im Eingange dieses Para-

graphen genannten Widersprüche gegen die Wellentheorie abzuschwächen, hat Planck später eine Form der Quantentheorie entwickelt, bei welcher auch Phasenpunkte im Innern der Ellipsenringe als mögliche Zustände des Oscillators angesehen werden, der Oscillator also nicht ausschließlich an die Grenzen der Elementargebiete gebunden ist. Bei Energieabsorption soll sein Bildpunkt sich in stetiger Weise durch das Innere der Elementargebiete verschieben und nur bei Energieemission unstetig von einer Grenzlinie auf eine andere springen. Für unsere Zwecke wird indessen die erste Form der Quantentheorie die geeignetere sein. Wir setzen daher ausdrücklich fest (für den Oscillator und für jedes mechanische System von einem Freiheitsgrad): Der Bildpunkt des Systems in der Phasenebene ist an gewisse quantentheoretisch ausgezeichnete „gequantelte“ Phasenbahnen gebunden. Jede derselben schließt mit der folgenden ein Elementargebiet der Größe  $h$  ein. Die  $n$ te dieser Bahnen hat (wenn geschlossen) den Flächeninhalt  $nh$ . In Formeln:

$$(14) \quad \iint dpdq = nh,$$

das Integral erstreckt über das Innere der  $n$ ten Bahn, oder, wenn man die Integration nach  $p$  ausführt,

$$(15) \quad \int p dq = nh,$$

dieses Integral erstreckt über die  $n$ te Bahn selbst [entsprechend der elementaren Formel  $\int y dx$  für den Flächeninhalt einer Kurve  $y = f(x)$ ]. Die linke Seite der Gl. (15) nennen wir Phasenintegral.

Die definitive Formulierung der Quantenhypothese sehen wir in der Forderung, daß das Phasenintegral ein ganzes Vielfaches des Wirkungsquantums  $h$  sein solle. Diese Forderung sondert aus der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit aller mechanisch möglichen Bewegungen eine diskret unendliche Anzahl wirklicher, quantentheoretisch möglicher Bewegungen aus. Im Gegensatz zu dieser allgemeinen Fassung der Quantenhypothese können wir die ursprüngliche, für die Wärmestrahlung formulierte Energiequantenhypothese Plancks nur als eine spezielle, auf den Oscillator passende Folgerung an-

sehen. Daß die Energiequantenhypothese aus unserer jetzigen Forderung unmittelbar abzuleiten ist, dürfte nach dem Vorangehenden klar sein. Der Auswertung des Phasenintegrals (15) waren wir im vorangehenden nur deshalb überhoben, weil wir den Inhalt der Ellipsen nach der Formel  $ab\pi$  direkt berechnen konnten.

Vom Oscillator gehen wir über zum Rotator. Wir verstehen darunter einen Massenpunkt  $m$ , der um ein festes Zentrum gleichförmig auf einem Kreise vom Radius  $a$  umläuft. Die naturgemäße Lagenkoordinate ist hier der Winkel  $\varphi$ , unter dem der Massenpunkt vom Zentrum aus erscheint, gezählt von einer willkürlichen Anfangslage  $\varphi = 0$  aus. Wir setzen also  $q = \varphi$ . Die kinetische Energie ist

$$(16) \quad E_{kin} = \frac{m}{2} a^2 \dot{q}^2.$$

Die potentielle Energie wird bei gleichförmigem Umlauf jedenfalls von  $\varphi$  unabhängig; ob sie von  $a$  abhängt, ist für uns gleichgültig, da  $a$  bei der Bewegung konstant ist. Wir können demnach schreiben

$$E_{pot} = \text{const.}$$

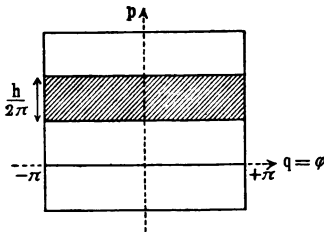
Der zu  $q$  gehörige Impuls ist nach (5) und (16)

$$(17) \quad p = ma^2 \dot{q}.$$

Er bedeutet das Moment der Bewegungsgröße in bezug auf den Mittelpunkt des Kreises. Wegen  $\dot{q} = \text{const}$  ist dieses „Impulsmoment“  $p$  bei der Bewegung konstant, wie übrigens auch aus den Bewegungsgleichungen (4) folgt. Deshalb ist die Phasenbahn des Rotators in der Phasenebene ( $qp$ ) eine Parallele zur  $q$ -Achse (Fig. 64). Die Phasenbahn ist hier also keine geschlossene Kurve. Daher muß in diesem Falle erst definiert werden, was als Flächeninhalt der Phasenbahn gelten soll.

Hierzu dient folgende Bemerkung: Die Phase des Rotators (seine Lage im Raum und die Richtung seines Impulses) wiederholt sich nach jedem vollen Umlauf. Die wirkliche Phasenbahn ist also keine unendliche, sondern eine in sich zurückkehrende Gerade. Die Phasenebene des Rotators hat in der  $q$ -Richtung nur die Abmessung  $2\pi$ ; man kann sie etwa an den Geraden

Fig. 64.



$q = \pm \pi$  aufschneiden und zu einem Zylinder zusammenheften. Der Flächeninhalt des Zylinders zwischen der  $n$ ten und der  $(n-1)$ ten Phasenbahn ist, als Rechteck von der Grundlinie  $2\pi$ , gleich  $2\pi(p_n - p_{n-1})$ . Diese Fläche haben wir gleich  $h$  zu setzen. Für die Fläche zwischen der  $n$ ten und der nullten Phasenbahn, welche letztere durch die  $q$ -Achse dargestellt wird, folgt dann

$$(18) \quad 2\pi p_n = nh.$$

Diese Fläche tritt hier an die Stelle des Flächeninhalts der geschlossenen Kurven von vorher.

Daraus ergibt sich, daß der Rotator nicht wie der Oscillator nach Energiequanten, sondern nach Impulsmomentquanten zu quanteln ist. Beim Rotator wird das Impulsmoment ein ganzes Vielfaches von  $h/2\pi$ . Berechnen wir dagegen die Energie (kinetische Energie) des Rotators, so folgt aus (16) und (17)

$$E_{kin} = \frac{p\dot{q}}{2}$$

und aus (18) mit  $\nu = \dot{q}/2\pi$ :

$$(19) \quad E_{kin} = \frac{nh}{2} \frac{\dot{q}}{2\pi} = \frac{nh\nu}{2}.$$

Hier bedeutet  $\nu$  die Umlaufzahl des Rotators (Anzahl der vollen Umläufe in der Zeiteinheit), welche sinngemäß an die Stelle der Schwingungszahl beim Oscillator tritt. Wollten wir also auch beim Rotator von Energiequanten reden (was wir nicht tun sollen), so würde seine Energie nicht ein ganzes Vielfaches, sondern ein halbes Vielfaches des Energieelementes  $h\nu$  werden.

Durch die Quantelung des Oscillators und Rotators haben wir bereits den Grund gelegt zur zahlenmäßigen Beherrschung des Bohrschen Wasserstoffatoms. In der Tat bestimmt, wie wir sehen werden, Gl. (18) die Bahnen, in denen das zum Wasserstoffatom gehörende Elektron den Wasserstoffkern umkreist; ebenso bestimmt Gl. (13) die Frequenz der Strahlung, die beim Übergang des Elektrons zwischen solchen Bahnen ausgestrahlt wird. Wir wollen aber die Behandlung des Wasserstoffatoms und diejenige anderer Atommodelle sogleich auf eine breitere Basis stellen. Deshalb gehen wir von dem Falle eines Freiheitsgrades, auf den wir uns beim Oscillator und Rotator beschränken konnten, zum Falle beliebiger Freiheitsgrade und beliebiger Koordinaten über. In diesem Falle müssen wir nicht eine Quantenbedingung

der Form (15) verlangen, sondern  $f$  verschiedene Quantenbedingungen, durch die jeder der  $f$  Freiheitsgrade in gewissem Sinne festgelegt wird. Wir folgern dieses aus der vollkommenen Schärfe der Spektrallinien, welche den Rückschluß auf die völlige Bestimmtheit der ihnen zugrunde liegenden atomistischen Vorgänge zuläßt. Verfasser hat zu dem Ende einen sehr einfachen und direkten heuristischen Weg<sup>1)</sup> eingeschlagen, der in allen bisher praktisch gewordenen Fällen sich bewährt hat und zu denselben Ergebnissen führt, wie eine gleichzeitig von Planck<sup>2)</sup> durchgeführte mehr systematische Untersuchung über die quantentheoretische Behandlung von Systemen mehrerer Freiheitsgrade. Die Vorschrift des Verfassers besagt: Man übertrage die Bedingung (15) auf jeden einzelnen Freiheitsgrad des Systems, schreibe also den Wert des Phasenintegrals für den  $k$ ten Freiheitsgrad als ganzes Vielfaches von  $h$  vor:

$$(20) \quad \int p_k dq_k = nh.$$

Indem man hier  $n = 1, 2 \dots$  setzt, bestimmt man die erste, zweite ... gequantelte Phasenbahn des  $k$ ten Freiheitsgrades. Da das System mit jedem seiner Freiheitsgrade je an eine dieser Bahnen gebunden wird, ist die geforderte Bestimmtheit seiner Bewegungen erreicht.

Eine allgemeine und für alles folgende grundlegende Eigenschaft des Phasenintegrals möge schon hier festgestellt werden: Das Phasenintegral ist eine notwendig positive Größe; die ganze Zahl  $n$  in Gl. (20) ist also eine positive ganze Zahl. Eigentlich folgt diese Eigenschaft schon aus der geometrischen Bedeutung des Phasenintegrals in Gl. (14) als (positiv gedachter) Flächenraum der  $(q, p)$ -Ebene. Wir überzeugen uns aber auch leicht analytisch davon, wobei es genügen möge, auf den Fall des Oscillators zurückzugreifen. Hier ist  $p = m\dot{q}$  und daher

$$\int p dq = \int m\dot{q} dq = \int m\dot{q}^2 dt.$$

In dem letzten Integral sind alle Faktoren, insbesondere auch der Fortschritt der Zeit  $dt$  notwendig positiv, also wird auch das

<sup>1)</sup> Zur Theorie der Balmer'schen Serie, Sitzungsberichte der Münchener Akademie, Dezember 1915 und Januar 1916 sowie Ann. d. Phys. 51, 1 (1916).

<sup>2)</sup> M. Planck, Die Struktur des Phasenraumes. Ann. d. Phys. 50, 385 (1916).

Phasenintegral selbst eine positive Größe. Ganz ebenso läuft der Nachweis in anderen Fällen, falls die kinetische Energie des Systems nur die Quadrate (nicht die Produkte) der Geschwindigkeitskoordinaten enthält, was man durch Wahl der Koordinaten stets erreichen kann, wobei dann an Stelle der Masse  $m$  eine positive Funktion der Koordinaten tritt.

Bezüglich der Integrationsgrenzen für die Variable  $q_k$  in dem Phasenintegral (20) ist festzusetzen: Die Variable  $q_k$  soll den vollen Bereich durchlaufen, der zur eindeutigen Kennzeichnung der Phasen des Systems gehört. Bei einer zyklischen Koordinate ( $q = \varphi$ , Rotator) ist dieses der Bereich von  $-\pi$  bis  $+\pi$  (vgl. Fig. 63, Zusammenbiegung der Ebene zu einem Zylinder), bei einem Fahrstrahle  $r$  das Gebiet  $r_{\min}$  bis  $r_{\max}$  und wieder zurück bis  $r_{\min}$ . Weitere Beispiele für die Anwendung dieser Regel, die sich ersichtlich zwanglos aus der Vorstellung der Bewegungsphasen ergibt, werden dieses und die folgenden Kapitel bringen.

Schwieriger ist die Frage zu entscheiden: Welche Koordinaten hat man bei der Bildung des Phasenintegrals (20) zu benutzen? Es ist klar, daß unsere allgemeine Formulierung der Quantentheorie nur dann einen bestimmten eindeutigen Sinn hat, wenn sie durch eine Regel zur Auswahl der in Gl. (20) zu benutzenden Koordinaten  $q_k$ ,  $p_k$  ergänzt wird und wenn diese Regel die Koordinatenwahl eindeutig festlegt. In den einfachsten Fällen, die wir im folgenden behandeln werden, insbesondere bei der Keplerbewegung in der Ebene oder im Raum, bieten sich geeignete Koordinaten von selbst dar: das zyklische Azimut  $\varphi$  und der Radiusvektor  $r$ ; aber bereits hier macht die Eindeutigkeit Schwierigkeiten (wenigstens bei nichtrelativistischer Behandlung, vgl. Zusatz 9 am Schlusse des Buches). In anderen Fällen dient zur Koordinatenbestimmung eine analytische Regel von Schwarzschild und Epstein, die wir in Zusatz 8 darstellen werden. Aber auch diese Regel ist auf eine bestimmte Klasse von Bewegungen (auf die sogenannten bedingt-periodischen) beschränkt. Ob es Fälle gibt, die nicht unter diese Klasse fallen, ob auch sie durch Quantenbedingungen diskontinuierlich festzulegen sind und wie man in solchen Fällen zu verfahren hat, ist zurzeit noch unbekannt.

Fassen wir zusammen, was wir, gestützt auf die Schärfe der Spektrallinien, aus der quantentheoretischen Behandlung von

Oscillator und Rotator und aus der Übertragung der quantentheoretischen Methoden auf allgemeine Systeme gelernt haben, so ergibt sich eine ganz neuartige Auffassung des Naturgeschehens. Wir stellen uns dabei auf den extremen Standpunkt der ursprünglichen Planckschen Theorie, nach der die quantentheoretisch ausgezeichneten Zustände lediglich auf den Grenzen der Elementarbereiche liegen, während das Innere der Bereiche von Phasenpunkten frei bleibt. Diese gequantelten Zustände sind vor allen übrigen Möglichkeiten als stationäre Zustände des Systems ganz zahlig hervorgehoben; sie schließen sich nicht stetig aneinander, sondern bilden ein Netzwerk. In den zugehörigen Bahnen bewegt sich ein Elektron dauernd und widerstandslos, das heißt ohne auszustrahlen; das Elektron ist quantentheoretisch gegen Ausstrahlung sozusagen immunisiert. Der Phasenraum, als Mannigfaltigkeit aller denkbaren, auch der nichtstationären Zustände, ist von den Bildkurven der stationären Bahnen maschenartig durchzogen. Die Größe der Maschen ist durch das Plancksche  $h$  bestimmt.

## § 2.

### Empirisches über die Spektren des Wasserstoffes und über Serienspektren im allgemeinen.

Bevor wir die Spektren des einfachsten Elementes H,  $Z = 1$  behandeln, mögen einige Vorbemerkungen über Spektren im allgemeinen Platz finden.

Während feste Körper beim Glühen ein kontinuierliches Spektrum ausstrahlen, beobachtet man bei Gasen und Dämpfen (außer vereinzelt kontinuierlichen Emissionsgebieten) Linien- und Bandenspektren. Die ersteren gehören unter allen Umständen dem Atom an, die letzteren stammen wahrscheinlich oder in der Regel von der Molekel her. Wasserstoff muß also im Geißlerrohr zunächst in seine Atome dissoziieren, bevor sein Linienspektrum auftreten kann. Die Linienspektren bestehen aus einzelnen wohldefinierten Linien oder Linienkomplexen, die Bandenspektren erscheinen bei geringer Dispersion als getönte Bänder (oft mit „Kannelierungen“), lösen sich aber bei größerer Dispersion in eine große Zahl benachbarter Linien auf.

Innerhalb der Linienspektren lassen sich regelmäßige Folgen von Linien zu Serien zusammenordnen. Die Abstände aufeinander



folgender Linien nehmen in jeder Serie nach Violett hin gesetzmäßig ab, die Linien häufen sich an einer meist nur extrapolatorisch zugänglichen Seriengrenze. Zugleich nimmt die Intensität der Linien nach der Seriengrenze hin gesetzmäßig ab, sei es, was die Regel ist, vom Beginn der Serie an, sei es von einer gewissen späteren Stelle ab. Besonders in den drei ersten Vertikalreihen des periodischen Systems (den Alkalien, den alkalischen Erden und den Erdmetallen) ist der Seriencharakter ausgeprägt. Die Linien eines Bandenspektrums häufen sich in den Bandenköpfen, erreichen hier aber nicht, wie die Serienlinien an den Seriengrenzen, unendliche Dichte; die Bandenköpfe liegen teils nach Violett, teils nach Rot hin.

Linien- und Bandenspektren treten sowohl in Emission wie in Absorption auf. Die Absorptionslinienspektren waren sogar für die historische Entwicklung der Wellenlängenmessung als

Fig. 65.



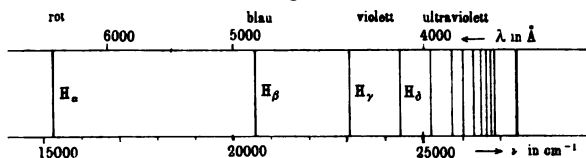
Fraunhofersche Linien primär bestimmend. Ein charakteristischer Vorzug der Absorptions- vor den Emissionsspektren ist ihre größere Linienzahl: Während von den Emissionsserien unter gewöhnlichen Bedingungen nur wenige Linien hinreichend intensiv sind (die höheren Glieder z. B. der Wasserstoffserie sind aus den Aufnahmen der Nebelsterne bis zum 33. Seriengliede, bei Vakuumröhren nur bis zum 13. Gliede bekannt), lassen sich die Absorptionsserien auch unter Laboratoriumsbedingungen fast bis an die Seriengrenze hin verfolgen und zählen bis zu 50 Linien.

Wir geben in Fig. 65 das Absorptionsspektrum von Na (Hauptserie), von Herrn J. Holtzmark im Göttinger physikalischen Institut aufgenommen. Die wunderbare Folgerichtigkeit des Seriengesetzes wird durch diese Abbildung in ein helles Licht gerückt. Die Aufnahme ist am rechten Ende mit der Seriengrenze abgeschnitten; hier erscheinen die einzelnen Linien nicht mehr getrennt. Am linken Ende sieht man außer den einzelnen Absorptionslinien ein kontinuierliches Absorptionsband. Die langwelligste Linie links ist nicht die erste Linie der Na-Serie (die bekannte

gelbe *D*-Linie), sondern die bereits im Ultraviolett gelegene Linie  $\lambda = 2823$ , da die Aufnahme auf die Wiedergabe lediglich der ultravioletten Linien abgepaßt ist; die *D*-Linie würde links außerhalb der Figur liegen und, bei Voraussetzung gleicher Plattenempfindlichkeit, noch viel stärker sein, als die stärkste Linie der Aufnahme.

Die ersten Linien des sichtbaren Wasserstoffspektrums sind von Fraunhofer als Absorptionslinien des Sonnenspektrums gemessen und als Linien *C*, *F*, *f*, *h* bezeichnet. Wir nennen sie heutzutage  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ . Ihre gegenseitigen Abstände in Schwingungszahlen (reziproken Wellenlängen) zeigt die schematische Fig. 66. Auch hier haben wir dieselbe überzeugende Gesetz-

Fig. 66.



mäßigkeit wie beim Na-Spektrum, sogar noch in reinerer Form, da das Gesetz der Wasserstoffserie ein wesentlich ganzzahliges ist.

Es war der Baseler Mittelschullehrer J. J. Balmer, welcher (auf Anregung von Hagenbach) diesem Gesetz nachspürte und seine ideale Form so vollkommen aufdeckte, daß wir daran heutzutage nur Unwesentliches auszubessern haben (vgl. die Relativitätskorrekturen im 5. Kapitel). Die Balmerische Formel wurde das Vorbild für alle späteren rationellen Spektralformeln und bildet die sichere Grundlage der Theorie der Spektrallinien.

Balmer schreibt seine Formel<sup>1)</sup> so:

$$(1) \quad \lambda = h \frac{m^2}{m^2 - n^2}.$$

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 25, 80 (1885). Balmer bemerkt einfach, daß die Wellenlängen von  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  sich durch die im Text genannte „Grundzahl“  $h$  darstellen lassen in der Form

$$\frac{9}{5}h, \frac{4}{3}h = \frac{16}{12}h, \frac{25}{21}h, \frac{9}{8}h = \frac{36}{32}h.$$

Indem Balmer bei  $H_\beta$  und  $H_\delta$  die Brüche  $\frac{4}{3}$  und  $\frac{9}{8}$  in der angegebenen Weise erweiterte, erkannte er die aufeinander folgenden Zähler als die Quadrate

$$3^2, 4^2, 5^2, 6^2,$$

die Nenner als die Quadratdifferenzen

$$3^2 - 2^2, 4^2 - 2^2, 5^2 - 2^2, 6^2 - 2^2.$$

Mit der Auffindung der Grundzahl  $h$  war also die Balmerische Formel gewissermaßen fertig.

Von den ganzen Zahlen  $m$  und  $n$  ist  $n = 2$ ,  $m = 3, 4, 5, 6$  bzw. für  $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ . Der Faktor  $h$  (der natürlich nicht mit dem Planckschen  $h$  verwechselt werden darf) ist nach Balmer, wenn man  $\lambda$  in Ångströmeinheiten rechnet ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ) gleich 3645,6.

Wir schreiben die Balmersche Formel heutzutage ( $\lambda$  in cm,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$$(2) \quad \frac{1}{\lambda} = \nu = N \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \begin{cases} N = 109\,677,69 \\ m = 3, 4, 5 \dots \end{cases}$$

(2) geht aus (1) hervor (abgesehen von der Wahl der Einheiten und von der heutigen genaueren Bestimmung des Zahlenfaktors  $N$ ), wenn man dort  $n = 2$  und

$$(3) \quad h = \frac{n^2}{N} = \frac{4}{N}$$

setzt.  $N$  ist die schon früher eingeführte Rydbergfrequenz (Rydberg-Ritzsche Zahl). Der kleine Unterschied im Zahlenwert von  $N$  zwischen unserer jetzigen und der früheren Angabe von S. 172 wird in § 4 dieses Kapitels aufgeklärt werden. Was der Genauigkeitsanspruch beim Hinschreiben einer achtstelligen Zahl bedeutet, möge man sich daran klar machen, daß das Meterprototyp selbst nur bis auf einige  $\mu$ , d. h. höchstens bis auf den  $10^{-6}$ ten Teil seiner Länge definiert ist.

Daß die Genauigkeit der Balmerschen Formel nicht überspannt ist, erkennt man aus der folgenden Tabelle, welche für die ersten 7 Linien der Balmerschen Serie die beobachteten und berechneten<sup>1)</sup> Wellenlängen in Ångströmeinheiten vergleicht:

Tabelle 24.

	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$	$m = 6$	$m = 7$	$m = 8$	$m = 9$
$\lambda$ beobachtet . .	6563,07	4861,52	4340,64	4101,90	3970,24	3889,21	3835,54
$\lambda$ berechnet . .	6563,04	4861,49	4340,66	4101,90	3970,25	3889,21	3835,53

Dieses erste Beispiel möge zugleich einen Begriff geben von der außerordentlichen spektroskopischen Genauigkeit — Meß- und Rechengenauigkeit —, welche selbst die berühmte astronomische Genauigkeit in Schatten stellt.

<sup>1)</sup> Nach B. Dunz, Bearbeitung unserer Kenntnis von den Serien. Diss. Tübingen 1911, S. 2.

Das Wesentliche an der Balmerschen Entdeckung ist der Nenner der Formel (1), der Gedanke, denselben als Differenz zweier ganzen Zahlen zu schreiben. Daraus fließt für die Formel (2) die Darstellung als Differenz zweier „Terme“, eines ersten konstanten Termes, der zugleich die Seriengrenze ( $m = \infty$ ) gibt, und eines zweiten variabeln, in der Serie laufenden Termes. Diese Darstellung durch die Differenz zweier Terme entspricht der Auffassung der Schwingungszahl als Niveauunterschied zweier Energiestufen, von der im vorigen Kapitel (S. 156) gehandelt wurde.

Balmer schließt seine kurze Mitteilung vom Jahre 1885 mit dem Hinweis, daß die Auffindung einer entsprechenden „Grundzahl“  $h$  für andere Elemente als Wasserstoff sehr schwierig und nur bei genauesten Wellenlängenmessungen durchführbar sei. Wie würde er gestaunt haben, zu erfahren, daß dieselbe Grundzahl  $h$  bzw. [vgl. (3)] die Grundzahl  $N = 4/h$  in den Spektren aller anderen Elemente auftritt! Dies erkannt zu haben, ist in erster Linie das Verdienst von Rydberg, in zweiter Linie mit etwas verschärfter Genauigkeit dasjenige des früh verstorbenen W. Ritz.

Balmer wirft bereits die Frage auf, ob die Zahl  $n$  seiner Formel nicht auch den Wert 3 annehmen dürfte, kann sie aber bei dem damaligen Stande der Spektroskopie nicht beantworten. Auf dieselbe Frage ist später Ritz zurückgekommen, von dem allgemeineren Standpunkte seines Kombinationsprinzips aus (vgl. S. 159). In der Tat entstehen die von Balmer erwarteten Linien

$$(4) \quad \nu = N\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right), \quad \nu = N\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2}\right) \quad \text{usw.}$$

durch Kombination, das heißt durch Differenzbildung aus den Schwingungszahlen von  $H_\beta$  und  $H_\alpha$  bzw. von  $H_\gamma$  und  $H_\alpha$  usw. Die allgemeine Behauptung des Kombinationsprinzips besagt, daß, wenn für irgendein Element die Zerlegung seiner Linienspektren in Terme gelungen ist, jeder Term mit jedem anderen kombiniert werden darf, in dem Sinne, daß die Differenz beider die Schwingungszahl einer möglichen neuen Linie des Elementes ergibt. Eine besonders glänzende Probe auf das Kombinationsprinzip war der Nachweis der Linien (4) durch Paschen im Ultraroten mit den Wellenlängen  $\lambda = 18751,3$  bzw.  $12817,5 \text{ \AA}$ , welche genau den vorausberechneten Werten entsprechen.

Seitdem kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Balmerische Formel ganz im Sinne ihres Entdeckers, mit zwei ganzen Zahlen zu schreiben ist:

$$(5) \quad \nu = N \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \dots$$

Die Paschenschen Linien bilden die beiden ersten Glieder der ultraroten Wasserstoffserie, die man für  $n = 3, m = 4, 5, 6 \dots$  erhält, gerade so wie die sichtbare Wasserstoffserie für  $n = 2, m = 3, 4, 5 \dots$ . Wie steht es nun mit der Serie, die der Wahl  $n = 1, m = 2, 3, 4 \dots$  entspricht? Diese liegt im Ultravioletten, ihre Seriengrenze  $\nu = N$  ist vier Oktaven höher als die ebenfalls bereits im Ultravioletten gelegene Seriengrenze des gewöhnlichen Balmerpektrums  $\nu = N/4$ . Die Existenz auch dieser ultravioletten Wasserstoffserie ist als abschließende Bestätigung der Balmerischen Formel von Lyman nachgewiesen worden. Die Balmerische Formel (5) hat sich aber in der Folge nicht nur als hinreichende, sondern auch als notwendige Bedingung der Wasserstofflinien bewährt. Das will sagen: es werden nicht nur alle durch (5) angezeigten Linienfolgen beim Wasserstoffatom wirklich beobachtet, sondern es kommen dem Wasserstoffatom auch keine anderen Linienserien zu als die in der Formel (5) enthaltenen.

Bis vor kurzem (1913, Erscheinungsjahr der Bohrschen Theorie) schrieb man zwar dem Wasserstoff noch zwei weitere Serien zu, die man als Hauptserie und II. Nebenserie des Wasserstoffs bezeichnete (die Balmerische Serie selbst nannte man dann die I. Nebenserie des Wasserstoffs), bestimmt durch die Formeln

$$(6) \quad \nu = N \left( \frac{1}{1,5^2} - \frac{1}{m^2} \right) \dots \quad m = 2, 3, 4 \dots$$

und

$$(7) \quad \nu = N \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(m + 1/2)^2} \right) \dots \quad m = 2, 3, 4.$$

Die erstere ist ursprünglich von A. Fowler<sup>1)</sup> in einem Gemisch von H und He gemessen, die zweite wurde von Pickering in den Spektren von Nebelsternen ( $\xi$ -Puppis) entdeckt. Nach der Bohrschen Theorie sind aber beide Serien nicht dem H, sondern dem  $\text{He}_+$ , das heißt dem ionisierten Helium, zuzuschreiben;

<sup>1)</sup> Monthly Notices 73 (1912).

zugleich sind die Formeln (6) und (7) (durch Multiplikation mit 4 im Zähler und Nenner) folgendermaßen umzuformen und zu ergänzen:

$$(6a) \quad \nu = 4N \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2} \right) \dots \quad k = 4, 5, 6,$$

$$(7a) \quad \nu = 4N \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{k^2} \right) \dots \quad k = 5, 6, 7.$$

Sie fallen in dieser Schreibweise unter die Balmer'sche Form (5), jedoch mit dem Unterschiede, daß  $N$  durch  $4N$  ersetzt ist, was auf die doppelte Kernladung von He hinweist [vgl. Gl. (17) des nächsten Paragraphen] und mit dem weiteren Unterschiede, daß der Wert von  $N$  in (6a) und (7a) nicht genau mit dem Werte von  $N$  in (5) übereinstimmt, was sich nach der Bohrschen Theorie durch Mitbewegung des Kernes erklärt (vgl. § 4 dieses Kapitels). Die Gründe, aus denen wir heutzutage die Serien (6) und (7) dem Wasserstoff absprechen und dem Helium zusprechen müssen, sind aber nicht nur theoretischer Natur, sondern beruhen auf experimenteller Evidenz gemäß Präzisionsarbeiten von A. Fowler<sup>1)</sup> und F. Paschen<sup>2)</sup>, auf die wir noch oft zurückkommen werden. Zunächst: Die Serien (6) und (7) treten nicht nur in Gemischen von Wasserstoff und Helium, sondern auch in reinstem Helium auf.

Sodann bemerke man: Die Pickeringserie (7) umfaßt nur die Hälfte der durch (7a) dargestellten Linien, nämlich diejenigen von ungeradem  $k = 2m + 1$ ; die andere Hälfte fällt nahezu, aber (wegen der genannten kleinen Verschiedenheit im Werte von  $N$ ) nicht genau mit der gewöhnlichen Balmer'serie zusammen. In Wirklichkeit bilden beide Hälften eine einheitliche Serie, indem sich die Linien der einen Art ihrer Intensität nach stetig zwischen die Linien der anderen Art einordnen. Es ist deshalb ungerechtfertigt und willkürlich, die eine Hälfte als Pickeringserie abzutrennen und dem Wasserstoff zuzuschreiben. Die andere Hälfte wurde früher nur deshalb übersehen, weil sie von den benachbarten wahren Wasserstofflinien der Balmer'serie nicht getrennt werden konnte.

Ähnliches gilt von dem Verhältnis der Serien (6) und (6a). Von den durch (6a) dargestellten Linien werden durch die Serienformel (6) nur die Glieder mit geradem  $k = 2m$  wiedergegeben; die Serie (6a) wird also, wenn man sie im Sinne von (6) als

<sup>1)</sup> Series Lines in Spark Spectra, Roy. Soc. Proc. **90**, 426 (1914) u. Trans. 1914.

<sup>2)</sup> Bohrs Heliumlinien, Ann. d. Phys. **50**, 901 (1916).

Hauptserie des Wasserstoffs auffaßt, willkürlich in zwei Teile zerlegt. In Wirklichkeit gehören beide Teile, wie Paschen zeigt, nach der Intensität ihrer Linien und nach der Art ihrer Entstehung als einheitliche Serie zusammen.

Die Benutzung der Namen „Hauptserie“ und „Nebenserien“ verpflichtet uns, diese beim Wasserstoff nicht angebrachten Bezeichnungen in ihrer Bedeutung für die Spektren der anderen Elemente zu erläutern. Die Spektroskopiker haben auf Grund ausgedehnter Erfahrungen eine Reihe physikalischer Gesichtspunkte für die Einordnung der Linien in die einzelnen Serien entwickelt, wie: Struktur und Vielfachheit der Linien, Leichtigkeit ihres Auftretens, Verwaschenheit oder Schärfe, Verhalten beim Zeemaneffekt usw. Als endgültiges Kriterium für die Serienzusammengehörigkeit erwuchs hieraus die formelmäßige Darstellung für die gesetzmäßige Linienfolge. Im Interesse der Kürze werden wir hier mit der endgültigen formelmäßigen Beschreibung der Serien beginnen; die Einzelerfahrungen lassen sich dann rückwärts bequem aus dieser Beschreibung ableiten.

Vorangeschickt sei, daß sich durchaus nicht bei allen Elementen Serien nachweisen lassen. Nur in den ersten drei Vertikalreihen des periodischen Systems herrscht, wie wir oben sagten, der Seriencharakter vor. In der vierten bis sechsten Vertikalreihe sind nur vereinzelte Serienzusammenhänge (z. B. bei O, S, Se) nachgewiesen. Gegen Ende des periodischen Systems, von der sechsten bis achten Vertikalreihe, nimmt die Linienzahl ungeheuer zu (vgl. die Fe-Linien und überhaupt die Triaden), derart, daß hier eine Ordnung der Linien und eine Zusammenfassung zu Serien bisher unmöglich war. Durchweg zeigen die entsprechenden Elemente, die im periodischen System in einer Vertikalreihe stehen, in spektraler Hinsicht analoges Verhalten, z. B. sämtlich Seriencharakter oder sämtlich serienlosen Charakter. Dies entspricht der schon im 2. Kapitel, § 6 entwickelten Auffassung, daß die sichtbaren Spektren an der Peripherie des Atomes entstehen.

Wir definieren nun die allgemeine Darstellung eines einzelnen Serienterms durch das Symbol  $(m, a)$ . Je nach dem erforderlichen Genauigkeitsgrade soll sein

$$(8) \quad (m, a) = \begin{cases} \frac{N}{(m+a)^2} \dots \dots \dots \text{Rydberg} \\ \frac{N}{[m+a+\alpha(m,a)]^2} \dots \text{Ritz.} \end{cases}$$

$m$  ist eine ganze oder halbe Zahl,  $a$  ebenso wie  $\alpha$  ein für das betreffende Element und für die betreffende Serie des Elementes charakteristischer empirischer Parameter. Für  $a = 0$  bzw. für  $a = \alpha = 0$  gehen beide Termdarstellungen in die uns vom Wasserstoff her geläufige Form über

$$(8a) \quad (m, a) = \frac{N}{m^2} \dots \dots \dots \text{Balmer.}$$

In der Ritzschen Form ist der Term nicht explicite dargestellt, sondern implicite, indem der Term auch im Nenner der Darstellung vorkommt, allerdings nur als Korrektionsglied mit dem kleinen Faktor  $\alpha$  behaftet.

Jede Serie berechnet sich, wie die Balmersche, aus der Differenz zweier Terme, eines konstanten ersten Termes und eines variabeln zweiten. Wir geben zunächst die übliche Bezeichnung des variabeln Terms für die Hauptserie, die I. und II. Nebenserie an. Die Hauptserie, auch Prinzipalserie genannt, wird durch den Buchstaben  $p$  gekennzeichnet; man setzt für diese  $a = p$ , eventuell  $\alpha = \pi$ . Der variable Term der Hauptserie schreibt sich dann

$$\text{H. S.} \dots \dots \dots (m, p).$$

Die I. Nebenserie heißt nach dem Aussehen ihrer Linien auch diffuse Nebenserie; man schreibt für diese  $a = d$  eventuell  $\alpha = \delta$ . Der variable Term der I. Nebenserie lautet also

$$\text{I. N. S.} \dots \dots \dots (m, d).$$

Die II. Nebenserie besteht in der Regel aus scharfen Linien und heißt auch scharfe Nebenserie. Man setzt  $a = s$ , eventuell  $\alpha = \sigma$ , und schreibt den variabeln Term der II. Nebenserie

$$\text{II. N. S.} \dots \dots \dots (m + \frac{1}{2}, s).$$

Zu diesen drei schon länger bekannten Serientypen ist später, als man gelernt hatte, auch den ultraroten Teil des Spektrums zu analysieren, noch die sogenannte Bergmannserie (abgekürzt B. S.) hinzugetreten. Wir wollen ihre Parameter mit  $b, \beta$  bezeichnen und ihren variabeln Term schreiben

$$\text{B. S.} \dots \dots \dots (m, b).$$

Der konstante Term der Hauptserie andererseits stimmt überein mit dem Term der II. Nebenserie für  $m = 1$ , der konstante Term in beiden Nebenserien ist der Hauptserienterm für



$m = 2$ , derjenige der Bergmannserie der Term der I. Nebenserie für  $m = 3$ . Man hat also, was den konstanten Term betrifft:

$$\begin{aligned} \text{H. S.} & \dots\dots\dots \left(\frac{3}{2}, s\right) \\ \text{I. N. S.} & \dots\dots\dots (2, p) \\ \text{II. N. S.} & \dots\dots\dots (2, p) \\ \text{B. S.} & \dots\dots\dots (3, d). \end{aligned}$$

Die endgültige Seriendarstellung wird daraufhin in unseren vier Fällen:

$$(9) \left\{ \begin{array}{l} \text{H. S.} \dots\dots \nu = \left(\frac{3}{2}, s\right) - (m, p) \dots\dots m = 2, 3, 4 \dots \\ \text{I. N. S.} \dots\dots \nu = (2, p) - (m, d) \dots\dots m = 3, 4, 5 \dots \\ \text{II. N. S.} \dots\dots \nu = (2, p) - \left(m + \frac{1}{2}, s\right) \dots\dots m = 2, 3, 4 \dots \\ \text{B. S.} \dots\dots \nu = (3, d) - (m, b) \dots\dots m = 4, 5, 6 \dots \end{array} \right.$$

In dieser Darstellung sind die folgenden Gesetze enthalten, die im historischen Zusammenhange der Seriendarstellung vorangingen und zu deren Aufstellung geführt haben:

1. Die Seriengrenzen der I. und II. Nebenserie fallen zusammen. Sie ergeben sich, wenn man  $m = \infty$  setzt, und liegen bei der Schwingungszahl  $\nu = (2, p)$ . Die Grenze der Bergmannserie liegt bei der Schwingungszahl  $\nu = (3, d)$ . Allerdings sind diese Grenzen in den meisten Fällen nicht zu beobachten, sondern nur durch Extrapolation zu errechnen.

2. Die Seriengrenze der Hauptserie hat die Schwingungszahl  $\nu = \left(\frac{3}{2}, s\right)$ . Die Schwingungsdifferenz dieser Seriengrenze und der gemeinsamen Grenze der I. und II. Nebenserie ist gleich der Schwingungszahl des ersten Gliedes der Hauptserie (Rydberg-Schustersche Regel); auch die II. Nebenserie gibt, wenn man ihre Seriendarstellung auf  $m = 1$  extrapoliert, dieselbe Schwingungszahl, aber mit umgekehrtem Vorzeichen.

Wir haben bisher stillschweigend von Serien einfacher Linien gesprochen. Häufig bestehen aber die Serienlinien aus mehreren Komponenten, sie sind Dubletts oder Tripletts, und zwar verhalten sich auch in dieser Hinsicht die in einer Vertikalreihe des periodischen Systems stehenden Elemente gleich. Diese Vielfachheit rührt in erster Linie von dem Hauptserienterm her. Dagegen ist der Term der II. Nebenserie stets einfach. Auch der I. Nebenserienterm ist zugleich mit dem Hauptserienterm vielfach, nämlich zweifach oder dreifach, wenn der Hauptserienterm aus Dubletts oder Tripletts besteht. Doch ist die Trennung der Komponenten im  $d$ -Term viel kleiner als im  $p$ -Term

und macht sich für die nachfolgende Unterscheidung von Haupt- und Nebenserien nicht unmittelbar geltend. Die Vielfachheit des Hauptserienterms deuten wir an, indem wir uns in (9) statt  $(m, p)$  geschrieben denken:

$$(m, p_i) \begin{cases} i = 1, 2 \dots \dots \dots \text{Dublettserie} \\ i = 1, 2, 3 \dots \dots \dots \text{Triplettsrie.} \end{cases}$$

Fassen wir die Linien des gleichen Index  $i$  für sich ins Auge, so sprechen wir von einer Teilserie. Für die in einer Dublett- oder Triplettsrie enthaltenen Teilserien gelten dann die folgenden Sätze, die zur Erkennung von Haupt- und Nebenserien besonders nützlich sind:

3. Die I. und die II. Nebenserie haben bei Dublett- oder Triplettsrien gleiche und konstante Schwingungsdifferenzen. Das heißt: Je zwei entsprechende Linien der in ihnen enthaltenen Teilserien haben einen in Schwingungszahlen gemessenen Abstand  $\Delta v$ , welcher unabhängig ist von der Gliednummer  $m$  der Linien, und derselbe ist für die I. und II. Nebenserie. Er stimmt überdies überein mit der Schwingungsdifferenz im ersten Gliede der Hauptserie. Dies folgt unmittelbar daraus, daß der Grund für die Vielfachheit der Nebenserien in dem konstanten Term  $(2, p_i)$  liegt.

4. Die Schwingungsdifferenzen der Hauptserie nehmen mit wachsender Gliednummer zu Null ab. Der Grund hiervon ist der, daß die Vielfachheit hier durch den variabeln Term bedingt wird, während der konstante Term in Strenge einfach ist. In einer Dublettserie ist zum Beispiel die Schwingungsdifferenz entsprechender Glieder der beiden Teilserien

$$\Delta v = (m, p_1) - (m, p_2),$$

und diese Differenz wird nach (8) mit wachsendem  $m$  kleiner und kleiner.

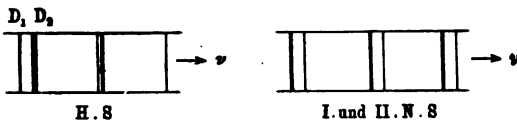
Daraus folgt insbesondere für die Seriengrenzen:

5. Die Teilserien einer Hauptserie nähern sich mit wachsender Gliednummer ein und derselben Seriengrenze, die Teilserien einer und derselben Nebenserie haben Seriengrenzen, die voneinander um die konstante Schwingungsdifferenz der betreffenden Teilserien abstehen; entsprechende Teilserien der I. und II. Nebenserie nähern sich dagegen mit wachsendem  $m$  derselben Seriengrenze.

Ein weiterer Unterschied zwischen Hauptserie und Nebenserien folgt aus der Intensität der Linien bei Dublett- und Triplettserien.

Wir betrachten zunächst das Beispiel der  $D$ -Linien, des ersten Gliedes der schon in Fig. 65 betrachteten Hauptserie des Na-Spektrums; sie bilden bekanntlich ein Dublett. Der Wellenlängenunterschied der Linien  $D_1$  und  $D_2$  beträgt ziemlich genau 6 Å.  $D_2$  ist kurzwelliger und stärker (doppelt so stark) wie  $D_1$ . Wir haben dies so aufzufassen, daß die Anzahl der Na-Atome, die  $D_2$  emittieren, größer (doppelt so groß) ist, als die Anzahl derjenigen Na-Atome, die  $D_1$  emittieren. In Fig. 67 ist außer den Linien  $D_1 D_2$  das nächste Glied der Hauptserie schematisch dargestellt, in dem der Dublett-Abstand bereits wesentlich kleiner ist, sowie eines der folgenden Glieder, in denen das

Fig. 67.



Dublett nicht mehr getrennt erscheint. Andererseits ist in Fig. 67 der Typus der beiden Nebenserien angedeutet als Dublettserien konstanter Schwingungsdifferenz. Diese Schwingungsdifferenz ist nach Satz 3 gleich derjenigen im ersten Gliede der Hauptserie. Die Abstände der Serienglieder voneinander, auf die es gegenwärtig nicht ankommt, sind hier (ebenso wie bei der Hauptserie) in der Skala der  $\nu$  willkürlich gewählt. Das für uns gegenwärtig Wesentliche sind indessen die Intensitätsverhältnisse: In den Nebenserien liegt die stärkere Komponente des Dubletts auf der umgekehrten Seite wie in der Hauptserie. Als Grund hierfür erkennt man aus dem Anblick der Formeln (9) ohne Schwierigkeit den, daß  $(m, p_i)$  in der Darstellung der Hauptserie mit umgekehrten Vorzeichen auftritt, wie  $(2, p_i)$  in den Darstellungen der Nebenserien. Wir verallgemeinern auf beliebige Dublett- und Triplettserien und sprechen als letzten Satz aus:

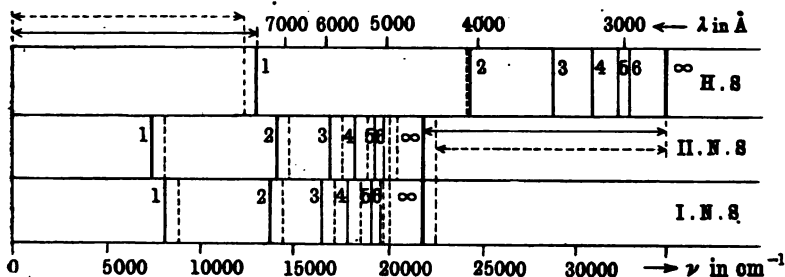
6. Die Reihenfolge der Intensitäten ist in den Dubletts und Tripletts einer Hauptserie die umgekehrte wie in den entsprechenden Dubletts und Tripletts einer Nebenserie.

Übrigens haben wir bereits bei den Röntgenspektren im 3. Kap., § 5, dasselbe Vorkommnis festgestellt bezüglich der Inten-

sitäten von  $K_\alpha$ ,  $K_{\alpha'}$  und  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ , sowie bezüglich derjenigen von  $L_\alpha$ ,  $L_{\alpha'}$  und  $M_\alpha$ ,  $M_\beta$ . Was hier im Anschluß an die Serierdarstellung algebraisch als Vorzeichenumkehr bezeichnet wurde, erschien dort, mehr anschaulich, als Vertauschung von Anfangs- und Endbahn in dem einen oder anderen Linienpaare.

Als zusammenfassendes Beispiel für die vorstehenden Sätze wollen wir in Fig. 68 die Linienspektren des Kaliums miteinander vergleichen, in der obersten Reihe die Hauptserie, in der mittleren die II. Nebenserie, in der untersten die I. Nebenserie. Die Linien sind quantitativ richtig in der Skala der Schwingungszahlen ein-

Fig. 68.



getragen; nur die Dublettstände wurden, um sie sichtbar zu machen, auf das Zehnfache vergrößert; die schwächeren Dublettlinien sind durchweg punktiert eingetragen.

Wir sehen aus der Figur: Die Grenzen der I. und II. Nebenserie fallen zusammen (Satz 1), sowohl die ausgezogenen wie die punktierten Grenzen (Satz 5). Die Grenze der Hauptserie, vermindert um die gemeinsame Grenze der I. und II. Nebenserie, gibt die Schwingungszahl des ersten Gliedes der Hauptserie (Satz 2 von Rydberg-Schuster, in der Figur für die ausgezogene und punktierte Teilerserie durch den ausgezogenen und punktierten Pfeil angedeutet). Die Dublettdifferenzen in beiden Nebenserien sind gleich und konstant (Satz 3), sie nehmen in der Hauptserie nach Violett hin rasch ab (Satz 4). Deshalb ist die Grenze der Hauptserie einfach, die der Nebenserien sind doppelt (Satz 5). Die Intensitätsfolge der Dublettlinien ist in der Hauptserie die umgekehrte wie in den Nebenserien (Satz 6).

Wegen der Übersichtlichkeit ihrer Spektren haben die Alkalien in erster Linie zur Einordnung der Spektrallinien in Serien und zur Auffindung ihrer Zusammenhänge geführt. Bei den

Elementen der zweiten und dritten Vertikalreihe des periodischen Systems ist die Mannigfaltigkeit viel größer; hier gibt es Serientypen einfacher Linien, Serientypen von Dubletts und Triplets, die ihrerseits wieder in Hauptserie, Nebenserien und Bergmannserie zerfallen. In den letzten Vertikalreihen des periodischen Systems wird, wie wir oben sagten, die Linienzahl und der Liniencharakter unübersehbar. Überdies werden bei allen Elementen zahlreiche Kombinationslinien und Kombinationsserien beobachtet. Während aber sonst die Auffindung von Kombinationslinien mehr eine Sache des Zufalls war, hat J. Stark (vgl. die S. 160 genannten Arbeiten) durch Abänderung der Entladungsbedingungen in Heliumröhren, nämlich durch Anwendung starker elektrischer Felder, das Auftreten interessanter Kombinationsserien erzwungen. Diese neuen Kombinationsserien führen zu einer gewissen Abrundung des in den Gl. (9) enthaltenen Serienschemas; sie erläutern vortrefflich die Kraft des Kombinationsprinzips und zugleich, wie wir im 6. Kap. zeigen werden, die Grenzen, die dem Kombinationsprinzip gesteckt sind, und die Bedingungen, unter denen diese Grenzen durchbrochen werden können.

Indem wir in (9) die konstanten Terme  $(\frac{3}{2}, s)$  und  $(2, p)$  miteinander auswechseln, entsteht als Gegenstück zu dem Schema (9) das folgende:

$$(9a) \begin{cases} \text{III. N.S.} \dots \nu = (2, p) - (m, p) \dots m = 3, 4, 5 \dots \\ \text{„Diffuse“ H.S.} \dots \nu = (\frac{3}{2}, s) - (m, d) \dots m = 3, 4, 5 \dots \\ \text{„Scharfe“ H.S.} \dots \nu = (\frac{3}{2}, s) - (m + \frac{1}{2}, s) \dots m = 2, 3, 4 \dots \end{cases}$$

Die Bezeichnung III. Nebenserie rührt von Lenard her, der sie zuerst bei den Alkalien beobachtet hat (Stark nennt sie fastscharfe Nebenserie). Die beiden anderen Bezeichnungen sind von Stark vorgeschlagen. Deutlicher und erschöpfender als solche Bezeichnungen charakterisieren die Serienformeln selbst den wahren Sachverhalt: Die sechs Serien, welche durch (9a) und die drei ersten Reihen von (9) dargestellt werden, haben zu je dreien denselben ersten, zu je zweien denselben zweiten Term. Man könnte jetzt nur noch nach solchen Serien fragen, deren erster Term wie bei der Bergmannserie gleich  $(3, d)$  wäre, oder man könnte im ersten Term  $(\frac{3}{2}, s)$  durch  $(\frac{5}{2}, s)$ ,  $(2, p)$  durch  $(3, p)$  usw. ersetzt wünschen. Auch solche Kombinationen sind vielfach gefunden worden.

Bevor wir das Gebiet der allgemeinen Serienformeln verlassen, sei noch ein Gedanke hervorgehoben, auf den die Allgemein-

gültigkeit des Kombinationsprinzips im sichtbaren Gebiete hindrängt: Das Wesentliche, für das Atom Charakteristische, sind nicht sowohl die Serien, als vielmehr die Serienterme. Die Terme definieren die verschiedenen möglichen Zustände des Atoms (die verschiedenen Energiestufen desselben, wie wir im vorigen Kapitel bei den Röntgenspektren sagten); die Kombination dieser Zustände in den einzelnen Serien steht dagegen in weitem Maße frei und kann je nach Wahl der Anregungsbedingungen sogar willkürlich beeinflusst werden. Die Ausmessung der Spektrallinien und ihre Zusammenfassung in Serien zielt letzten Endes auf die Ermittlung der Serienterme und ihre Deutung als Zustandsäußerungen des Atoms hin.

Wir kehren nun zu unserem eigentlichen Gegenstande, dem Wasserstoffspektrum, zurück. Wie bereits in Gl. (8a) zum Ausdruck gebracht, ist der Wasserstoffterm im Rahmen der allgemeinen Serienformeln zunächst dadurch gekennzeichnet, daß für ihn die Parameter  $p$  und  $d$  (ebenso wie  $\pi$  und  $\delta$ ) streng gleich Null sind. Die I. wie auch die III. Nebenserie gehen dann glatt in die Balmerserie über. Nehmen wir darüber hinaus auch  $s = 0$ , so würde die allgemeine Darstellung (9) für die Hauptserie und die II. Nebenserie in die Fowlersche und Pickering'sche Serie (6) und (7) übergehen und dadurch die früher üblichen Bezeichnungen derselben rechtfertigen. Wir sahen aber, daß diese Serien dem He, nicht dem H zukommen. Infolgedessen müssen wir sagen, daß das H-Atom des weiteren dadurch ausgezeichnet ist, daß bei ihm halbzahlige Terme nicht auftreten können, daß also größte Einfachheit und volle Ganzzahligkeit gewahrt wird.

Es entsteht aber die Frage, ob beim Wasserstoff wie bei so vielen anderen Elementen Dubletts oder allgemeiner vielfache Linien vorkommen. Die Frage ist gerade beim Wasserstoff nicht leicht zu entscheiden, da seine Linien bei gewöhnlichen Temperaturen sehr verwaschen sind, was mit seinem kleinen Atomgewicht (und dem dadurch bedingten großen Dopplereffekt) zusammenhängt. Indessen haben schon ältere Beobachtungen von Michelson, Fabry und Buisson usw. die Linien der Balmerserie als Dubletts von sehr kleiner Wellenlängendifferenz erkennen lassen (bei  $H_\alpha$  hat das Dublett die Größe 0,13 bis 0,14 Å). Nach den Präzisionsmessungen von Paschen (vgl. oben) beträgt die entsprechende Schwingungsdifferenz

$$(10) \quad \Delta\nu = 0,3645 \pm 0,0045 \text{ cm}^{-1}.$$

[Wegen der Dimension vgl. Gl. (1) von S. 157.] Die Existenz des Wasserstoffdubletts kann in diesem Kapitel noch nicht erklärt werden und hat den Anstoß zur Verfeinerung der Bohrschen Theorie, vgl. 5. Kapitel, gegeben.

Außer dem Balmerschen Spektrum [in dem allgemeinen Sinn der Gl. (5) verstanden] besitzt aber der Wasserstoff noch ein ganz anders geartetes Spektrum, das sogenannte Viellinienspektrum. Man hat dasselbe im Gegensatz zum Balmerschen Linienspektrum als Bandenspektrum anzusprechen, obwohl es die äußerlichen Anzeichen eines solchen, die Häufung an gewissen Bandenköpfen und die Wiederholung von Bandenköpfen zu Kannelierungen, nicht aufweist. Indessen lassen sich aus der Unzahl der beobachteten Viellinien einzelne Liniengruppen aussondern, welche die Gesetze der Bandenlinien (von Deslandres aufgestellt) befolgen<sup>1)</sup> und sich auch durch gleiches Verhalten beim Zeemaneffekt als zusammengehörig erweisen.

Das Viellinienspektrum entsteht in der Geißleröhre bei geringeren Entladungsspannungen als das Balmerische Spektrum. Man wird das so deuten, daß hierbei die Wasserstoffmolekel noch nicht in Atome dissoziiert ist und annehmen, daß das Viellinienspektrum von der Molekel emittiert wird, was mit seiner Auffassung als Bandenspektrum im Einklang steht. Dagegen spricht eine Untersuchung von Fabry und Buisson<sup>2)</sup>, welche nach der Breite einzelner seiner Linien, die man durch die Interferenzfähigkeit des Lichtes mißt und aus der man auf die Masse des emittierenden Teilchens schließen kann, dieses Spektrum (ebenso wie das Balmerische) dem H-Atom zuweist. Ebenfalls dagegen scheint der Umstand zu sprechen, daß Goldstein beim He, bei dem füglich von einer stabilen Molekelbildung nicht die Rede sein kann, ein seinem allgemeinen Habitus nach sehr ähnliches Viellinienspektrum beobachtet hat. J. Stark<sup>3)</sup> nimmt auf Grund der Erfahrungen beim Dopplereffekt als Träger des Viellinienspektrums das neutrale H-Atom an, hat aber neuerdings seine Ansicht geändert<sup>4)</sup>. Experimentell muß die Frage nach dem Ursprung des Viellinienspektrums hiernach einstweilen als unentschieden gelten. Vom theoretischen Standpunkte kann als

<sup>1)</sup> Fulcher, *Physik. Zeitschr.* 1912, S. 1140; Croze, *Ann. de Physique* 1, 37.

<sup>2)</sup> *Compt. rend.* 154, 1224, 1500 (1912).

<sup>3)</sup> *Ann. d. Phys.* 49, 179 (1916).

<sup>4)</sup> *Jahrb. d. Rad. u. Elektr.* 14, 227 (1917).

Träger des Viellinienspektrums wegen seiner großen Komplikation nur die  $H_2$ -Molekel in Frage kommen, um so mehr, als die Theorie

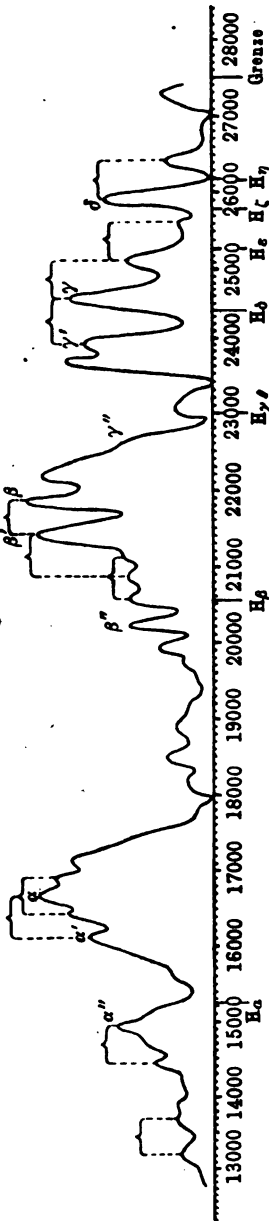
beim H-Atom keine anderen Emissionen aufzuweisen vermag als die Balmerlinien.

Bei dieser Sachlage werden wir in der Folge auf eine eigentliche Theorie<sup>1)</sup> des Viellinienspektrums verzichten müssen; als Ersatz derselben wollen wir hier eine summarische Darstellung des empirischen Materials geben, welche einen bemerkenswerten Zusammenhang zwischen Viellinienspektrum und Balmerserie anzuzeigen scheint.

Die nebenstehende von K. Glitscher<sup>2)</sup> berechnete und gezeichnete Kurve stellt in Intervallen von je 100 Schwingungszahlen die Gesamtintensität der in jedem dieser Bereiche gemessenen und nach ihrer Intensität geschätzten Linien als Ordinaten dar. Die Endpunkte der Ordinaten wurden durch einen Kurvenzug miteinander verbunden. Die so entstandene Kurve ist das schematische Bild der Intensitätsverteilung im Viellinienspektrum und würde etwa direkt dadurch zu erhalten sein, daß man unter Ausschaltung der Wirkung der Balmerlinien den ganzen Spektralbereich mit größerer Spaltbreite aufnimmt und ausphotometriert.

Wenn man sich nun die Schwingungszahlen der Balmerlinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ , wie sie auf der Abszissenachse der Figur in ihrer richtigen Lage aufgetragen sind, auf einen Papierstreifen überträgt und  $H_\alpha$  an das erste Hauptmaximum  $\alpha$  (bei

Fig. 69.



<sup>1)</sup> Eine solche dürfte in der vorläufigen Mitteilung von W. Lenz, „Zur Theorie der Bandenspektren“, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 632, 1919, bereits vorgezeichnet sein.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. bayer. Akad. 1916, S. 125.



etwa 16 600) schiebt, findet man, daß gleichzeitig auch  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  auf die besonders hervortretenden Maxima  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  (bei etwa 22 000, 24 600, 26 000) fallen. Die Hauptbuckel sind noch von Nebenbuckeln begleitet. Legt man  $H_\alpha$  an den Nebenbuckel  $\alpha'$  von  $\alpha$ , so koinzidieren  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  mit  $\beta'$  und  $\gamma'$ . Man könnte vielleicht noch eine dritte Gruppe von Buckeln  $\alpha''$ ,  $\beta''$ ,  $\gamma''$  mit den entsprechenden Abständen der Balmerlinien feststellen. Ferner ist in der Figur eine Anzahl von Buckeln durch Klammern zu Paaren zusammengefaßt, die ziemlich genau die Schwingungsdifferenz

$$H_\zeta - H_\epsilon = N \left( \frac{1}{6^2} - \frac{1}{7^2} \right)$$

aufweisen ( $N$  gleich Rydbergsche Zahl).

Formelmäßig lassen sich die vorstehend aufgezählten Gesetzmäßigkeiten durch den Ansatz

$$(11) \quad \nu = N \left( X - \frac{1}{m^2} \right)$$

wiedergeben. Der zweite Term dieser Formel ist der Balmerische, der erste Term  $NX$  müßte nicht konstant, sondern vermöge einiger in denselben eingehenden Parameter vielfacher Werte fähig sein, um die vielen Linien des Spektrums darstellen zu können. Die Wiederholung dieser Linien im Abstände der Balmerlinien würde dann durch den zweiten Term bewirkt werden.

Schließlich gibt es beim Wasserstoffatom auch ein kontinuierliches Spektrum; es erstreckt sich von der Grenze der Balmerreihe ins Ultraviolette. Zuerst in Sternaufnahmen beobachtet, wurde es von Stark<sup>1)</sup> in Kanalstrahlröhren genauer untersucht.

### § 3.

#### Die Bohrsche Theorie der Balmerreihe.

Wir machen in jeder Hinsicht die einfachsten Annahmen: Punktförmiger Kern von der Ladung  $+E$ , punktförmiges Elektron von der Ladung  $-e$ ; Masse des Kerns unendlich groß gegen die Masse  $m_0$  des Elektrons; also „Einkörperproblem“ statt des eigentlichen „Zweikörperproblems“; Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes, Gültigkeit der gewöhnlichen (vorrelativistischen) Mechanik; kreisförmiger Umlauf des Elektrons um den Kern, das Elektron als einfacher „Rotator“. Zu diesen Annahmen ist folgendes zu bemerken: Für Wasserstoff ist speziell  $E = e$ ; die Rechnung mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 52, 255, 1917.

$E$  empfiehlt sich, um auch den Fall von  $\text{He}_+$  und  $\text{Li}_{++}$  (vgl. 2. Kap., § 3, Nr. 4 und 6) einzuschließen. Die Bezeichnung  $m_0$  für die Elektronenmasse weist im Sinne der Relativitätstheorie (vgl. 5. Kap., § 1, sowie 1. Kap., § 4, S. 24) auf die „Ruhmasse“ des Elektrons hin; wir benutzen sie hier namentlich deshalb, um jede Verwechslung mit der Laufzahl  $m$  der Balmerischen Serie zu vermeiden. Die Annahme unendlich großer Kernmasse ist selbst für Wasserstoff eine gute Annäherung [nach früherem ist, vgl. auch Gl. (16) des folgenden Paragraphen,  $m_0 : m_{\text{H}} = 1 : 1847$ ]; sie wird aber im folgenden Paragraphen fallen gelassen werden.

Die Bahn des Elektrons wird durch zwei Bedingungen festgelegt, eine klassische und eine quantentheoretische. Die klassische verlangt Gleichgewicht zwischen äußeren und Trägheitskräften. Die Trägheitskraft der Kreisbewegung ist die Zentrifugalkraft:

$$\frac{m_0 v^2}{a} = m_0 v \omega = m_0 a \omega^2$$

( $v = a \omega$  ist die Lineargeschwindigkeit,  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit des umlaufenden Elektrons,  $a$  der Bahnradius). Als einzige äußere Kraft wirkt die Coulombsche Anziehung

$$\frac{eE}{a^2}.$$

Daher die klassische Bedingung:

$$m_0 a \omega^2 = \frac{eE}{a^2}$$

oder

$$(1) \quad m_0 a^3 \omega^2 = eE.$$

Die quantentheoretische Bedingung ist die Gleichung für das Impulsmoment des Rotators  $2\pi p = nh$  [vgl. § 1 dieses Kapitels, Gl. (18)].

Das Impulsmoment  $p$  drückt sich in unseren jetzigen Bezeichnungen so aus:

$$p = m_0 v a = m_0 a^2 \omega.$$

Daher die quantentheoretische Bedingung:

$$2\pi m_0 a^2 \omega = nh$$

oder

$$(2) \quad m_0 a^2 \omega = \frac{nh}{2\pi}.$$

Durch Division von (1) und (2) folgt

$$(3) \quad v = a \omega = \frac{2\pi eE}{nh}.$$

Durch Einsetzen in (2) erhält man:

$$(4) \quad a = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m_0 e E}, \quad \omega = \frac{8 \pi^2 m_0 e^2 E^2}{n^3 h^3}.$$

Dank unserer zwei Bedingungen sind also die zwei Unbekannten  $a$  und  $\omega$  bestimmt. Beide zusammen verlangen, daß sich das Elektron nur auf gewissen „gequantelten“ Kreisen bewegen kann, einem 1., 2. ...  $n$ ten ... „Bohrschen Kreise“.  $n$  ist die „Quantenzahl“ der Bahn. Die Radien der Kreise verhalten sich wie die Quadrate der Quantenzahlen:

$$(5) \quad a_1 : a_2 : \dots a_n = 1^2 : 2^2 : \dots n^2.$$

Mit den Winkelgeschwindigkeiten  $\omega$  sind die Umlaufzeiten  $\tau$  umgekehrt proportional ( $\omega = 2 \pi / \tau$ ). Die Umlaufzeiten der Bohrschen Kreise verhalten sich wie die Kuben der Quantenzahlen:

$$(6) \quad \tau_1 : \tau_2 : \dots \tau_n = 1^3 : 2^3 : \dots n^3.$$

Um die Analogie mit dem Planetensystem hervortreten zu lassen und um die spätere Verallgemeinerung auf elliptische Bahnen vorzubereiten, fassen wir unsere bisherigen Ergebnisse in der Form der Keplerschen Gesetze zusammen:

Erstes Keplersches Gesetz: Der Planet bewegt sich auf einem Kreise, in dessen Mittelpunkt die Sonne steht. Es gibt eine diskrete unendliche Anzahl von Bahnkreisen; der Radius des  $n$ ten derselben wird durch die Quantenzahl  $n$  bestimmt.

Zweites Keplersches Gesetz: Der Radiusvektor von der Sonne nach dem Planeten beschreibt in gleichen Zeiten gleiche Flächen. Die Flächenkonstante des  $n$ ten Bahnkreises (proportional unserem Impulsmomente  $p$ ) wird durch das  $n$ fache des Planckschen Wirkungsquantums  $h$  gegeben.

Drittes Keplersches Gesetz: Die Quadrate der Umlaufzeiten verhalten sich wie die Kuben der Bahnradien. Nach (6) und (5) ist nämlich die Umlaufzeit proportional  $n^3$ , der Bahnradius proportional  $n^2$ .

Für Wasserstoff ist, wie bemerkt,  $E = e$ . Der Radius des ersten Bohrschen Kreises beim Wasserstoff wird also nach (4):

$$(7) \quad a_1 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m_0 e^2}.$$

Wir bestimmen ferner die Geschwindigkeit  $v_1$  im ersten Bohrschen Kreise und teilen sie durch die Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Das Verhältnis  $v_1/c$  nennen wir  $\alpha$ . Nach (3) ergibt sich

$$(8) \quad \alpha = \frac{v_1}{c} = \frac{2 \pi e^2}{c h}.$$

Mit den Zahlenwerten<sup>1)</sup>  $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ ,  $e/m_0 = 1,77 \cdot 10^7 \cdot c$ ,  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  (vgl. S. 211) ergibt sich

$$(9) \quad a = 0,532 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \quad \alpha = 7,29 \cdot 10^{-2}, \quad \alpha^2 = 5,32 \cdot 10^{-5}.$$

Der Wert von  $\alpha$  wird — als Konstante der Feinstruktur — für das folgende Kapitel maßgebend sein. Aus dem Werte von  $a_1$  ergibt sich als Durchmesser  $2a_1$  des Wasserstoffatoms in seinem „Normalzustande“ die Größenordnung  $10^{-8}$  cm, entsprechend den Vorstellungen, die man auf anderen Wegen (kinetische Gastheorie usw.) von den Atomgrößen gewonnen hat.

Durch die vorstehenden Rechnungen werden unsere allgemeinen Angaben über das Wasserstoffatom aus dem 2. Kapitel, § 3, Nr. 1, zahlenmäßig belegt. Zur Veranschaulichung sei auf Fig. 17 daselbst zurückverwiesen. Dort sind die drei ersten Bohrschen Kreise gezeichnet von den Radien  $a_1$ ,  $a_2 = 4a_1$ ,  $a_3 = 9a_1$ ; die Pfeile an diesen Kreisen bedeuten die Umlaufgeschwindigkeiten  $v_1$ ,  $v_2 = v_1/2$ ,  $v_3 = v_1/3$  [vgl. Gl. (3)], ihre nach außen hin abnehmende Länge zeigt die zunehmende Umlaufzeit des Elektrons. Diese quantentheoretisch ausgezeichneten Bahnen müssen als stationäre Bewegungszustände des Atoms gelten, sie dürfen nicht strahlen.

Wir berechnen nun die Energie des Elektrons in seinen verschiedenen Bahnen und begründen bei dieser Gelegenheit, weshalb wir soeben die erste Bahn als den Normalzustand des Atoms bezeichneten. Die Kernladung bezeichnen wir dabei wieder mit  $E$ . Die Energie setzt sich aus potentieller und kinetischer Energie zusammen. Die potentielle Coulombsche Energie ist mit Rücksicht auf (5)

$$(10) \quad E_{pot} = -\frac{eE}{a} = -\frac{4\pi^2 m_0 e^2 E^2}{n^2 h^2}.$$

Das negative Vorzeichen weist auf Anziehung hin. Bei Abstoßung würden wir, indem wir das Elektron vom Unendlichen her dem Kern nähern, Energie aufwenden müssen, wie bei einer zu spannenden Feder; dies würde dem positiven Vorzeichen ent-

<sup>1)</sup> Hier und im folgenden ist  $e$  in elektrischen („elektrostatischen“) Einheiten gemessen gedacht, wie aus dem obigen Ansatz für die Coulombsche Kraft hervorgeht. Nach der Schlußbemerkung im 1. Kapitel, § 3, mußten daher die am Ende von 1. Kapitel, § 2, angegebenen Werte von  $e$  und von  $e/m_0$  mit  $c = 3,00 \cdot 10^{10}$  multipliziert werden.

sprechen. Bei Anziehung gewinnen wir dementsprechend Energie, haben also negative Energie aufzuwenden.

Allgemein gilt im Coulombschen Felde die Regel (vgl. Zusatz 5 am Schlusse des Buches)

$$(11) \quad E_{kin} = -\frac{1}{2} E_{pot}.$$

Wir bestätigen diese Regel hier unmittelbar. Mit Rücksicht auf (3) ist nämlich

$$(12) \quad E_{kin} = \frac{m_0}{2} v^2 = \frac{2 \pi^2 m_0 e^2 E^2}{n^2 h^2},$$

was in der Tat nach Gl. (10) identisch ist mit der halben negativen potentiellen Energie. Bezeichnet  $W$  den konstanten Wert der Gesamtenergie, so ist nach (10) und (12)

$$(13) \quad W = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{2 \pi^2 m_0 e^2 E^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

Als Ergänzung zu unserem dritten Keplerschen Gesetz können wir etwa hinzufügen: Die Energiekonstanten der verschiedenen Bahnen verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der zugehörigen Quantenzahlen.

Unsere Zählung der Energie bringt es mit sich, daß wir der unendlich fernen Bahn die Energie Null beilegen. Dies hat zur Folge, daß die Energiekonstante für alle endlichen Bahnen negativ ausfällt. Da es weiterhin nur auf Energiedifferenzen ankommt, macht das negative Vorzeichen durchaus keine Schwierigkeit, trotzdem es dem Wesen des Energiebegriffs zu widersprechen scheint. Man würde aber, wie schon S. 175 bemerkt, sofort zu einem positiven Energiewerte gelangen, wenn man wirklich die Gesamtenergie des bewegten Elektrons berechnen, also außer der potentiellen und kinetischen auch zum Beispiel die im Felde des Elektrons enthaltene Eigenenergie mitzählen würde. Diese ist nach den Anschauungen der Relativitätstheorie (vgl. 5. Kap., § 1) einfach gleich  $m_0 c^2$ , also gleich einem Betrage, der die übrigen Energiebestandteile um ein Vielfaches übertreffen und das Vorzeichen ins Positive verwandeln würde. Ebenso könnte man die noch erheblich größere positive Eigenenergie des Kernes mitrechnen. Wegen des konstanten Wertes dieser Eigenenergien fallen dieselben aber bei der Bildung von Energiedifferenzen natürlich fort und werden daher bequemer von Anfang an fortgelassen.

Den algebraisch kleinsten Wert besitzt unsere Energiekonstante  $W$  auf der ersten Bahn. Nennen wir ihn  $W_1$ , so ist auf der 2., 3. Bahn  $W_2 = \frac{1}{4}W_1$ ,  $W_3 = \frac{1}{9}W_1$ . Diese Beträge sind  $> W_1$ , wegen  $W_1 < 0$ . Das Elektron kann also nur unter Energiezufuhr von einer inneren auf eine äußere Bahn gehoben werden. Es kann unter Energieabgabe von einer äußeren nach einer inneren Bahn herunterfallen. Die innerste Bahn ist daher die stabilste und stellt, wie wir sagten, den Normalzustand des umlaufenden Elektrons dar. Allgemeiner haben wir schon im vorigen Kapitel von diesen Vorstellungen Gebrauch gemacht bei der Deutung der Röntgenspektren, insbesondere bei Fig. 48 und 49.

Die Bohrsche Theorie hat zwei quantentheoretische Wurzeln, sie erwächst, wie in § 1 dieses Kapitels gesagt wurde, aus der Quantenbedingung für den Rotator einerseits und für den Oscillator andererseits. Bisher wurde nur die erste Bedingung benutzt. Die Quantenbedingung für den Oscillator tritt in Kraft, wenn wir uns nun zu der Strahlung des Atoms wenden.

Neben das Atom, welches die Strahlung anregt, stellt sich dann der „Äther“, welcher die Strahlung fortpflanzt. Man spricht zwar heutzutage nicht gern vom Äther, seitdem ihm durch die Relativitätstheorie seine materielle Existenz im älteren Sinne genommen ist (vgl. § 1 des nächsten Kapitels). Wir wollen hier mit dem Worte Äther nichts anderes ausdrücken, als die Möglichkeit von Schwingungszuständen mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$ , wie sie sich uns in der Erfahrung überall darbieten und durch die elektrodynamisch-optische Theorie näher umschrieben werden. In diesem Sinne definieren wir den Äther als Oscillator. Von dem S. 214 eingeführten harmonischen Oscillator unterscheidet sich aber der Oscillator „Äther“ (abgesehen von der räumlichen Anordnung und der raumzeitlichen Ausbreitung seiner Schwingungen, worauf es hier nicht ankommt) wesentlich dadurch, daß er jeder Schwingungszahl  $\nu$  fähig ist, das heißt, daß er von sich aus in jeder Farbe strahlen kann. Der Äther stellt also nicht einen Oscillator, sondern ein unendliches System von Oscillatoren dar, in dem die Eigenschwingungszahl kontinuierlich von Oscillator zu Oscillator variiert, sozusagen ein System von Orgelpfeifen mit unendlich kleinen Abstufungen der Tonhöhe.

Ein solches System von Oscillatoren denken wir uns neben das Atom gestellt. Wenn das Atom strahlt, ist es mit diesem

System von Oscillatoren gekoppelt und überträgt Energie auf dasselbe. Das Atom strahlt zwar nicht in seinen stationären Bahnen; bei einem Wechsel der Bahnen, wenn das Elektron aus einer kernferneren in eine kernnähere Bahn übergeht, wird dagegen Energie frei. Die Schärfe der Spektrallinien weist darauf hin, daß diese Energie sich in monochromatische Schwingungsenergie umsetzt (erste Hilfsannahme), daß sie also nur einen bestimmten Ätheroscillator unseres Systems erregt. Welcher Oscillator wird dieses sein? Darauf antwortet die Quantenbedingung des Oscillators: Derjenige Oscillator wird ansprechen, für den die vom Atom zur Verfügung gestellte Energie gleich einem ganzzahligen Vielfachen seines Energieelementes ist. Indem wir dieses Vielfache gleich 1 nehmen (zweite Hilfsannahme), kommen wir zu der zweiten quantentheoretischen Grundlage der Bohrschen Theorie

$$(14) \quad h\nu = W_a - W_e.$$

Die linke Seite ist das Energieelement des vom Atom angeregten Ätheroscillators. (Wir schreiben  $h\nu$ , nicht  $n h\nu$  gemäß der zweiten Hilfsannahme; wir schreiben  $h\nu$ , nicht  $\sum_i h\nu_i$  gemäß der ersten

Hilfsannahme.) Die rechte Seite ist die Differenz der Energiekonstanten des Atoms in seinem Anfangszustande ( $W_a$ ) und in seinem Endzustande ( $W_e$ ). Die Gleichsetzung beider Energieposten bestimmt die Schwingungszahl  $\nu$  der entstehenden Spektrallinie.

Gl. (14) trat uns bereits bei der Betrachtung der Röntgenspektren (vgl. S. 158) entgegen; sie wurde dort mit der allgemeinen Erfahrung begründet: Je größer die Spannung (die verfügbare Energie), desto größer die Härte der Röhre. Dieselbe Gleichung regelt als Einsteinsche Gleichung des lichtelektrischen Effektes (vgl. S. 197) den Umsatz von Schwingungsenergie in Bewegungsenergie sekundärer Kathodenstrahlen. Der Gültigkeitsbereich der Gl. (14) umfaßt also das Gesamtgebiet der Schwingungszustände, unabhängig von deren Frequenz und Anregungsart. Die hier gegebene Ableitung der Gl. (14) schließt sich an eine Arbeit von L. Flamm<sup>1)</sup> an; sie will (schon wegen der hervorgehobenen, dabei erforderlichen Hilfsannahmen) keine zwangläufige Begründung sein, sondern mehr eine einleuchtende physikalische Auffassung vermitteln, eine Auffassung, welche sich im 6. Kapitel, § 2, als ver-

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 19, 116 (1918); vgl. besonders S. 125.

allgemeinerungsfähig erweisen wird, wo wir statt „verfügbare Energie“ „verfügbares Impulsmoment“ setzen werden. Auf die großen Schwierigkeiten, welche dieser Auffassung insbesondere bei den Absorptionsvorgängen entgegenstehen, werden wir in Zusatz 6 am Schlusse des Buches eingehen.

In Gl. (14) tragen wir den Energiewert (13) ein. Für die Endbahn sei die Quantenzahl  $n$ , für die Anfangsbahn  $m > n$ . Es entsteht:

$$(15) \quad \nu = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$

Für das Wasserstoffatom ist  $E = e$ . Setzen wir noch

$$(16) \quad N = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3},$$

so ergibt sich aus (15) genau die Balmerische Serie in ihrer allgemeinen Form (5) von S. 227. Für andere wasserstoffähnliche Atome ( $\text{He}_+$ ,  $\text{Li}_{++}$  usw.) ist  $E = Ze$ , wo  $Z$  wie früher die Kernladungszahl oder die Ordnungszahl des Atoms bedeutet. Für solche Atome ergibt sich aus (15) entsprechend:

$$(17) \quad \nu = NZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$

Der durchschlagende Erfolg der Bohrschen Theorie gründet sich aber nicht nur auf die Herleitung der Balmerischen Formel, sondern namentlich auf die zahlenmäßige Berechnung der darin vorkommenden Rydberg-Ritzschen Konstanten  $N$ . Die universelle Natur dieser Konstanten war schon vor Bohr sicher und ihre Darstellbarkeit durch  $h$  und die Elektronendaten für viele wahrscheinlich. Aber erst die Bohrsche Theorie hat durch die Beziehung (16) volles Licht gebracht. Rechnen wir mit den Daten von S. 242:

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10}, \quad e/m_0 = 1,77 \cdot 10^7 \cdot c, \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27},$$

so folgt:

$$(18) \quad N = 3,27 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}.$$

Hierzu ist folgendes anzumerken: Indem wir das Energieelement des Oscillators gleich  $h\nu$  setzen, verstehen wir unter  $\nu$  die Schwingungszahl im gewöhnlichen Sinne, Dimension  $\text{sec}^{-1}$ . Wir wollten aber für die spektroskopischen Zwecke unter  $\nu$  verstehen die reziproke Wellenlänge, Dimension  $\text{cm}^{-1}$  (eigentlich als



Wellenzahl zu bezeichnen, die übliche Bezeichnung Schwingungszahl, die wir beibehalten haben, ist ungenau). Wir stellen also, wie S. 157 in Gl. (1) und (2) gegenüber:

$$\text{eigentliche Schwingungszahl sec}^{-1} \dots \nu = \frac{c}{\lambda},$$

$$\text{uneigentliche Schwingungszahl (Wellenzahl) cm}^{-1} \dots \nu = \frac{1}{\lambda}.$$

Hiernach müssen wir unsere Formeln (15) und (16) noch mit  $c = 3 \cdot 10^{10}$  dividieren, um von der eigentlichen Schwingungszahl zu der spektroskopischen Wellenzahl überzugehen. Dadurch wird aus (16) und (18)

$$(19) \quad N = \frac{2 \pi^2 m_0 e^4}{h^3 c} = 1,09 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Wert von  $N$  stimmt, bis auf die letzte nicht mehr ganz sichere Ziffer, mit dem Erfahrungswerte in Gl. (2) von S. 225  $N = 1,09678 \cdot 10^6$  überein. Die Bohrsche Theorie wird dadurch aufs eindrucksvollste bestätigt.

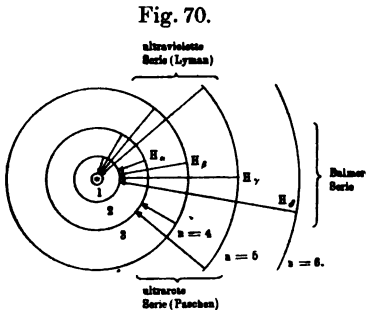
Man wird nun weiterhin den Sachverhalt umkehren und die theoretische Formel der Rydbergschen Konstanten benutzen, um eine der darin eingehenden Daten  $e$ ,  $m_0$  oder  $h$  zu korrigieren. In der Tat kennen wir die Rydbergsche Zahl mit einer Genauigkeit, wie wir sie bei den Messungen von  $e$ ,  $e/m_0$  oder  $h$  nie zu erreichen hoffen können. Wir werden dadurch auf das Problem der spektroskopischen Einheiten geführt, das wir allerdings erst im nächsten Kapitel lösen können, nachdem wir vorher im folgenden Paragraphen die Theorie der Rydbergschen Konstanten vertieft haben werden. Das Problem ist: Die universellen Konstanten  $e$ ,  $e/m_0$  und  $h$  zu berechnen aus rein spektroskopischen Daten mit „spektroskopischer Genauigkeit“.

In Fig. 70 fassen wir die Bohrsche Theorie nochmals anschaulich zusammen. Die ultraviolette Lymanserie ( $n = 1$ ), die sichtbare Balmerreihe ( $n = 2$ ) und die ultrarote Paschen-Ritzsche Serie ( $n = 3$ ) erscheinen dabei als Gegenstücke zu der  $K-L-M$ -Serie der Röntgenspektren in Fig. 48. Die Figur zeigt, ebenso wie die Rechnung [Gl. (4) dieses Paragraphen], das starke Anwachsen der Größe des Wasserstoffatoms mit der Größe der Quantenzahl  $n$ . Bohr<sup>1)</sup> sah darin eine Erklärung der Tatsache, daß die höheren Glieder der Balmerreihe selbst in hochevakuierten

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 26, 9 (1913).

Röhren meist nicht beobachtet werden, sondern nur von Nebelsternen her bekannt sind. Er argumentierte so: Der mittlere Abstand der Atome (im wesentlichen ihre freie Weglänge) muß größer sein als der Durchmesser der äußeren Bahn des Elektrons bei der Erzeugung der Spektrallinie, damit diese Linie bei der betreffenden Gasdichte emittiert werden kann. Für die 33. Linie der Balmerserie würde jener Abstand größer sein müssen als

$1,2 \cdot 10^{-5}$  cm, was einem Gasdruck kleiner als 0,02 mm Quecksilber entsprechen würde. Es scheint sich auf diese Weise die Möglichkeit zu ergeben, eine obere Grenze für den Druck des Wasserstoffgases in Nebelsternen zu finden, welche die Balmerserie ausstrahlen.



Indessen haben neuere Erfahrungen, wie J. Franck<sup>1)</sup> hervorhebt, diese Auffassung samt ihrer kosmologischen Folgerung widerlegt. Für das Erscheinen der höheren Serienlinien kommt es vor allem darauf an, daß dem Atom die nach dem  $h\nu$ -Gesetz erforderliche Anregungsenergie der fraglichen Linien zugeführt wird. Bei nicht ganz kleinem Druck kann aber wegen der häufigen Zusammenstöße keine große Energie in dem anregenden Elektron angesammelt werden; es sei denn, daß die Zusammenstöße, wie in He, N<sub>2</sub> und anderen Gasen von geringer Elektronenaffinität, ohne Energieverlust erfolgen. Unter solchen Umständen (z. B. sehr wenig H<sub>2</sub> in He von beispielsweise 40 mm Druck) werden trotz geringer freier Weglänge und häufigen Bahnstörungen die Serienlinien in großer Vollständigkeit emittiert.

Auch der S. 223 gerühmte und durch Fig. 65 dargestellte Linienreichtum der Absorptionsserien erklärt sich ähnlich: In dem zur Absorption gelangenden Lichtbündel sind alle Wellenlängen und daher auch alle Energiemengen  $h\nu$  enthalten. Daher erscheinen alle Absorptionslinien auf einmal.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Phys. 1, 1 (1920).

## § 4.

**Mitbewegung des Kerns. Abhängigkeit der wasserstoffähnlichen Spektren einschließlich der  $K_\alpha$ -Röntgenlinie von der Kernladung.**

Unser Zutrauen zu der im vorigen Paragraphen entwickelten Theorie des Wasserstoffspektrums wird gestärkt, wenn wir in diesem und dem folgenden Paragraphen zeigen können, daß gewisse feinere Folgerungen, die aus dem Bohrschen Bilde des Emissionsvorganges fließen, in der Erfahrung bestätigt werden.

Im vorigen Paragraphen wurde die Kernmasse als unendlich, der Kern als ruhend angenommen. Wir berücksichtigen jetzt, daß die Masse des Kernes endlich ist und sehen alsdann seine Mitbewegung voraus. Unser erstes Keplersches Gesetz von S. 241 sprechen wir daraufhin folgendermaßen aus:

Planet und Sonne bewegen sich je auf einem Kreise um ihren gemeinsamen Schwerpunkt.

Mit Bezug auf Fig. 71 sei  $m$  die Masse des Planeten,  $M$  die der Sonne. Nach dem Schwerpunktsatze bleibt der Schwerpunkt  $S$  von  $m$  und  $M$  in Ruhe.  $m$  und  $M$  bewegen sich also diametral zueinander um  $S$  mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ . Sei  $a$  der Abstand  $Sm$ ,  $A$  der Abstand  $SM$ . Dann gilt

$$(1) \quad a m = A M,$$

woraus auch folgt

$$(2) \quad a = (a + A) \frac{M}{M + m}, \quad A = (a + A) \frac{m}{M + m}.$$

Die klassische Bedingung (S. 240) verlangt jetzt Gleichheit der Coulombschen Anziehung nicht nur mit der Zentrifugalkraft des Planeten, sondern auch mit der der Sonne. Also

$$m a \omega^2 = M A \omega^2 = \frac{e E}{(a + A)^2}.$$

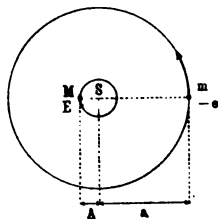
Diese Doppelgleichung reduziert sich wegen (1) auf eine einfache Gleichung; indem wir  $a$  aus (2) einsetzen und unter  $\mu$  eine aus den Massen  $m$  und  $M$  „resultierende“ Masse:

$$(3) \quad \mu = \frac{M m}{M + m}$$

verstehen, erhalten wir

$$(4) \quad \mu (a + A)^2 \omega^2 = e E;$$

Fig. 71.



gleichbedeutend mit (3) ist die folgende Definition von  $\mu$ :

$$(5) \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}.$$

Zu der klassischen kommt die quantentheoretische Bedingung. Diese betrifft das Impulsmoment  $p$  des Rotators. Dasselbe setzt sich jetzt zusammen aus dem Impulsmoment des Planeten  $ma^2\omega$  und dem der Sonne  $MA^2\omega$ , also

$$p = ma^2\omega + MA^2\omega.$$

Wir schreiben dafür nach Gl. (1), (2) und (3) der Reihe nach

$$p = ma(a+A)\omega = \frac{mM}{M+m}(a+A)^2\omega = \mu(a+A)^2\omega.$$

Die quantentheoretische Bedingung verlangt:  $2\pi p = nh$ , also

$$(6) \quad \mu(a+A)^2\omega = \frac{nh}{2\pi}.$$

Die Gl. (4) und (6) stimmen überein mit den Gl. (1) und (2) des vorigen Paragraphen, nur daß  $\mu$  und  $a+A$  an Stelle von  $m_0$  und  $a$  getreten sind. Infolgedessen können wir die Auflösung dieser Gleichungen aus (4) des vorigen Paragraphen übernehmen. Es ergibt sich

$$(7) \quad a+A = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e E}, \quad \omega = \frac{8\pi^3 \mu e^2 E^2}{n^2 h^3}.$$

Die potentielle Energie zwischen Sonne und Planet ist jetzt [vgl. (10) des vorigen Paragraphen]:

$$E_{pot} = -\frac{eE}{a+A} = -\frac{4\pi^2 \mu e^2 E^2}{n^2 h^2}.$$

Die kinetische Energie ist abermals gleich dem halben Negativen von der potentiellen Energie (in Zusatz 5 am Schlusse des Buches wird dieser Satz auch für mitbewegte Kerne bewiesen), daher die Gesamtenergie

$$(8) \quad W = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{2\pi^2 \mu e^2 E^2}{n^2 h^2}.$$

Der Umstand, daß hier die „resultierende“ Masse von Sonne und Planet eingeht, weist darauf hin, daß es sich nunmehr um die Energiekonstante der gemeinsamen Bewegung beider Massen (ihrer Relativbewegung) handelt. Für diese gemeinsame Bewegung gibt es eine diskrete Folge gequantelter Bewegungszustände, die aus der Mannigfaltigkeit aller Bewegungszustände durch die Quantenzahl  $n$  herausgehoben wird, gerade so, wie für die früher behandelten Bahnen des Planeten allein.

Wir betrachten den Übergang aus einem anfänglichen Bewegungszustande (Energiekonstante  $W_a$ , Quantenzahl  $m$ ) in einen Endbewegungszustand (Energiekonstante  $W_e$ , Quantenzahl  $n < m$ ) und nehmen an, daß sich die frei werdende Energie  $W_a - W_e$  wieder in monochromatische Strahlung umsetzt, nach Gl. (14) des vorigen Paragraphen. Die frei werdende Energie stammt dabei jetzt nicht nur vom Planeten, sondern auch von der Sonne her; beim Übergange ändert sich zugleich mit der Planetenbahn auch die Bahn der Sonne in einem durch den Wechsel der Quantenzahlen fest gegebenen Verhältnis. Als Spektralformel ergibt sich auf diesem Wege ersichtlich wieder die Gl. (15) des vorigen Paragraphen, nur mit  $\mu$  an Stelle von  $m_0$  geschrieben. Infolgedessen haben wir für die Rydbergsche Zahl

$$(9) \quad N = \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{h^3} = \frac{2 \pi^2 m_0 e^4}{h^3 \left(1 + \frac{m_0}{M}\right)} = \frac{N_\infty}{1 + \frac{m_0}{M}}.$$

Hier wurde für  $\mu$  der Wert aus Gl. (3) eingesetzt, wobei  $m_0$  für  $m$  substituiert und mit  $M$  in den Nenner dividiert wurde. Die Bezeichnung  $N_\infty$  weist auf den früheren Wert von  $N$  in Gl. (16) des vorigen Paragraphen hin, welcher in der Tat unter Annahme eines ruhenden Kernes ( $M = \infty$ ) erhalten wurde. Gl. (9) enthält folgendes merkwürdige Resultat:

Durch die Mitbewegung des Kernes wird die Rydbergsche Zahl verkleinert im Verhältnis von  $\left(1 + \frac{m_0}{M}\right):1$ . Die Rydbergsche Zahl ist am kleinsten für Wasserstoff, nämlich

$$(10) \quad N_{\text{H}} = \frac{N_\infty}{1 + \frac{m_0}{m_{\text{H}}}},$$

sie ist größer für Helium, nämlich

$$(11) \quad N_{\text{He}} = \frac{N_\infty}{1 + \frac{m_0}{m_{\text{He}}}} = \frac{N_\infty}{1 + \frac{1}{4} \frac{m_0}{m_{\text{H}}}},$$

und nähert sich für wachsendes Atomgewicht der vom Atomgewicht unabhängigen universellen Grenze  $N_\infty$ , die im vorigen Paragraphen als Rydbergsche Zahl schlechtweg mit  $N$  bezeichnet wurde.

Auch dieses Resultat verdanken wir Bohr. Bohr bemerkte bereits, daß man aus der spektroskopischen Bestimmung von  $N_{\text{H}}$

und  $N_\infty$  oder, was praktisch besser ausführbar ist, aus derjenigen von  $N_H$  und  $N_{He}$  die Größe  $m_0/m_H$  gewinnen könne. In der Tat folgt aus (10) und (11)

$$(12) \quad \frac{m_0}{m_H} = \frac{N_{He} - N_H}{N_H - \frac{1}{4}N_{He}}.$$

Die Bestimmung von  $m_0/m_H$  in Gl. (12) kommt der Bestimmung der spezifischen Elektronenladung  $e/m_0$  gleich. In der Tat ist

$$(13) \quad \frac{m_0}{m_H} = \frac{\frac{e}{m_H}}{\frac{e}{m_0}}.$$

$e/m_H$  ist die spezifische Ionenladung, die elektrochemische Äquivalentladung<sup>1)</sup> aus dem 1. Kapitel, § 2, also eine sehr genau bekannte Zahl (Zahlenwert 96494 Coulomb). Eine genaue spektroskopische Bestimmung von  $m_0/m_H$  bedeutet also zugleich eine genaue Kenntnis von  $e/m_0$ , eine genauere vermutlich, als man je aus Ablenkungsversuchen mit Kathodenstrahlen wird erhalten können. Dadurch haben wir uns dem Ziel, das wir Ende des vorigen Paragraphen für das Problem der spektroskopischen Einheiten aufgestellt haben, um einen weiteren Schritt genähert: Indem wir statt des einen Wertes von  $N = N_\infty$  in Gl. (16) des vorigen Paragraphen die zwei Werte  $N_H$  und  $N_{He}$  aus den vorstehenden Gl. (10) und (11) benutzen, erhalten wir statt einer zwei Gleichungen zur Bestimmung der drei universellen Einheiten  $e$ ,  $e/m_0$  und  $h$ . Die erforderliche dritte derartige Beziehung werden wir im nächsten Kapitel kennen lernen.

Zunächst müssen wir erörtern, wie sich der Unterschied zwischen  $N_H$  und  $N_{He}$  in der Erfahrung feststellen läßt. Die

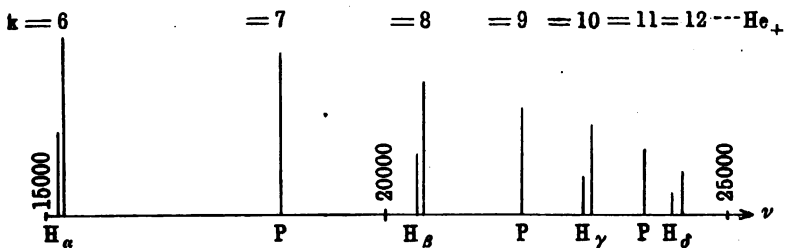
<sup>1)</sup> Genau genommen wäre dabei der Unterschied zwischen  $m_H$  und  $m_H^* = 1,008 m_H$  zu beachten, auf den in der Anmerkung am Schlusse des 3. Kap., § 2, hingewiesen wurde. Bei der Mitbewegung des Kerns handelt es sich um die wirkliche Masse  $m_H^*$  des Wasserstoffatoms, nicht um die Masse des gedachten Wasserstoffatoms  $m_H = 1/L$ , auf die man sich bei der Elektrolyse zur Definition der chemischen Äquivalentladung bezieht. Infolgedessen wäre in Gl. (13)  $m_H$  genau genommen zu ersetzen durch  $m_H^*$ , und  $e/m_H^* = 9649,4/1,008$  zu nehmen. Ebenso wäre in Gl. (10) statt  $m_H$  zu schreiben  $m_H^*$ , dagegen nicht in Gl. (11), weil das wirkliche Atomgewicht von He gleich dem Vierfachen des idealen, nicht des wirklichen Atomgewichtes von H ist. Auch in Gl. (12) wäre daraufhin eine Korrektion anzubringen, die man bei der genauen Zahlenberechnung berücksichtigen muß, die wir aber im Text unterdrücken durften.

Möglichkeit hierzu bieten die Serien von ionisiertem He, von denen in § 2 die Rede war. Diejenige  $\text{He}_+$ -Serie, deren Bestandteil die Pickeringserie (sogenannte II. Nebenserie des Wasserstoffs) ist, schreiben wir im Anschluß an Gl. (7a) von S. 228:

$$(14) \quad \nu = 4 N_{\text{He}} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{k^2} \right) = \begin{cases} N_{\text{He}} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) & \dots k = 2m \\ N_{\text{He}} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(m + \frac{1}{2})^2} \right) & \dots k = 2m + 1. \end{cases}$$

Die (sachlich nicht gerechtfertigte) Zerlegung in zwei Teile bringt zum Ausdruck, daß der Bestandteil von geradem  $k$  ( $k = 2m$ ) nahezu mit der Balmerserie zusammenfällt, während der andere Bestandteil ( $k = 2m + 1$ ) die früher angegebene Form der

Fig. 72.



Pickeringserie hat. Die jetzige zusammenfassende Formel (14) ergibt sich unmittelbar aus der Formel (17) des vorigen Paragraphen, wenn wir darin  $n = 4$ ,  $m = k$  und  $Z = 2$  setzen. In der Tat ist das  $\text{He}_+$ -Atom „wasserstoffähnlich“; es besteht wie das H-Atom aus einem Kern und einem Elektron und unterscheidet sich von ihm zunächst nur durch die doppelte Kernladung ( $Z = 2$ ). Seine Spektrallinien sind daher in der allgemeinen Balmer-ähnlichen Formel (17) des vorigen Paragraphen enthalten. Als feinerer gegenwärtig für uns wesentlicher Unterschied kommt aber hinzu die Verschiedenheit der Kernmasse. Diese ist nicht, wie beim Wasserstoff,  $m_{\text{H}}$ , sondern  $m_{\text{He}}$ ; infolgedessen war das frühere  $N = N_{\text{H}}$  in (14) zu ersetzen durch  $N_{\text{He}}$ .

In Fig. 72 stellen wir die gegenseitige Lage der  $\text{He}_+$ -Linien aus Gl. (14) zu den Balmerlinien dar. Die Länge der Linien soll schematisch ihre Intensität angeben, unter der Annahme, daß es sich um ein Gemisch von  $\text{He}_+$  mit etwas H handelt. Deshalb sind die Balmerlinien kürzer gezeichnet als die benachbarten

He<sub>+</sub>-Linien. Der Lagenunterschied beider entspricht dem Unterschied von  $N_{\text{He}}$  gegen  $N_{\text{H}}$ ; da  $N_{\text{He}} > N_{\text{H}}$ , sind die Heliumlinien gegen die Balmerlinien etwas nach Violett verschoben. Zwischen die Heliumlinien  $k = 2m$  ordnen sich die Linien  $P$  der Pickeringserie, das heißt die Heliumlinien  $k = 2m + 1$ , ein, und zwar wie S. 228 betont, mit stetiger Intensitätsfolge.

Die S. 228 zitierte Untersuchung Paschens gibt für die Wellenlängen der Heliumlinien und die benachbarten Balmerlinien die folgenden (hier auf die erste Dezimale abgekürzten) Werte in Ångströmeinheiten, welche die theoretisch vorhergesagte Violettverschiebung bestätigen:

Tabelle 25.

	He <sub>+</sub>	H
$k = 6$ . . . . .	6560,1	6562,8 (H <sub>α</sub> )
$k = 7$ . . . . .	5411,6	—
$k = 8$ . . . . .	4859,3	4861,3 (H <sub>β</sub> )
$k = 9$ . . . . .	4561,6	—
$k = 10$ . . . . .	4338,7	4340,5 (H <sub>γ</sub> )
$k = 11$ . . . . .	4199,9	—
$k = 12$ . . . . .	4100,0	4101,7 (H <sub>δ</sub> )

Nach unserer ganzen Entwicklung können wir diese Violettverschiebung der Heliumlinien gegen die Balmerlinien als sicheres Anzeichen für die Mitbewegung der Kerne bei den stationären Bewegungsformen des Atoms ansehen oder, genauer gesagt, für die unterschiedliche Mitbewegung des schwereren Heliumkernes gegenüber der des leichteren Wasserstoffkernes. Die Linienabstände in Fig. 72 spiegeln die kleinen Schwerpunktsabstände des Kernes in Fig. 71 wieder; sie geben uns zugleich sichere Kunde davon, daß in unserem intratomaren Planetensystem der Schwerpunktssatz der gewöhnlichen Mechanik in Kraft bleibt.

Es versteht sich von selbst, daß diese tiefgehende Probe auf unser Atommodell nur möglich ist dank der außerordentlichen Genauigkeit der spektroskopischen Methoden, durch die sich Wellenlängenunterschiede von  $\frac{1}{2}$  Prom. noch mit größter Sicherheit feststellen lassen.

Aus dem Unterschiede in den Wellenlängen der He<sub>+</sub>-Linien gegen die H-Linien bzw. aus den Wellenlängen aller von ihm



gemessenen  $\text{He}_+$ -Linien bestimmt Paschen den Wert von  $N_{\text{He}}$  und  $N_{\text{H}}$ . Er findet (wir geben die Zahlen absichtlich hier mit allen Dezimalen an):

$$(15) \quad \begin{cases} N_{\text{He}} = 109\,722,144 \pm 0,04, \\ N_{\text{H}} = 109\,677,691 \pm 0,06. \end{cases}$$

Nach Gl. (12) berechnet<sup>1)</sup> sich daraus [vgl. auch die in der Anmerkung zu Gl. (13) angedeutete Korrektur]:

$$(16) \quad \frac{m_{\text{H}}^*}{m_0} = 1846,9, \quad \frac{e}{m_0} = 1,7686 \cdot 10^7 \cdot c.$$

Der letztere Wert ist fast identisch mit einem beim Zeeman-effekt, also auf halbspektroskopischem Wege, gewonnenen Werte (Wellenlängenmessung + Messung eines Magnetfeldes) und stellt wohl den zurzeit genauesten Wert dieser Größe dar. Nach Gl. (10) oder (11) schließt man mit Paschen bzw. Flamm aus  $N_{\text{H}}$  oder  $N_{\text{He}}$  auf

$$(17) \quad N_{\infty} = 109\,737,11 \pm 0,06.$$

In der Reihe der wasserstoffähnlichen Spektren würde sich an das H- und das  $\text{He}_+$ -Spektrum nunmehr anschließen das Spektrum von  $\text{Li}_{++}$ , das heißt des zweifach ionisierten Lithiums. Dieses besteht abermals aus einem Kern und einem Elektron, sein Spektrum fällt daher unter die allgemeine Form der Gl. (17) des vorigen Paragraphen mit  $Z = 3$ . Wir schreiben diese Gleichung mit Rücksicht auf die Mitbewegung des Li-Kernes

$$m_{\text{Li}} = 6,94 m_{\text{H}}, \quad N_{\text{Li}} = \frac{N_{\infty}}{1 + \frac{m_0}{m_{\text{Li}}}} = \frac{N_{\infty}}{1 + \frac{1}{6,94} \frac{m_0}{m_{\text{H}}}}$$

in die folgenden zwei Formen:

$$(18) \quad \begin{cases} \nu = 9 N_{\text{Li}} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \\ \nu = N_{\text{Li}} \left( \frac{1}{\left(\frac{n}{3}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{m}{3}\right)^2} \right). \end{cases}$$

Die erste dieser Formen ist die sachgemäße, in der zweiten wird durch die dreifache Kernladung von Li das Auftreten des

<sup>1)</sup> Vgl. L. Flamm, Physik. Zeitschr. 18, 518 (1917). Die von Paschen berechneten Zahlen weichen von den obigen um einige Promille ab, da er als Atomgewicht von He 3,99 statt 4,00 nimmt.

Nenners 3 in der Serienformel vorgetauscht, gerade so, wie bei  $\text{He}_+$  das Auftreten des Nenners 2, welches die irrtümliche Deutung seiner Linien als Hauptserie und II. Nebenserie des Wasserstoffs veranlaßte. Auf das besondere Interesse, welches die Serien von Li beanspruchen können, wurde bereits im 2. Kap., § 3, Nr. 6 hingewiesen. Leider sind diese Serien im Laboratorium noch nicht gefunden. Bohr macht es aber wahrscheinlich, daß einzelne Linien in gewissen Nebelsternen des Wolf-Rayet-Typus dieses Ursprungs sein mögen. Diese Sterne zeigen charakteristischerweise die Pickeringserie in besonderer Stärke; ihr physikalischer Zustand scheint also die Ionisierung der Atome zu begünstigen und könnte daher auch zur Entstehung von  $\text{Li}_{++}$  führen. Da sich aber die betreffenden Serien bisher nicht vollständig in jenen Sternen nachweisen lassen, so wollen wir hier auf die zahlenmäßige Verfolgung der Bohrschen Vermutung nicht eingehen.

Vielmehr wollen wir in der Reihe der wasserstoffähnlichen Spektren sogleich bis zu Elementen von beliebigem Atomgewicht vorschreiten. Nehmen wir an, daß dem Element der Ordnungszahl  $Z$  durch intensive Ionisierung alle Elektronen bis auf eins entzogen sind oder, was auf dasselbe herauskommt, daß seine Elektronen bis auf eins aus der Kernnähe an die Peripherie des Atoms entfernt sind, so werden die von diesem einen Elektron in der Nähe des Kernes beschriebenen Bahnen durch dieselben einfachen Gesetze beherrscht, wie beim Wasserstoffelektron, und die Spektren, welche aus dem Wechsel dieser Bahnen entspringen, werden wieder durch die Gl. (17) des vorigen Paragraphen bestimmt. Die hier vorkommende Rydbergsche Zahl  $N$  werden wir bei den schwereren Elementen mit unserem  $N_\infty$  identifizieren können. Für die Quantenzahlen  $n$  und  $m > n$  wollen wir die einfachsten Werte  $n = 1$ ,  $m = 2$  einsetzen. Wir erhalten dann

$$(19) \quad \frac{\nu}{N} = Z^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß durch den Faktor  $Z^2$ , zumal bei den schwereren Elementen, diese Schwingungszahl aus dem sichtbaren Gebiete weit in das Ultraviolette hinaus verlegt wird. Schon beim Wasserstoff ( $Z = 1$ ) gehörte die durch (19) dargestellte Linie zur ultravioletten Lymanserie. Sie tritt mit zunehmendem  $Z$  in das Röntgengebiet über. In der Tat stellt Gl. (19) im wesentlichen die Hauptlinie der  $K$ -Serie des Röntgenspektrums, die  $K_\alpha$ -Linie, dar. Für diese leiteten wir im 3. Kap.,

§ 4, auf empirischem Wege aus der Zusammenstellung der Beobachtungen in Fig. 53 die Moseleysche Formel (4) von S. 175 ab

$$(20) \quad \frac{\nu}{N} = (Z - 1)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

Mit der Gl. (19) verglichen scheint sie anzudeuten, daß nicht alle Elektronen aus der Kernnähe entfernt sind, sondern daß ein dem Kern benachbartes Elektron vorhanden ist, welches die Kernladungszahl  $Z$  um eine Einheit abschirmt. Diese Deutung ist indessen voreilig, wie wir sogleich sehen werden; auch ist die Moseleysche Formel, wie bereits am Ende von § 4 des 3. Kapitels betont wurde, nur eine erste Näherung. Wir wollen aber zunächst auf den Unterschied der Formeln (19) und (20) kein Gewicht legen, sondern unser Augenmerk richten auf die allgemeine Übereinstimmung zwischen unserer theoretischen Erwartung, die zu Gl. (19) führte, und dem empirischen Befund, der wenigstens im groben in Gl. (20) niedergelegt ist. Wir können dann feststellen:

Unabhängig von dem genaueren Aufbau des Atoms herrscht in seinem Innersten das Feld der Kernladung vor. Das Elektron, welches die  $K_\alpha$ -Linie erzeugt, verhält sich der Hauptsache nach so, als ob es nur dem Kern gegenüberstände. Die Spektralformel der  $K_\alpha$ -Linie hat im wesentlichen den einfachsten Typus der wasserstoffähnlichen Linien.

Um zu einem näheren Verständnis der  $K_\alpha$ -Emission vorzudringen, müssen wir nach dem Vorgange von Debye<sup>1)</sup> die Annahme fallen lassen, als ob zuvor alle Elektronen bis auf eins aus der Kernnähe entfernt wären. Vielmehr wissen wir aus § 3 des vorigen Kapitels, daß bei der Anregung zur  $K$ -Emission nur ein Elektron dem  $K$ -Ringe entzogen und an die Atomperipherie herausbefördert wird. Dieses eine fehlende Elektron wird bei der Erzeugung der  $K_\alpha$ -Linie dem  $K$ -Ringe aus dem nächstfolgenden  $L$ -Ringe ersetzt. Sei  $p$  die normale Zahl der Elektronen im  $K$ -Ringe,  $q$  diejenige im  $L$ -Ringe. Wir denken uns beide Ringe als kreisförmig und die  $p$  bzw.  $q$  Elektronen auf ihnen äquidistant verteilt. Dann läßt sich der Anfangs- und Endzustand des Atoms bei der  $K$ -Emission durch das folgende Schema kennzeichnen:

	$K$ -Ring	$L$ -Ring
Anfangszustand . . . . .	$p - 1$	$q$
Endzustand . . . . .	$p$	$q - 1$

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 18, 276 (1917).

Die äußeren auf den  $L$ -Ring folgenden Atomringe können dabei außer Betracht bleiben, da sie durch die  $K_\alpha$ -Emission nicht (oder nicht wesentlich) in Mitleidenschaft gezogen werden.

Es handelt sich nun darum, die Energiekonstanten für den  $K$ - und  $L$ -Ring, zunächst bei normaler Besetzung mit Elektronen, zu ermitteln. Wir behaupten, daß sie gegeben sind durch

$$(21) \quad \begin{cases} K\text{-Ring: } W = -p \frac{N h Z_2}{1^2} Z_{\text{eff}}, & Z_{\text{eff}} = Z - s_p, \\ L\text{-Ring: } W = -q \frac{N h}{2^2} Z_{\text{eff}}^2, & Z_{\text{eff}} = Z - p - s_q, \end{cases}$$

und daß gleichzeitig die Radien der Ringe gemäß Gl. (5) von S. 73 sich berechnen aus

$$(22) \quad \begin{cases} K\text{-Ring: } a = \frac{1^2 a_1}{Z_{\text{eff}}}, & Z_{\text{eff}} = Z - s_p, \\ L\text{-Ring: } a = \frac{2^2 a_1}{Z_{\text{eff}}}, & Z_{\text{eff}} = Z - p - s_q, \end{cases}$$

wo  $a_1$  den Radius des ersten Bohrschen Kreises beim Wasserstoff bedeutet.

Zum Beweise stellen wir, ebenso wie S. 240, die klassische und quantentheoretische Bedingung zur Bestimmung von  $a$  und  $\omega$ , Radius und Winkelgeschwindigkeit, sei es im  $K$ - oder im  $L$ -Ringe, auf. Bei der klassischen Bedingung ist außer der Zentrifugalkraft und der Anziehung des Kerns die Abstoßung durch die Elektronen eines eventuellen inneren Ringes sowie diejenige durch die Elektronen des gleichen Ringes zu berücksichtigen, um dessen Radius es sich handelt. Die letztere Abstoßung beträgt nach Gl. (17) und (18) von S. 82 ( $n = p$  bzw.  $q$  für den  $K$ - bzw.  $L$ -Ring):

$$\frac{e^2}{a^2} s_n, \quad s_n = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^{k=n-1} \frac{1}{\sin \frac{\pi k}{n}}.$$

Die Abstoßung des  $K$ -Ringes auf ein Elektron des  $L$ -Ringes beträgt, wenn man sich den  $K$ -Ring näherungsweise auf den Kern zusammengezogen denkt,  $\frac{e^2 p}{a^2}$ . Die klassische Bedingung wird daher

$$(23) \quad \begin{cases} \text{für den } K\text{-Ring: } m_0 a \omega^2 = \frac{e^2 Z}{a^2} - \frac{e^2 s_p}{a^2} = \frac{e^2 Z_{\text{eff}}}{a^2}, \\ \text{für den } L\text{-Ring: } m_0 a \omega^2 = \frac{e^2 Z}{a^2} - \frac{e^2 p}{a^2} - \frac{e^2 s_q}{a^2} = \frac{e^2 Z_{\text{eff}}}{a^2} \end{cases}$$

bei gleicher Bedeutung von  $Z_{\text{eff}}$  wie in (21) und (22). Die quantentheoretische Bedingung bleibt gegen den Fall des Wasserstoffes ungeändert und besagt, daß jedes Elektron des  $K$ -Ringes mit einem, jedes des  $L$ -Ringes mit zwei Quanten Impulsmoment rotiere. Also

$$(24) \quad \begin{cases} K\text{-Ring: } m_0 a^2 \omega = \frac{h}{2\pi}, \\ L\text{-Ring: } m_0 a^2 \omega = \frac{2h}{2\pi}. \end{cases}$$

Wie man sieht, entstehen die jetzigen Bedingungen (23) und (24) aus den früheren Gl. (1) und (2) von S. 240, wenn man dort setzt

$$(25) \quad E = e Z_{\text{eff}} \quad \text{und} \quad n = 1 \text{ bzw. } = 2.$$

Deshalb können wir auch das Ergebnis dieser Gleichungen bezüglich des Wertes von  $a$  aus den dortigen Gl. (4) entnehmen. Diese sind aber mit den zu beweisenden Gl. (22) bei Berücksichtigung von (25) identisch.

Um zur Energieberechnung überzugehen, haben wir neben der potentiellen Energie des Kernes und (beim  $L$ -Ring) derjenigen der kernnäheren  $K$ -Elektronen

$$-\frac{e^2 Z}{a} \quad \text{und} \quad +\frac{e^2 p}{a}$$

die potentielle Energie der Elektronen des betrachteten Ringes auf eines unter ihnen zu berücksichtigen. Letztere ist nach Gl. (20) auf S. 83 ( $n = p$  bzw.  $q$  für den  $K$ - bzw.  $L$ -Ring):

$$\frac{2 e^2 s_n}{a}$$

Die potentielle Energie auf alle Elektronen des betreffenden Ringes wird daher [vgl. auch Gl. (21) von S. 83]:

$$(26) \quad \begin{cases} K\text{-Ring: } -p \frac{e^2 Z}{a} + p \frac{e^2 s_p}{a} = -p \frac{e^2 Z_{\text{eff}}}{a}, \\ L\text{-Ring: } -q \frac{e^2 Z}{a} + q \frac{e^2 p}{a} + q \frac{e^2 s_q}{a} = -q \frac{e^2 Z_{\text{eff}}}{a}. \end{cases}$$

Hieraus entstehen aber die zu beweisenden Ausdrücke in den Gl. (21), wenn man den Wert von  $a$  aus (22) einsetzt und berücksichtigt, daß auch jetzt (vgl. Zusatz 5 am Schlusse des Buches) die Gesamtenergie gleich der Hälfte der potentiellen Energie ist.

Für die Ausstrahlung beim Übergange des Atoms aus dem Anfangszustande in den Endzustand benutzen wir als Quantenbedingung für den Ätheroscillator (vgl. S. 245):

$$(27) \quad h\nu = W_a - W_e.$$

Indem wir hier die Werte aus (21) einsetzen, treten die auf den Endzustand bezüglichen Terme mit positivem, die auf den Anfangszustand mit negativem Vorzeichen auf. Bezüglich der für den Anfangs- und Endzustand verschiedenen Bedeutung von  $Z_{eff}$  ist auf das obige Schema der  $K_\alpha$ -Erzeugung zu verweisen. Man erhält dann aus (27):

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\nu}{N} &= p \frac{(Z - s_p)^2}{1^2} - (p - 1) \frac{(Z - s_{p-1})^2}{1^2} \\ &+ (q - 1) \frac{(Z - p - s_{q-1})^2}{2^2} - q \frac{(Z - p + 1 - s_q)^2}{2^2}. \end{aligned} \right.$$

Das so erhaltene Resultat sieht viel verwickelter aus als unsere Gl. (19), auf die wir durch direkte Verallgemeinerung der Balmerschen Formel geführt wurden. Daß trotzdem ein enger Zusammenhang zwischen (28) und (19) besteht, erkennt man, wenn man (28) nach Potenzen von  $Z$  entwickelt. Man erhält

$$(29) \quad \frac{\nu}{N} = Z^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) - 2Z \left( D_p - D_q - \frac{p - q}{4} \right) + C$$

mit den Abkürzungen

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} D_p &= p s_p - (p - 1) s_{p-1}, \quad D_q = q s_q - (q - 1) s_{q-1}, \\ C &= p s_p^2 - (p - 1) s_{p-1}^2 + (q - 1) \frac{(p + s_{q-1})^2}{4} - q \frac{(p + 1 + s_q)^2}{4}. \end{aligned} \right.$$

Wir sehen also: Gl. (19) ist das erste Glied der Entwicklung von Gl. (28) nach Potenzen von  $Z$ . Die Wasserstoffähnlichkeit der  $K$ -Emission läßt sich verstehen, nicht nur unter der obigen provisorischen Annahme, daß, wie beim Wasserstoff, ein einzelnes Elektron diese Emission bewirke, sondern auch unter unserem jetzigen Bilde der mehrfach besetzten Elektronenringe. Zugleich versteht man, weshalb sowohl unsere Gl. (19) als auch die Moseleysche Gl. (20) den wirklichen Verhältnissen nur angenähert gerecht wird.

Es handelt sich nun weiter darum, durch Wahl der ganzen Zahlen  $p$  und  $q$  einen möglichst engen Anschluß der Gl. (28) an

die Beobachtungen der  $K_\alpha$ -Linie zu erzielen. Nach J. Kroo<sup>1)</sup> wird diese erreicht durch die Werte

$$(31) \quad p = 3, \quad q = 9.$$

Um den Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung hinreichend empfindlich zu machen, vergleicht man nicht die beobachteten und berechneten Werte von  $\nu/N$  selbst, sondern den Unterschied dieser Werte gegen das erste Glied rechts in Gl. (29), also die Größe

$$\Delta = \frac{3}{4} Z^2 - \frac{\nu}{N} = 2 Z \left( D_p - D_q - \frac{p-q}{4} \right) - C,$$

welche wegen ihrer Abhängigkeit von  $p$  und  $q$  einen Schluß auf die richtige Wahl von  $p$  und  $q$  zuläßt. Aus sogleich zu bezeichnenden Gründen hat man den Vergleich zu beschränken auf die niedrigsten Werte von  $Z$ , für welche noch Beobachtungen der  $K_\alpha$ -Linie vorliegen (vgl. Tab. 13 von S. 173), nämlich  $Z = 11$ , Na;  $Z = 12$ , Mg;  $Z = 13$ , Al. Es ergibt sich

$Z$	$\Delta$	
	beob.	ber. nach (29) u. (31)
11	14,5	14,4
12	16,1	16,1
13	17,7	17,8

Die Übereinstimmung liegt hier durchaus innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtungen. Bei höheren Werten von  $Z$  wird die Übereinstimmung weniger befriedigend. Zum Teil liegt dies daran, daß hier die Beobachtungen weniger genau sind, zum anderen Teil aber daran, daß alsdann Gl. (29) nicht mehr ausreicht. Bei größeren  $Z$  ist nämlich, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden, Gl. (29) durch eine „Relativitätskorrektion“ zu berichtigen, welche der Veränderlichkeit der Elektronenmasse bei zunehmender Geschwindigkeit im Sinne der Gl. (2) von S. 24 Rechnung trägt. Auf einen endgültigen Vergleich zwischen unserer Formel (29) und den Beobachtungen müssen wir daher an dieser Stelle verzichten.

Das Ergebnis  $p = 3, q = 9$  besagt: Im normalen Zustande ist der  $K$ -Ring mit 3, der  $L$ -Ring mit 9 Elektronen besetzt. Dies Ergebnis steht im Zusammenhang mit unserer früheren Vermutung (vgl. 2. Kap., § 6, S. 113), nach der sich die Besetzungszahlen der Elektronenringe im wesentlichen durch die Periodenzahlen des natürlichen Systems bestimmen sollten, sowie

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 19, 307 (1918).

mit der ebenfalls früher in Betracht gezogenen Möglichkeit (vgl. S. 113), daß durch die Einwanderung von Elektronen aus den äußeren in die inneren Ringe diese Besetzungszahlen beim schrittweisen Aufbau der Atome um einige Einheiten erhöht werden mögen. Die Periodenzahlen sind in den ersten beiden Perioden 2 und 8; unsere Besetzungszahlen übertreffen diese je um eine Einheit.

Trotz dieser bemerkenswerten Übereinstimmung wollen wir aber die vorstehende Bestimmung der Zahlen  $p$  und  $q$  noch nicht als endgültig ansehen. Zunächst müßte man fordern, daß sich mit denselben Zahlen 3 und 9 und geeignet gewählten Besetzungszahlen für die äußeren Ringe nicht nur die  $K_\alpha$ -Linie, sondern auch die übrigen Linien des  $K$ -Spektrums, sowie die Linien des  $L$ - und  $M$ -Spektrums erklären ließen. Von einer derartig vollständigen Theorie der Röntgenspektren sind wir aber heute noch weit entfernt. Es kommt hinzu, daß unsere obige Rechnung auch im Falle der  $K_\alpha$ -Linie noch ziemlich roh war. Man müßte nicht nur, wie wir es taten, die Eigenenergie des  $K$ - und  $L$ -Ringes für sich, sondern auch die Wechselwirkungsenergie zwischen diesen und den äußeren Ringen des Atoms vollständig berücksichtigen. Dabei käme auch die räumliche Lage der Ringe gegeneinander in Betracht. In der obigen Näherung war es gleichgültig, ob wir uns den  $K$ - und  $L$ -Ring als komplanar (in einer Ebene gelegen) oder als gegeneinander geneigt dachten. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie aber trifft dies nicht mehr zu. Verfasser<sup>1)</sup> hat die Behandlung der Röntgenspektren nach dieser Richtung vervollständigt, mußte sich aber überzeugen, daß die Genauigkeit der bisher vorliegenden Beobachtungen<sup>2)</sup> noch keinen Aufschluß über den Einfluß der Wechselwirkungsenergie und über die räumliche Lage der Ringe zuläßt. Auch müßte man die Möglichkeit im Auge behalten, daß die Elektronen z. B. des  $L$ -Ringes nicht einfach auf einem Kreise verteilt sind, sondern wohl eher (vgl. S. 108) eine räumliche Konfiguration bilden dürften.

Aus diesen Gründen messen wir unserem Resultat betreffend die  $K$ -Linie mehr eine potentielle als eine aktuelle Bedeutung bei. Unsere Überlegung hat gezeigt, daß die sorgfältige Unter-

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 19, 299 (1918).

<sup>2)</sup> Die auf S. 171 genannten Präzisionsmessungen Siegbahns lassen indessen bereits einen Einfluß der Wechselwirkungen und eine systematische Abweichung von der Krooschen Formel erkennen.



suchung der Röntgenspektren sehr wohl dazu führen kann, den Aufbau der Atome aus Elektronen im einzelnen festzustellen, sowohl nach der Besetzungszahl wie nach der Lage der Ringe; eine endgültige und nach allen Richtungen gesicherte Lösung dieses großen Problems ist aber zurzeit noch nicht gefunden.

## § 5.

## Ellipsenbahnen beim Wasserstoff.

Im vorigen Paragraphen haben wir eine erste Probe auf das Modell des Wasserstoffatoms gemacht, indem wir im Zweikörperproblem Kern + Elektron die Erhaltung des Schwerpunktes forderten. Dies führte zu einer Verschärfung des ersten Keplerschen Gesetzes und zu einer Verfeinerung in der Definition der Rydbergschen Zahl. Wir machen jetzt eine zweite Probe auf unser Wasserstoffmodell, indem wir außer Kreis- auch Ellipsenbahnen als möglich erklären. Wir sprechen in dem Sinne das erste Keplersche Gesetz in seiner vollständigen astronomischen Form aus:

Der Planet bewegt sich auf einer Ellipse, in dessen Brennpunkt die Sonne steht.

Von der Mitbewegung des Kerns ist bei dieser Formulierung des Keplerschen Gesetzes zunächst abgesehen worden; die hierin liegende Unvollständigkeit kann nachträglich leicht behoben werden.

Es handelt sich vor allem darum, aus der Mannigfaltigkeit aller mechanisch möglichen die quantentheoretisch möglichen Ellipsen herauszuheben. Die Bewegung in der Ellipse stellt ein Problem von zwei Freiheitsgraden dar, indem die Lage des Elektrons durch zwei Koordinaten, am einfachsten durch die vom Brennpunkt aus gemessenen Polarkoordinaten, Azimut  $\varphi$  und Radiusvektor  $r$ , bestimmt wird. Für das Bahnelement  $ds$  des Elektrons ergibt sich dann

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2.$$

Daher wird die kinetische Energie (die Elektronenmasse heiße  $m_0$ )

$$(1) \quad E_{kin} = \frac{m_0}{2} \left( \frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2)$$

und die potentielle Energie (die Kernladung werde wieder zunächst allgemein mit  $E$  bezeichnet)

$$(2) \quad E_{pot} = -\frac{eE}{r}.$$

Zu den Lagenkoordinaten

$$q = \varphi \quad \text{bzw.} \quad q = r$$

werden nach § 1 dieses Kapitels, S. 213, durch die Gleichung

$$(3) \quad p = \frac{dE_{kin}}{dq}$$

die zugehörigen Impulskoordinaten hinzudefiniert. Wir nennen dieselben

$$p_\varphi \quad \text{und} \quad p_r$$

und haben wegen (1) und (3)

$$(4) \quad p_\varphi = m_0 r^2 \dot{\varphi}, \quad p_r = m_0 \dot{r}.$$

$p_\varphi$  ist das Moment der Bewegungsgröße  $mv$ , nämlich das Produkt aus dem Hebelarm  $r$  und der azimuthalen Komponente der Be-

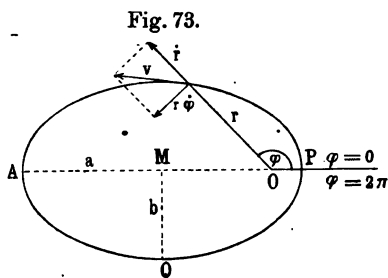


Fig. 73.

wegungsgröße  $m_0 r \dot{\varphi}$ ,  $p_r$  ist direkt die radiale Komponente  $m_0 \dot{r}$  der Bewegungsgröße (vgl. Fig. 73, wo die Geschwindigkeitskomponente  $\dot{r}$  in Richtung des Radiusvektors und  $r \dot{\varphi}$  senkrecht dazu in Richtung der wachsenden  $\varphi$  eingezeichnet sind). Nach dem

zweiten Keplerschen Gesetz („der Radiusvektor beschreibt in gleichen Zeiten gleiche Flächen“) ist  $p_\varphi$  bei der Bewegung eine Konstante, die sogenannte Flächenkonstante. Wir deuten dies an, indem wir weiterhin

$$(5) \quad p_\varphi = p$$

setzen.

In unserer allgemeinen Formulierung der Quantentheorie, § 1 dieses Kapitels, Gl. (20), lauten die Quantenbedingungen für unser System von zwei Freiheitsgraden

$$(6) \quad \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} p_\varphi d\varphi = nh, \quad \int_{r=0}^{\varphi=2\pi} p_r dr = n'h.$$

Die Grenzen der Integrale entsprechen der diesbezüglichen Regel von S. 221: sie umfassen den vollen Wertebereich der Lagenkoordinaten, nämlich bei  $\varphi$  den Bereich von  $\varphi = 0$  bis  $\varphi = 2\pi$ , bei  $r$  den Bereich von  $r_{\min}$  über  $r_{\max}$  bis zurück zu  $r_{\min}$ , wofür wir auch bei der geschlossenen elliptischen Bahn (nicht aber bei einer ungeschlossenen Bahn, wie wir sie im nächsten Kapitel zu betrachten haben werden) abermals  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 2\pi$  schreiben können. Wir wollen nämlich dem Perihel  $r_{\min}$  das Azimut  $\varphi = 0$  zuordnen (vgl. Fig. 73); dem Aphel  $r_{\max}$  entspricht dann  $\varphi = \pi$ ; beim Rückgang zum Perihel wächst  $\varphi$  weiter bis  $\varphi = 2\pi$ . Die erste Gl. (6) heiße azimutale Quantenbedingung, die zweite Gl. (6) radiale Quantenbedingung.

Die erste Gl. (6) geht wegen (5) über in

$$(7) \quad 2\pi p = n\hbar,$$

das heißt in die frühere Quantenbedingung des Rotators [Gl. (18) von S. 219]. Die zweite Gl. (6) müssen wir mittels der Bahngleichung der Ellipse umrechnen.

Wir schreiben diese nach den Lehren der elementaren analytischen Geometrie in Polarkoordinaten folgendermaßen:

$$(8) \quad \frac{1}{r} = C_1 + C_2 \cos \varphi.$$

Zur Bestimmung der hier zunächst unbestimmt gelassenen Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  dienen folgende Beziehungen (vgl. Fig. 73):

$$\text{Große Achse} \quad a = MP = MA,$$

$$\text{Exzentrizität} \quad a\varepsilon = OM,$$

$$\text{Numerische Exzentrizität} \quad \varepsilon = \frac{OM}{MP},$$

$$\text{Kleine Achse} \quad b = MQ = a\sqrt{1 - \varepsilon^2},$$

$$\text{Perihel} \quad \varphi = 0, r = r_{\min} = OP = a(1 - \varepsilon),$$

also wegen (8)

$$(9) \quad \frac{1}{a(1 - \varepsilon)} = C_1 + C_2.$$

$$\text{Aphel} \quad \varphi = \pi, r = r_{\max} = OA = a(1 + \varepsilon),$$

also wegen (8)

$$(10) \quad \frac{1}{a(1 + \varepsilon)} = C_1 - C_2.$$

Aus (9) und (10) folgt

$$C_1 = \frac{1}{a} \frac{1}{1 - \varepsilon^2}, \quad C_2 = \frac{1}{a} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon^2},$$

und Gl. (8) geht über in

$$(11) \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{a} \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2}.$$

Hieraus folgt noch durch logarithmische Differentiation nach  $\varphi$ :

$$(11a) \quad \frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} = \frac{\varepsilon \sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi}.$$

In der radialen Quantenbedingung (6) schreiben wir jetzt mit Rücksicht auf (4) und (5)

$$(12) \quad \begin{cases} p_r = m_0 \dot{r} = m_0 \frac{dr}{d\varphi} \cdot \dot{\varphi} = \frac{p}{r^2} \frac{dr}{d\varphi}, \\ dr = \frac{dr}{d\varphi} d\varphi. \end{cases}$$

Wegen (11a) wird daher

$$p_r dr = p \left( \frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi = p \varepsilon^2 \frac{\sin^2 \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2}$$

und unsere radiale Quantenbedingung geht über in

$$p \varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = n' h$$

oder wegen (7) in

$$(13) \quad \frac{\varepsilon^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = \frac{n'}{n}.$$

Die linke Seite hängt lediglich von der Exzentrizität  $\varepsilon$  ab.  $\varepsilon$  ist also durch die beiden ganzen Quantenzahlen  $n$  und  $n'$  bestimmt. Im Zusatz 7, Gl. (7), am Schlusse des Buches wird gezeigt, daß sich durch Ausführung der Integration in (13) ergibt

$$(14) \quad \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 = \frac{n'}{n}, \quad \text{also} \quad 1 - \varepsilon^2 = \frac{n^2}{(n + n')^2}.$$

Die Flächenkonstante  $p$  bestimmt die Größe der Ellipse, die Exzentrizität  $\varepsilon$  ihre Form. Durch die azimutale und radiale Quantenbedingung, Gl. (7) und (14), ist also Größe und Form der Bahnellipse quantenmäßig festgelegt. Aus der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit aller möglichen Ellipsen wird so

eine Schar gequantelter Ellipsen herausgehoben; gegeben durch die beiden positiven ganzen Zahlen  $n$  und  $n'$ .

Wir wenden uns zur Energieberechnung. Die kinetische Energie ist nach (1), (4), (5) und (12)

$$(15) \quad \begin{cases} E_{kin} = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) = \frac{1}{2 m_0} \left( p_r^2 + \frac{p^2}{r^2} \right) \\ = \frac{p^2}{2 m_0 r^2} \left[ \left( \frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} \right)^2 + 1 \right]. \end{cases}$$

Benutzt man hier (11) und (11a), so kommt

$$(15a) \quad \begin{cases} E_{kin} = \frac{p^2}{2 m_0 a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} [\varepsilon^2 \sin^2 \varphi + (1 + \varepsilon \cos \varphi)^2] \\ = \frac{p^2}{m_0 a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \left( \frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right). \end{cases}$$

Andererseits hat man nach (2) und (11)

$$(16) \quad E_{pot} = -\frac{eE}{r} = -\frac{eE}{a} \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2}.$$

Die Summe von kinetischer und potentieller Energie muß von der Zeit, also auch von  $\varphi$  unabhängig, nämlich gleich der Energiekonstanten  $W$  sein. Daraus folgt zunächst, daß der Faktor von  $\varepsilon \cos \varphi$  in dieser Summe verschwinden muß. Dies liefert

$$(17) \quad \frac{p^2}{m_0 a^2 (1 - \varepsilon^2)^2} = \frac{eE}{a(1 - \varepsilon^2)}, \quad a = \frac{p^2}{m_0 e E (1 - \varepsilon^2)}.$$

Der auf solche Weise etwas indirekt und künstlich gewonnene Wert von  $a$  hätte direkter aus den Differentialgleichungen des Problems ermittelt werden können, die wir hier anzuschreiben vermieden haben. Indem wir den Wert von  $a$  mittels (7) und (14) umformen und den Wert von  $b = a \sqrt{1 - \varepsilon^2}$  hinzufügen, erhalten wir

$$(18) \quad a = \frac{h^2}{4 \pi^2 m_0 e E} (n + n')^2, \quad b = \frac{h^2}{4 \pi^2 m_0 e E} n (n + n').$$

Indem wir andererseits mit der ersten Gl. (17) in (15a) eingehen und (16) hinzufügen, erhalten wir:

$$(19) \quad W = E_{kin} + E_{pot} = \frac{eE}{a(1 - \varepsilon^2)} \left( \frac{1 + \varepsilon^2}{2} - 1 \right) = -\frac{eE}{2a}.$$

Setzen wir hier den Wert von  $a$  aus (18) ein, so folgt

$$(20) \quad W = -\frac{2 \pi^2 m_0 e^2 E^2}{h^2} \frac{1}{(n + n')^2}.$$

Dieses Resultat ist von größter Tragweite und von eindringlicher Einfachheit: Wir haben für die Energie der Ellipsenbahnen denselben Wert wie in Gl. (13) von S. 243 für Kreisbahnen gefunden, mit dem einzigen Unterschied, daß die frühere Quantenzahl  $n$  ersetzt ist durch die Quantensumme  $n + n'$ . In der Schar unserer gequantelten Ellipsen ist jede derselben energetisch äquivalent einem bestimmten Bohrschen Kreise; offenbar ist (für  $n' = 0$ ) die Schar dieser Kreise in der Schar unserer Ellipsen enthalten.

Wir betrachten nun eine Ellipse der Schar als Anfangsbahn des Elektrons — ihre Quantenzahlen seien  $m$  und  $m'$  —, eine andere als Endbahn — Quantenzahlen  $n$  und  $n'$ . Damit der Übergang ein freiwilliger, mit Energieausstrahlung verbundener sein kann, muß jedenfalls  $m + m' > n + n'$  sein [vgl. Gl. (20), insbesondere auch dem Vorzeichen nach]. Die Energieausstrahlung berechnen wir nach dem  $h\nu$ -Gesetz als der Quantenbedingung des Ätheroscillators. Es ergibt sich, in völliger Analogie zu Gl. (15), S. 246:

$$(21) \quad \nu = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left(\frac{1}{(n+n')^2} - \frac{1}{(m+m')^2}\right).$$

Für Wasserstoff  $E = e$  vereinfacht sich dies bei Einführung der Rydbergschen Zahl  $N$  zu

$$(22) \quad \nu = N \left(\frac{1}{(n+n')^2} - \frac{1}{(m+m')^2}\right).$$

Diese Spektralformel gibt praktisch genommen wieder nur die Balmerreihe, aber in theoretischer Vertiefung und in vervielfachter Auffassung ihrer Erzeugungsweise. Durch Zulassung unserer Ellipsenbahnen hat die Serie nichts an Linienzahl gewonnen und nichts an Schärfe verloren.

Man bemerke, daß die durch Gl. (22) zum Ausdruck gebrachte Linienschärfe nur erzielt wird durch Benutzung unserer beiden Quantenbedingungen, der radialen so gut wie der azimuthalen; wie ja allgemein in § 1 dieses Kapitels die Existenz von  $f$  Quantenbedingungen bei Systemen von  $f$  Freiheitsgraden begründet wurde mit der erfahrungsgemäßen Schärfe der Spektrallinien. Lassen wir nämlich zum Beispiel die radiale Quantenbedingung außer acht,

tragen also in (19) für  $a$  den Wert (17) ein und benutzen wir zwar für  $p$  die Quantenbeziehung (7), nicht aber für  $\varepsilon$  diejenige aus Gl. (14), so folgt

$$(23) \quad \begin{cases} W = -\frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{n^2 \hbar^2} (1 - \varepsilon^2), \\ \nu = N \left( \frac{1 - \varepsilon_e^2}{n^2} - \frac{1 - \varepsilon_a^2}{m^2} \right). \end{cases}$$

$\varepsilon_a$  und  $\varepsilon_e$  sind die numerischen Exzentrizitäten von Anfangs- und Endellipse, also, ohne Quantenbindung gedacht, kontinuierlich variable Größen. Gl. (23) würde somit infolge unzureichender quantentheoretischer Festlegung der Freiheitsgrade keine Serie von Linien, sondern eine Folge von breiten Bändern (Gebieten von kontinuierlich veränderlichem  $\nu$ ) bedeuten. Die allgemeine Tatsache der linienhaften Emission fordert hiernach — nicht nur beim Wasserstoff, sondern bei jedem Atom — die Wirksamkeit von ebenso vielen Quantenbindungen als das Atom Freiheitsgrade besitzt.

Als Verfasser Anfang 1916 die vorstehende Theorie entwickelte, wies er sogleich auf eine Reihe von Indizien hin<sup>1)</sup>, durch die sich die verschiedenen in einer Balmerlinie enthaltenen Erzeugungsmöglichkeiten offenbaren können. 1. Im natürlichen feldfreien Zustande des  $H$ -Atoms fallen die verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten gewissermaßen nur zufällig in eine Linie zusammen. Läßt man aber, wie Stark es zu tun gelehrt hat, ein elektrisches Feld das leuchtende Atom angreifen, so werden die ursprünglichen Quantenbahnen gestört. Es ist klar, daß die Störung die eine Ellipse anders erfassen wird als die andere; sie wird daher die Energie der verschiedenen Bahnen in verschiedener Weise abändern. Daraus folgt eine Aufspaltung der  $H$ -Linien in eine solche Komponentenzahl, als sich ursprünglich verschiedene Erzeugungsarten in der einen Linie versteckt hatten. Das Ergebnis ist der sogenannte Starkeffekt, auf den wir im 6. Kapitel zurückkommen werden. 2. Ähnliches gilt vom Anlegen eines Magnetfeldes und seiner Folgeerscheinung, dem Zeemaneffekt. Auch hier besteht — sowohl in unserer wie in der älteren, auf der klassischen Theorie fußenden Auffassung — die Aufspaltung nicht darin, daß neue Schwingungsmöglichkeiten geschaffen werden, sondern darin,

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Münchener Akademie 1915, S. 425, vgl. besonders § 6.

daß ursprünglich zusammenfallende Linien durch das Magnetfeld in verschiedener Weise verschoben und getrennt werden. Auch den Zeemaneffekt werden wir für den Fall des Wasserstoffatoms im 6. Kapitel behandeln. 3. Die schönste und lehrreichste Sichtbarmachung der verschiedenen Bahnellipsen, die zur gleichen Balmerlinie gehören, liefert aber ohne unser Zutun die Natur selbst durch die feinere Struktur der Raumzeitverhältnisse, welche sich in der Feinstruktur der Spektrallinien widerspiegeln. Hier von wird das ganze 5. Kapitel handeln, auf welches wir hier verweisen. 4. Statt durch ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld können die beim Wasserstoff zusammenfallenden Linien auch durch ein inneres Atomfeld getrennt werden. Ein solches inneres Atomfeld tritt zwar nicht beim Wasserstoff oder bei wasserstoffähnlichen Atomen (ein Elektron und ein Kern, einfach oder mehrfach geladen), wohl aber bei allen anderen Atomen auf (neutralem He, Li usw.). Wir werden im folgenden Paragraphen solche Atomfelder als mutmaßliche Ursache dafür erkennen, daß die eine Balmerreihe des Wasserstoffs bei den wasserstoffunähnlichen Elementen in die Seriensysteme von Hauptserie, I. und II. Nebenserie usw. auseinandertritt.

Wir zählen noch die verschiedenen Möglichkeiten, d. h. die Zahl der Kreis- und Ellipsenbahnen ab, die zu einem gegebenen Werte von  $n + n'$  gehören. Vorab bemerken wir:

a)  $n' = 0$  bedeutet eine Kreisbahn. Mit  $n' = 0$  wird nämlich nach Gl. (14)  $\varepsilon = 0$ , Mittelpunkt und Brennpunkt der Ellipse fallen zusammen, die Ellipse geht in einen Kreis über. Unmittelbarer ließ sich dies auch aus der radialen Quantenbedingung (6) ablesen, welche zeigt, daß mit verschwindendem  $n'$  auch  $p_r$ , das heißt  $\dot{r}$  verschwindet, also  $r$  konstant sein muß.

b)  $n = 0$  bedeutet eine ausgeartete Ellipse, die doppelt zählende Fokaldistanz. Mit  $n = 0$  wird nämlich nach (14)  $\varepsilon = 1$ , d. h. Perihel und Aphel fallen mit den beiden Brennpunkten zusammen. Unmittelbarer folgt dies auch aus der azimutalen Quantenbedingung (6) und ihrem Zusammenhange mit der Flächenkonstanten  $p$ . Diese bedeutet die vom Radiusvektor in der Zeiteinheit überstrichene Fläche. Soll sie verschwinden, so muß die Bahn in eine Doppelgerade vom Flächeninhalt Null ausarten. Indem aber das Elektron diese Bahn beschreibt, würde es in den Kern hineinfallen. Wir sehen dies wegen der Beständigkeit der



Atome als unmöglich an. Auch die unendlich große Geschwindigkeit, die das Elektron bei unbegrenzter Annäherung an den Kern annehmen würde, ist (aus relativistischen Gründen) auszuschließen. Wir erklären also die Bahn  $n' = 0$  für unwirklich und zählen sie im folgenden nicht mit. In der Fig. 74 wird sie punktiert angedeutet.

Die Anzahl der Möglichkeiten, die zu einem gegebenen Werte von  $n + n'$ , z. B. zu  $n + n' = 3$  gehören, ergibt sich nun aus der scheinbar nicht tief sinnigen Zerlegungsgleichung:

$$3 = n + n' = 3 + 0 = 2 + 1 = 1 + 2.$$

Wir haben also drei Möglichkeiten; die vierte  $3 = 0 + 3$  scheidet nach dem eben Gesagten als unwirklich aus. In allen drei Fällen haben wir nach Gl. (18) für Wasserstoff ( $E = e$ ,

$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}$  = Radius des ersten Bohrschen Kreises)  $a$  konstant, nämlich

$$a = a_1 \cdot 3^2,$$

dagegen  $b$  nach derselben Gl. (18) schrittweise veränderlich, nämlich

$$b = a_1 \cdot 3 \cdot 3, \quad b = a_1 \cdot 2 \cdot 3, \quad b = a_1 \cdot 1 \cdot 3.$$

Hiernach wird die folgende tabellarische Zusammenstellung nebst figürlicher Erläuterung unmittelbar verständlich sein.

$n + n' = 1$ , eine Möglichkeit.

$$n = 1 \quad n' = 0 \quad a = a_1 = b$$

Kreis.

$n + n' = 2$ , zwei Möglichkeiten.

$$n = 2 \quad n' = 0 \quad a = 2^2 a_1 \quad b = a$$

$$n = 1 \quad n' = 1 \quad a = 2^2 a_1 \quad b = a/2$$

Kreis oder Ellipse von der Exzentrizität  $\varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2}$ .

$n + n' = 3$ , drei Möglichkeiten.

$$n = 3 \quad n' = 0 \quad a = 3^2 a_1 \quad b = a$$

$$n = 2 \quad n' = 1 \quad a = 3^2 a_1 \quad b = \frac{2}{3} a$$

$$n = 1 \quad n' = 2 \quad a = 3^2 a_1 \quad b = \frac{1}{3} a$$

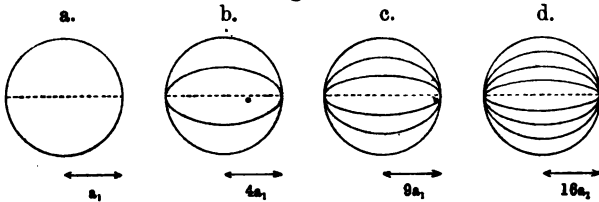
Kreis oder Ellipsen von den Exzentrizitäten  $\varepsilon = \frac{\sqrt{5}}{3}$  oder  $\varepsilon = \frac{\sqrt{8}}{3}$ .

$n + n' = 4$ , vier Möglichkeiten.

$n = 4$	$n' = 0$	$a = 4^3 a_1$	$b = a$
$n = 3$	$n' = 1$	$a = 4^2 a_1$	$b = \frac{3}{4} a$
$n = 2$	$n' = 2$	$a = 4 a_1$	$b = \frac{2}{4} a$
$n = 1$	$n' = 3$	$a = 4 a_1$	$b = \frac{1}{4} a$

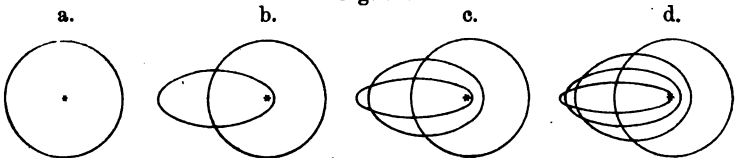
Kreis oder Ellipsen von den Exzentrizitäten  $\varepsilon = \frac{\sqrt{7}}{4}$  oder  $\varepsilon = \frac{\sqrt{12}}{4}$  oder  $\varepsilon = \frac{\sqrt{15}}{4}$ .

Fig. 74.



Die hier gezeichneten Figuren entsprechen nicht ganz der Wirklichkeit: erstens sind sie zum Zweck der Raumsparnis nicht in gleichem Maßstabe gezeichnet (vgl. die eingetragenen Pfeile  $a_1$ ,  $4a_1$  usw.); sodann sind die Kurven der Übersichtlichkeit wegen konzentrisch, statt konfokal konstruiert. Halten wir aber in der Zeichnung die Lage des Kernes fest, so fallen nicht die Mittelpunkte, sondern diejenigen Brennpunkte zusammen, in denen sich der (ruhende) Kern befindet. Auf diese Weise entstehen aus den Fig. 74 die folgenden Figuren, welche hiernach die wirklichen Verhältnisse besser zum Ausdruck bringen.

Fig. 75.



Nachdem wir jetzt die verschiedenen Möglichkeiten für die einzelne Bahn bei gegebenem  $n + n'$  untersucht haben, können wir sofort die Anzahl der Möglichkeiten für den Übergang aus einer Anfangsbahn (bei gegebenem  $m + m'$ ) in eine Endbahn (bei gegebenem  $n + n'$ ) angeben. Die Anzahl ist allgemein gleich dem Produkt  $(n + n')(m + m')$ , also zum Beispiel bei der He<sub>1</sub>-Linie  $\frac{\nu}{4N} = \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}$  gleich dem Produkt  $3 \cdot 4 = 12$  (Kombination einer

der vier Anfangsbahnen der vierten Fig. 75 mit einer der drei Endbahnen der dritten Fig. 75). Ebenso ergibt sich für die sichtbare Balmerreihe die folgende Zahl der Erzeugungsmöglichkeiten:

$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\delta$
2.3	2.4	2.5	2.6

Für die  $K_\alpha$ -Röntgenlinie haben wir auf gleiche Weise  $1.2 = 2$  Entstehungsweisen. Indem wir dem folgenden Kapitel vorgreifen, bemerken wir, daß diese zwei Entstehungsweisen Anlaß geben zu den zwei Röntgenlinien  $K_\alpha$  und  $K_\alpha'$ , von denen im vorigen Kapitel, S. 168 die Rede war.

Mit dieser Aufzählung aller Erzeugungsmöglichkeiten wollen wir aber nicht sagen, daß dieselben sämtlich in der Natur verwirklicht würden. Es gibt Beschränkungen für die Möglichkeit der Übergänge, welche aus der Koppelung des Atoms mit dem umgebenden Äther folgen. Im 6. Kapitel werden wir ein „Auswahlprinzip“ entwickeln, welches aus der Gesamtheit der möglichen Bahnübergänge die wirklichen ausscheidet, die allein den Äther zur Ausstrahlung anregen können. Unsere bisherige Aufzählung ging lediglich von den Möglichkeiten im Atom aus; durch die Energie- und Impulskoppelung des Atoms mit dem Äther werden einige dieser Möglichkeiten zu Unmöglichkeiten.

Die bisher beiseite gelassene Mitbewegung des Kernes läßt sich bei den Ellipsenbahnen ebenso leicht nachträglich einfügen wie bei den Kreisbahnen. Aus den Bewegungsgleichungen für Kern und Elektron einzeln bildet man wie bei dem astronomischen Keplerproblem die Gleichungen für die Relativbewegung des Elektrons gegen den Kern. Diese unterscheiden sich von den Bewegungsgleichungen bei ruhendem Kern nur dadurch, daß die „resultierende“ Masse  $\mu$  [Gl. (3) von S. 249] an die Stelle der Elektronenmasse  $m_0$  tritt. Gleiches gilt für die azimutale und radiale Quantenbedingung. Man fordert zunächst, daß die Summe der Phasenintegrale berechnet für die Bewegung des Elektrons und die des Kernes, sowohl in der  $\varphi$ - wie in der  $r$ -Koordinate gleich einem Vielfachen ( $n$  oder  $n'$ ) von  $h$  sei und drückt darin die betreffenden Schwerpunktsabstände durch den Abstand von Elektron und Kern bei der Relativbewegung aus. Dabei ergeben sich dieselben Quantenbedingungen wie in diesem Paragraphen, Gl. (6), nur mit  $\mu$  statt  $m_0$  geschrieben. Infolgedessen tritt auch

im Energieausdruck  $\mu$  an Stelle von  $m_0$ ; für die Spektralformel hat dies zur Folge, daß  $N_H$ ,  $N_{H_0}$  usw. an Stelle von  $N_\infty$  tritt, bei gleicher Bedeutung dieser Symbole wie in den Gl. (9), (10), (11) des vorigen Paragraphen. Auf die Ausführung der hier angedeuteten Rechnungen können wir füglich verzichten.

Hier mögen nur noch zwei methodische Schlußbemerkungen Platz finden. Wir haben die elliptische Bewegung als ebenes Problem von zwei Freiheitsgraden behandelt und dasselbe zwei Quantenbedingungen unterworfen. Die Stellung der Ellipse im Raum kam dabei nicht in Betracht und hat so lange keine physikalische Bedeutung, als nicht durch ein äußeres Kraftfeld oder durch ein sonstiges Merkmal (z. B. in der Konstitution des inneren Atomfeldes) eine Bezugsrichtung im Raume gegeben ist. Im letzteren Falle würde unser Problem in ein Problem von drei Freiheitsgraden übergehen und zu seiner Lösung drei Quantenbedingungen nötig machen. In dieser Weise wird uns das Keplerproblem im 6. Kapitel, § 4 sowie bei der Betrachtung des Zeemaneffektes wieder begegnen. Die elliptische Bahn wird bei dieser Behandlung nicht nur nach ihrer Größe und Gestalt, sondern auch nach ihrer Lage im Raum gequantelt werden.

Unsere andere Bemerkung betrifft die mathematische Behandlung des ebenen Keplerproblems. Indem wir im Zusatz 9 am Schlusse des Buches von den Methoden der höheren Mechanik Gebrauch machen, werden wir z. B. beim Problem der Keplerellipse nicht nur an der Ausdehnung der Rechnungen etwas sparen, sondern auch an deren Präzision gewinnen. Wir werden nämlich Gesichtspunkte dafür angeben können, daß die hier benutzten Polarkoordinaten die durch die Natur des Problems vorgezeichneten richtigen Koordinaten sind und damit auf eine Frage antworten, die in § 1 dieses Kapitels, S. 221 aufgeworfen war. Die später zu entwickelnde Methode ist also der in diesem Paragraphen benutzten fraglos überlegen und es läßt sich der Behandlung dieses Paragraphen nicht der Vorwurf einer gewissen Lückenhaftigkeit in der Begründung der Koordinatenwahl ersparen (vgl. auch das in den Zusätzen 8 und 9 über „entartete Systeme“ Gesagte). Trotzdem war es unumgänglich, mit den anschaulichen Betrachtungen dieses Paragraphen zu beginnen; sie bilden die geeignete Vorstufe für die abstraktere Methode des Zusatzes 9.

## § 6.

**Die Spektren von wasserstoff-unähnlichen Atomen.  
Anregungsgrenzen, Ionisations- und Dissoziationsgrenzen.**

Die auszeichnende Eigenschaft des Wasserstoffatoms besteht in spektroskopischer Hinsicht darin, daß es nur ein Serienspektrum, das Balmersehe, zeigt. Die Einteilung in Hauptserie und Nebenserien erwies sich hier als gegenstandslos. Den Grund dafür erkannten wir im vorigen Paragraphen: Die allgemeinste Bahn des Wasserstoffelektrons, die Keplerellipse, führt bei gehöriger Quantelung auf die gleiche Energie und die gleichen Spektrallinien, wie die speziellen Kreisbahnen; der einzelne Serienterm hängt nur von der Summe der azimuthalen und radialen Quantenzahlen  $n + n'$ , nicht von diesen Zahlen einzeln ab. Dasselbe gilt von den wasserstoffähnlichen Atomen  $\text{He}_+$  und  $\text{Li}_{++}$ .

Anders bei wasserstoff-unähnlichen Atomen, also schon beim neutralen He und Li. Hier herrscht nicht mehr das reine Coulombsche Feld der Kernladung  $Ze$ . Wir unterscheiden ein äußeres Elektron, welches durch irgendwelche Eingriffe thermischen oder elektrischen Ursprungs aus seiner stabilen Lage heraus in eine kernfernere Bahn geworfen ist und die  $Z - 1$  inneren Elektronen, welche im wesentlichen ihre normalen Bahnen beschreiben. (Im wesentlichen heißt: bis auf Störungen, die von der Entfernung des vorgenannten einen Elektrons herrühren.) Das äußere Elektron bewegt sich im Felde des durch die inneren Elektronen abgeschirmten Kernes. Dieses Feld ist zwar immer noch asymptotisch ein Coulombsches Feld: für hinreichend große Entfernungen wirkt die Kernladung  $+Ze$ , zusammen mit den  $Z - 1$  kernnahen Elektronen, wie eine einfache Punktladung  $+e$ ; für mäßige Entfernungen aber macht sich die individuelle Verteilung der kernnahen Elektronen geltend. Dieselbe erzeugt ein Zusatzfeld, das vom Coulombschen Felde abweicht. Die Bahnen des äußeren Elektrons sind daher jetzt keine Keplerellipsen mehr. Immerhin sind sie denselben mehr oder weniger verwandt, und zwar um so mehr, je entfernter die Bahn vom Kern verläuft.

Die Energie  $W$  der Bahn und ebenso der zugehörige Serienterm ( $-W/h$ , vgl. S. 236) wird also auch jetzt von zwei Quantenzahlen  $n$  und  $n'$  abhängen, denen eine ähnliche Bedeutung wie beim Wasserstoff zukommt, die aber nicht mehr lediglich in der Verbindung  $n + n'$ , sondern in Form einer allgemeineren Funk-

tion von  $n$  und  $n'$  vorkommen. Von dieser Funktion läßt sich eine wichtige Eigenschaft vorhersehen. Sie wird für große Werte der azimuthalen Quantenzahl  $n$  — große Werte von  $n$  bedeuten große Flächenkonstante und daher auch durchschnittlich große Entfernungen vom Kern — in die entsprechende Balmerische Funktion übergehen. Schreiben wir daher den Serienterm eines beliebigen Elementes in der Form

$$(1) \quad \varphi(n, n'),$$

so sehen wir voraus, daß

$$(2) \quad \lim_{n=\infty} \varphi(n, n') = \frac{N}{(n + n')^2}$$

sein wird. Als zusammenfassende Darstellung der wasserstoff-unähnlichen Linienspektren ergibt sich in dieser Bezeichnung:

$$(3) \quad \nu = \varphi(n, n') - \varphi(m, m').$$

Die in die Funktion  $\varphi$  eingehenden Parameter sind aus der Beschaffenheit des Atomfeldes, d. h. aus Zahl und Anordnung der inneren Elektronen des Atoms zu bestimmen.

Aus unserer verallgemeinerten Serienformel (3) folgt nun sogleich das Auseinanderfallen der Balmerischen Serie bei den wasserstoff-unähnlichen Elementen in ein Seriensystem. Halten wir nämlich in (3) außer  $n$  und  $n'$  auch  $m$  fest und verändern wir  $m'$ , so ergibt sich für jeden bestimmten Wert von  $m$  eine bestimmte Serie und im ganzen für verschiedene  $m$  ein Seriensystem.

Eine nähere Untersuchung, welche in Zusatz 10 am Schlusse des Buches wiedergegeben wird, hat Verfasser in verschiedenen Graden der Annäherung zu folgenden Ausdrücken für die Funktion  $\varphi(n, n')$  geführt:

a) In erster Näherung ist das Atomfeld als Coulombsches Feld anzusehen (siehe oben). Seine potentielle Energie bezüglich des äußeren Elektrons ist

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{r}.$$

Ihm entspricht, wie beim Wasserstoff,

$$(4a) \quad \varphi(n, n') = \frac{N}{(n + n')^2}.$$

b) In zweiter Näherung wird die potentielle Energie des Atomfeldes dargestellt durch

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{r} \left( 1 - \frac{c_1}{r^2} \right).$$

Die Konstante  $c_1$  desselben hängt von der Zahl und Anordnung der inneren kernnahen Elektronen ab. Der zugehörige Wert von  $\varphi$  wird

$$(4b) \quad \varphi(n, n') = \frac{N}{(n + n' + a_n)^2}.$$

Die hier eingeführte Größe  $a_n$  hängt ab einerseits von der Atomfeldkonstanten  $c_1$ , andererseits von der azimutalen Quantenzahl  $n$ , ist aber von der radialen Quantenzahl  $n'$  unabhängig. Mit wachsendem  $n$  verschwindet  $a_n$  gemäß Gl. (2) (und zwar unter den besonderen Voraussetzungen der später mitzuteilenden Rechnung wie  $n^{-3}$ ).

c) In dritter Näherung wird die potentielle Energie des Atomfeldes mittels zweier Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  dargestellt durch

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{r} \left( 1 - \frac{c_1}{r^2} - \frac{c_2}{r^4} \right).$$

Alsdann berechnet sich als Wert von  $\varphi$ :

$$(4c) \quad \varphi(n, n') = \frac{N}{[n + n' + a_n + \alpha_n \varphi(n, n')]^2}.$$

Von  $\alpha_n$  gilt dasselbe, was soeben von  $a_n$  gesagt wurde:  $\alpha_n$  hängt außer von den Konstanten des Atomfeldes nur von  $n$ , nicht von  $n'$  ab und verschwindet für  $n = \infty$ .

Als Serienterm ergibt sich also, wenn wir noch die ganze Zahl  $n + n'$  mit  $m$  bezeichnen und zu der früheren Schreibweise  $(m, a)$  des Serienterms zurückkehren, unter Fortlassung des Index  $n$  bei  $a_n$  und  $\alpha_n$ , nach (4a), (4b) und (4c), d. h. in erster, zweiter und dritter Näherung

$$(5a) \quad (m, a) = \frac{N}{m^2},$$

$$(5b) \quad (m, a) = \frac{N}{(m + a)^2},$$

$$(5c) \quad (m, a) = \frac{N}{[m + a + \alpha(m, a)]^2}.$$

Dies sind aber dieselben Formen des Serienterms, die wir bei unserem Bericht über die empirischen Seriengesetze in § 2 dieses Kapitels Gl. (8a) von S. 230 und (8) von S. 229 als erste, zweite und dritte Stufe der Entwicklung, nämlich als Balmerische, Rydbergsche und Ritzsche Form des Serienterms aufgezählt haben. Es ist

höchst bemerkenswert und befriedigend, daß diese drei Typen von Spektralformeln, die in größeren zeitlichen Abständen voneinander allmählich und mühsam aus dem empirischen Material herausgearbeitet sind, aus unserer Rechnung von selbst und gleichzeitig entspringen, als erste, zweite und dritte Näherung.

Es kann nun kaum mehr ein Zweifel sein, wie wir die Tatsache des Nebeneinander von Hauptserie, Nebenserie usw. in unser allgemeines Schema einzuordnen haben. In der Hauptserie durchläuft  $m$  nach Gl. (9) von S. 231 die Werte 2, 3, 4 ... Wir werden annehmen, daß bei allen Linien der Hauptserie die azimutale Quantenzahl  $n$  den festen Wert  $n = 2$  hat, während die radiale Quantenzahl alle Werte  $n' = 0, 1, 2 \dots$  durchläuft. Dies ist gleichbedeutend damit, daß  $m$  alle Werte 2, 3, 4 ... annimmt. Um mit den gewöhnlichen Bezeichnungen in Einklang zu kommen, werden wir hier schreiben

$$a = p, \quad \alpha = \pi,$$

diese Größen sind, als von  $n'$  unabhängig, charakteristische Konstanten der Hauptserie.

In der I. Nebenserie andererseits durchläuft  $m$  nach Gl. (9) von S. 231 die Werte 3, 4, 5 ... Wir werden annehmen, daß in der I. Nebenserie die azimutale Quantenzahl  $n$  den festen Wert  $n = 3$  hat, während die radiale Quantenzahl alle Werte  $n' = 0, 1, 2 \dots$  durchläuft und werden zugleich schreiben:  $a = d, \alpha = \delta$ .

Weiter werden wir annehmen, daß in der Bergmannserie  $n$  den festen Wert  $n = 4$  hat, so daß dann  $m = n + n'$  der Reihe nach die Werte 4, 5, 6 ... durchläuft, was wiederum der empirischen Darstellung der Bergmannserie in Gl. (9) von S. 231 entspricht; zugleich werden wir hier schreiben  $a = b, \alpha = \beta$ . Nur für die II. Nebenserie hat sich bisher in unserem Schema kein Platz gefunden. Am nächsten liegt es, anzunehmen, daß  $n$  hier den festen Wert 1 haben sollte. Das ist aber schwer vereinbar mit der halbzahligen Natur der Laufzahl  $m$  dieser Serie, die wir aus der empirischen Darstellung derselben in Gl. (9) von S. 231 kennen lernten und die, wenigstens im Falle der Alkalien, naturgemäß zu sein scheint.

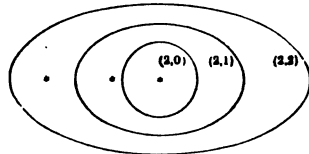
Wir werden am Ende dieses Paragraphen sehen, daß die so entwickelten Vorstellungen über das Wesen des Hauptserienterms,



des I. Nebenserienterms und des Bergmannserienterms sich auch zwanglos den Anregungsbedingungen fügen, unter denen diese Serien erfahrungsgemäß entstehen. Eine weitere Bestätigung unserer Vorstellung, die auch für die Zuordnung der azimutalen Quantenzahl  $n = 1$  zum Term der II. Nebenserie spricht, werden wir im Kapitel 6, § 3 bringen. Unbefriedigend ist indessen die numerische Übereinstimmung der berechneten Serienkonstanten  $s\sigma$ ,  $p\pi$ ,  $d\delta$  usw. mit der Erfahrung. Der Grund hierfür liegt zweifellos in unserer mangelhaften Kenntnis der Atomfelder bei den wasserstoff-unähnlichen Elementen und in dem noch zu groben Verfahren unserer Theorie (die Rückwirkung des äußeren Elektrons auf die inneren Elektronenringe des Atoms wurde bisher außer acht gelassen!).

Trotzdem ist die hier gewonnene Deutung auch der wasserstoff-unähnlichen Spektren wertvoll. Sie erklärt nicht nur das Auseinanderfallen der einen Wasserstoffserie in die Seriensysteme, die bei allen anderen Elementen beobachtet werden, sowie die Rydbergsche und Ritzsche Form der Darstellung dieser Seriensysteme, sondern sie verschafft uns auch bestimmte Bilder von den Vorgängen bei der Emission der Hauptserie, der I. Nebenserie usw.

Fig. 76.



(vgl. Fig. 76, die sich auf die Hauptserie bezieht). Nur im ersten Gliede dieser Serie ist die Bahn kreisförmig ( $n = 2$ ,  $n' = 0$ ); in den folgenden Gliedern werden die Bahnen ellipsenähnlich von zunehmender Exzentrizität ( $n = 2$ ,  $n' = 1, 2, 3 \dots$ ). In der Figur sind die Bahnen als genaue Ellipsen gezeichnet, während sie in Wirklichkeit durch das Atomfeld deformiert sind und eine fortschreitende Perihelbewegung besitzen; ferner sind sie konzentrisch gezeichnet, während sie in Wirklichkeit konfokal sind (vgl. die durch kleine Sterne bezeichneten Lagen der Brennpunkte, die in Wirklichkeit zusammenfallen sollten). Die Bahnen, die dem Term der I. Nebenserie zugrunde liegen, sind ausgedehnter (größere Flächenkonstante  $n = 3$ ) als diejenigen, die den Term der Hauptserie bedingen ( $n = 2$ ), aber sonst ihnen ähnlich. Bei dem Term der I. Nebenserie ist die Abweichung von dem Wasserstofftypus geringer als bei dem Hauptserienterm, bei dem Bergmannterm ( $n = 4$ ) ist diese Abweichung am geringsten, derart, daß derselbe ursprünglich direkt

in der Balmer'schen Form angesetzt werden konnte. Wir erkennen hierin eine Bestätigung des zu Beginn dieses Paragraphen aufgestellten Gesichtspunktes, nach dem jedes Atomfeld in hinreichendem Abstände vom Kern asymptotisch als Coulombsches Feld wirken und dem Balmer'spektrum mehr und mehr verwandte Spektren hervorrufen müsse. Schließlich zeigt unsere Betrachtung, daß und warum die Rydberg'sche Zahl  $N$  als universelle Konstante in den Spektren aller Elemente auftritt.

Wir wenden uns nun zu den Anregungsbedingungen der verschiedenen Spektren, zunächst beim Wasserstoff und den wasserstoff-ähnlichen Atomen, sodann bei den wasserstoff-unähnlichen Elementen. Die erste Vorbedingung für die Emission eines Linienspektrums ist die Aufspaltung der Molekel in ihre Atome. Die zweite Bedingung besteht (vgl. S. 244) darin, daß ein Elektron des Atoms aus seiner natürlichen stabilsten Bahn in eine äußere herausgehoben wird. Dies kann durch thermische oder elektrische Anregung geschehen, also z. B. durch Zusammenstoß mit einem zweiten Atom bei der relativen Wärmebewegung oder durch den Anprall eines im elektrischen Felde der Entladungsröhre beschleunigten Elektrons, durch Elektronenstoß.

Wir wollen zunächst im Falle des Wasserstoffatoms die Energie bestimmen, die ein solches Elektron haben muß, um das Wasserstoffelektron aus seiner innersten Bahn bis ins Unendliche zu entfernen. Das Wasserstoffatom wird dabei ionisiert. Die erforderliche Energie heißt Ionisierungsenergie, die zugehörige Spannung, durch welche diese Energie erzeugt wird, Ionisierungsspannung. Der Zusammenhang beider Größen ist in der Gleichung enthalten:

$$(6) \quad \frac{m_0}{2} v^2 = \frac{e}{c} V \cdot 10^8.$$

Links steht die kinetische Energie des stoßenden Elektrons, rechts die Spannung  $V$  in Volt, welche imstande ist, diese Energie an dem Elektron von der Ruhe aus zu erzeugen; der Faktor  $10^8$  bewirkt die Umrechnung der Volt in CGS-Einheiten; der Faktor  $e/c$  ist die elektromagnetisch gemessene Elektronenladung, wenn wie bisher  $e$  die elektrostatisch gemessene bedeutet. Nach Gl. (13) von S. 243 ist die Energie des Wasserstoffelektrons in seiner innersten Bahn

$$(7) \quad W_1 = - \frac{2 \pi^2 m_0 e^4}{h^2} = - N h.$$

Seine Energie in unendlicher Entfernung vom Wasserstoffkern war

$$W_{\infty} = 0.$$

Die erforderliche Energiezufuhr wird also

$$(8) \quad W_{\infty} - W_1 = Nh,$$

mit Rücksicht auf (6) folgt aus (8):

$$V = \frac{c}{e} Nh \cdot 10^{-8} = 300 N \frac{h}{e}.$$

Für  $N$  hat man hier den Wert (18) von S. 246 in  $\text{sec}^{-1}$  einzusetzen. Es ergibt sich

$$(9) \quad V = \frac{3 \cdot 3,29 \cdot 6,55}{4,77} = 13,5 \text{ Volt.}$$

Leider stehen direkte Beobachtungen beim Wasserstoffatom nicht zur Verfügung. Die wirklichen Beobachtungen beziehen sich in der Regel nicht auf das Wasserstoffatom, sondern begrifflicherweise auf die Wasserstoffmolekel. Die solcherweise gewonnenen indirekten Aufschlüsse sind aber, wie J. Franck<sup>1)</sup> zeigt, mit Gl. (9) in vollkommenem Einklang.

Um zu unserer eigentlichen Frage, derjenigen nach der Anregung der Balmerlinien zurückzukommen, so ist einzuschalten, daß dieselbe nicht ohne weiteres identisch ist mit der Frage nach der Ionisierungsspannung. Um zum Beispiel die Linie  $H_{\alpha}$  anzuregen, ist es nicht nötig, das Wasserstoffelektron ins Unendliche zu entfernen; es genügt vielmehr, daß dasselbe aus der innersten Bahn auf die Bahn mit der Quantenzahl  $n + n' = 3$  (bei  $H_{\beta}$  auf die Bahn  $n + n' = 4$  usw.) gebracht werde. An Stelle von (8) ist dazu die Anregungsarbeit erforderlich:

$$(8a) \quad W_3 - W_1 = \left(1 - \frac{1}{3^2}\right) Nh = \frac{8}{9} Nh \dots \text{ bei } H_{\alpha},$$

$$(8b) \quad W_4 - W_1 = \left(1 - \frac{1}{4^2}\right) Nh = \frac{15}{16} Nh \dots \text{ bei } H_{\beta},$$

und an Stelle von (9) die Anregungsspannung:

$$(9a) \quad V = \frac{8}{9} \cdot 13,5 = 12,0 \text{ Volt} \dots \text{ bei } H_{\alpha},$$

$$(9b) \quad V = \frac{15}{16} \cdot 13,5 = 12,7 \text{ „} \dots \text{ bei } H_{\beta}.$$

Da es sich übrigens bei der Ionisierungsspannung am Wasserstoffatom und bei den Anregungsgrenzen für die Linien  $H_{\alpha}$ ,

<sup>1)</sup> J. Franck, P. Knipping und Thea Krüger, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 728, 1919.

$H_\beta$  ... um Fragen handelt, die durch die Balmerische Formel bereits beantwortet werden, so kann über die Richtigkeit der in (9), (9a), (9b) berechneten Werte füglich kein Zweifel sein.

Anders bei der Wasserstoffmolekel. Hier interessiert zunächst die Dissoziationsarbeit, das ist der Energieüberschuß, den zwei getrennte H-Atome gegenüber ihrer Vereinigung zur  $H_2$ -Molekel aufweisen.

Wir berechnen zunächst die Energie  $W$  der Wasserstoffmolekel unter Zugrundelegung des Modells im 2. Kapitel, § 3, Fig. 21. Die potentielle Energie derselben setzt sich aus drei Teilen zusammen, der potentiellen Energie der beiden Kerne  $V_K$ , derjenigen der beiden Elektronen  $V_E$  und der gegenseitigen Energie der Kerne und der Elektronen  $V_{KE}$ .

Nach dem 2. Kapitel, § 3, Gl. (9) und Fig. 21 hat man

$$\begin{aligned} V_K &= \frac{e^2}{2b} = \frac{e^2}{2a} \sqrt{3}, & V_E &= \frac{e^2}{2a}, \\ V_{KE} &= -\frac{4e^2}{\sqrt{a^2 + b^2}} = -\frac{2\sqrt{3}e^2}{a}, \\ (10) \quad E_{pot} &= -\frac{e^2}{2a} (3\sqrt{3} - 1). \end{aligned}$$

Der hier vorkommende Bahnradius  $a$  der Elektronen in der Wasserstoffmolekel ist verschieden von dem Radius  $a_1$  des ersten Bohrschen Kreises im Wasserstoffatom. Wir fanden dafür im 2. Kapitel, § 3, Gl. (13) die aus der klassischen Mechanik folgende Bedingung ( $m_0$  statt  $m$  gesetzt):

$$(11) \quad m_0 a^3 \omega^2 = \frac{3\sqrt{3} - 1}{4} e^2.$$

Diese eine Bedingung reicht aber, wie l. c. betont, nicht aus, um den Bahnradius zu bestimmen. Sie muß ergänzt werden durch eine quantentheoretische Bedingung. Wir nehmen an, daß für jedes der beiden Elektronen die Quantenbedingung des Rotators gelte:

$$(12) \quad m_0 a^2 \omega = \frac{h}{2\pi}.$$

Aus (11) und (12) folgt durch Elimination von  $\omega$

$$(13) \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2} \frac{4}{3\sqrt{3} - 1} = 0,95 a_1.$$

Der Durchmesser der Wasserstoffmolekel wäre also etwas kleiner als der Durchmesser des ersten Bohrschen Kreises im Wasserstoffatom. Durch Einsetzen von (13) in (10) folgt

$$E_{pot} = -\frac{8\pi^2 m_0 e^4}{h^2} \left(\frac{3\sqrt{3}-1}{4}\right)^2.$$

Die kinetische Energie der umlaufenden Elektronen ist auch in der Wasserstoffmolekel halb so groß wie die potentielle Energie (vgl. Zusatz 5 am Schlusse des Buches). Als Gesamtenergie  $W$  bleibt daher übrig

$$(14) \quad W = -\frac{4\pi^2 m_0 e^4}{h^2} \left(\frac{3\sqrt{3}-1}{4}\right)^2 = -2Nh \cdot 1,10 \\ = -2,20Nh.$$

Nach der Dissoziation sind die beiden Atome der Wasserstoffmolekel getrennt; wir nehmen beide in ihrem stabilsten Zustande an, also im Zustande des ersten Bohrschen Kreises. Ihre Energie wird dann

$$2W_1 = -2Nh.$$

Die Dissoziationsarbeit ist also, wenn  $W$  die in (14) berechnete Energie der Wasserstoffmolekel bedeutet:

$$(15) \quad A = 2W_1 - W = 0,20Nh.$$

Der positive Wert von  $A$  stimmt damit überein, daß die Dissoziation von Wasserstoffgas ein endothermer (Wärme aufnehmender), die Bildung von Wasserstoffgas aus Wasserstoffatomen also ein exothermer (Wärme abgebender) Prozeß ist. Die Bildungswärme für eine Molekel Wasserstoffgas würde hiernach betragen, wenn  $J = 4,19 \cdot 10^7$  Erg/kal das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet:

$$\frac{A}{J} = 0,20 \frac{Nh}{J} = \frac{0,20 \cdot 3,29 \cdot 6,55 \cdot 10^{-19}}{4,19} = 1,0 \cdot 10^{-19} \text{ kal.}$$

Die Bildungswärme für ein Mol Wasserstoffgas wäre also ( $L = 6,07 \cdot 10^{23}$  = Loschmidtsche Zahl pro Mol)

$$\frac{AL}{J} = 6,1 \cdot 10^4 \text{ kal.}$$

Dieser Wert ist merklich kleiner als ein (freilich etwas indirekt erhaltener) Beobachtungswert von Langmuir<sup>1)</sup>, der  $8,4 \cdot 10^4$  kal. beträgt.

Von der Dissoziationsarbeit gehen wir über zur Ionisierungsarbeit bei der Wasserstoffmolekel. Hierzu denken wir

<sup>1)</sup> Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 860 (1912); Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 217 (1917).

uns eines der bei der Dissoziation entstandenen Atome getrennt in Atomkern und Elektron. Wir müssen dann außer der Dissoziationsarbeit noch die in (8) bestimmte zusätzliche Arbeit  $Nh = -W_1$  leisten. Statt (15) ergibt sich somit die Ionisierungsarbeit aus (14) zu

$$(16) \quad A_1 = W_1 - W = 1,20 Nh.$$

Die Energiedifferenz  $W_1 - W$  läßt sich auch so deuten: Endzustand ein Wasserstoffatom von der Energie  $W_1$ ; das andere, in Kern und Elektron aufgelöste, zählt nicht mit, weil es nur noch die Eigenenergien von Kern und Elektron besitzt, welche in unsere Energieberechnung nicht eingehen; Anfangszustand die Wasserstoffmolekel von der Energie  $W$ .

Drücken wir (16) in Volt aus, sprechen also von der Ionisierungsspannung statt von der Ionisierungsarbeit, so ergibt sich im Anschluß an Gl. (9):

$$(17) \quad V = 1,20 \cdot 13,5 = 16,2 \text{ Volt.}$$

Wir können uns aber den Ionisationsvorgang der Wasserstoffmolekel noch auf eine zweite Art denken, indem wir ohne vorherige Dissoziation der Molekel dieser direkt ein Elektron fortnehmen. Das Ergebnis ist ein positives  $H_2$ -Ion, bestehend aus zwei Kernen und einem dieselben umkreisenden Elektron, nebst einem Elektron in unendlich großer Entfernung. Als Energie dieses  $H_2$ -Ions findet man (vgl. Zusatz 11 am Schlusse des Buches)

$$(18) \quad W_+ = -0,88 Nh.$$

Daraus berechnet sich die Ionisierungsarbeit durch Abziehen der ursprünglichen Energie  $W = -2,20 Nh$  der Wasserstoffmolekel zu

$$(19) \quad A = W_+ - W = (2,20 - 0,88) Nh = 1,32 Nh.$$

Als zugehörige Ionisierungsspannung würde somit jetzt folgen:

$$(20) \quad V = 1,32 \cdot 13,5 = 17,8 \text{ Volt.}$$

Der Umstand, daß diese Spannung größer ist als (17), scheint zu zeigen, daß es zur Bildung des  $H_2$ -Ions praktisch nicht kommen wird. Das  $H_2$ -Ion wäre instabil und müßte in den bei Gl. (17) vorausgesetzten Zustand: ein H-Atom und einen H-Kern zerfallen.

Was besagen nun die Beobachtungen an der Wasserstoffmolekel? Die neuesten und sorgsamsten diesbezüglichen Messungen

rühren von Davis und Goucher<sup>1)</sup> einerseits, von Franck, Knipping und Thea Krüger (vgl. S. 281) andererseits her. Davis und Goucher finden in Fortführung und teilweiser Berichtigung der fundamentalen Versuche von Franck und Hertz<sup>2)</sup> zwei verschiedene Stufen der Ionisierungsspannung bei  $H_2$ , nämlich (21)

$$V = 11 \text{ Volt} \quad \text{und} \quad V = 15,8 \text{ Volt.}$$

Franck, Knipping, Krüger finden deren drei, nämlich:

(21a)  $V = 11,5 \pm 0,7$ ,  $V = 17,1 \pm 0,25$ ,  $V = 30,4 \pm 0,5$  Volt.

Die Versuchsergebnisse weichen also voneinander ab; ihre theoretische Deutung ist noch nicht klar. Beiden Untersuchungen gemeinsam ist das Auftreten einer ultravioletten Strahlung mit lichtelektrischer Elektronenemission bei  $V = 13,6$  Volt. Mit den theoretischen Werten (17) oder (20) stimmen die beobachteten Ionisierungsstufen nicht oder nicht vollständig überein. Wir müssen also feststellen, daß sich in Hinsicht auf die Ionisierungsspannung (und ähnlich in Hinsicht auf die Dissoziationswärme) unser Modell der Wasserstoffmolekel nicht bewährt. Es liefert zwar Werte, die den Erfahrungsdaten nahe liegen, die aber doch merklich von ihnen abweichen. Da es auch andere Einwände gegen dieses Modell gibt (der Diamagnetismus des  $H_2$ -Gases, während das Modell sich paramagnetisch verhalten würde; die spezifische Wärme seiner Rotationsfreiheitsgrade, deren Abnahme bei tiefen Temperaturen durch das Modell nicht genau wiedergegeben wird; auch die teilweise Instabilität des Modells muß hier genannt werden), so können wir dem  $H_2$ -Modell, trotz der schönen Bestätigung, die es auf dem Gebiete der Lichtbrechung findet (vgl. S. 79), keinen Glauben mehr schenken. Das wahre Modell der  $H_2$ -Molekel ist zurzeit noch unbekannt.

Wir gehen zu den wasserstoffähnlichen Atomen über, insbesondere zu  $He_+$ . Hier liegt eine interessante Beobachtung von H. Rau<sup>3)</sup> vor über die Anregung der Linie 4686 Å. Diese Linie ist die erste Linie der sogenannten Hauptserie des Wasserstoffs, und hat dementsprechend die Formel [vgl. Gl. (6a) von S. 228]

$$\nu = 4N \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right);$$

ihre Feinstruktur wird im nächsten Kapitel im Mittelpunkt unseres Interesses stehen. Rau findet, daß diese Linie bei Kathoden-

<sup>1)</sup> Phys. Rev. 10, 84 (1917).

<sup>2)</sup> Deutsche Phys. Ges. 15, 34 (1913).

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. phys.-med. Gesellsch. in Würzburg 1914, S. 20.

strahlgeschwindigkeiten von etwa 80 Volt auftritt (d. h. bei Kathodenstrahlen, die ihre Geschwindigkeit einem Spannungsgefälle von 80 Volt verdanken), „während Aufnahmen bei 75 Volt noch keine Spur der Linie zeigen“. Die Anregungsspannung von 80 Volt fällt merkwürdig genau zusammen mit der in Volt ausgedrückten Energie des neutralen He-Atoms, wie sie Bohr auf Grund seines Modells (Fig. 18) berechnet. Wir geben die Berechnung im Zusatz 12 am Schlusse des Buches wieder; sie führt auf den Wert

$$(22) \quad W = -\frac{49}{8} Nh,$$

welcher in Volt umgerechnet ergibt 82,7 Volt. Die Energie  $W$  wird bei der Bildung des neutralen He aus einem He-Kern und zwei nach Bohr symmetrisch um ihn kreisenden Elektronen gewonnen; sie muß aufgewandt werden, wenn das He-Atom zunächst einfach ionisiert und dann auch seines zweiten Elektrons beraubt werden soll. Soll dieses zweite Elektron nicht bis ins Unendliche, sondern nur bis auf den Kreis der Quantenzahl 4, die Anfangsbahn bei der Erzeugung der Linie 4686, entfernt werden, so ist ein Weniger an Arbeit im Betrage von

$$4 \frac{Nh}{4^2}$$

zu leisten, welches einem Weniger an Spannung von  $\frac{1}{4} \cdot 13,5 = 3,4$  Volt entspricht. Als Anregungsspannung für die Linie 4686 erhalten wir auf diese Weise  $82,7 - 3,4 = 79,3$  Volt, also fast genau den von Rau angegebenen Wert.

Wir haben früher (vgl. 2. Kapitel, § 3, Nr. 3) auf Grund der Dispersionsbeobachtungen am Heliumgas Zweifel geltend gemacht gegen die Stichhaltigkeit des Bohrschen Heliummodells in Fig. 18 und haben ihm unsere Auffassung in der schematischen Fig. 19 entgegengestellt. Die hier gefundene Übereinstimmung mit der Rauschen Anregungsgrenze zeigt jedenfalls, daß das richtige He-Modell von dem Bohrschen hinsichtlich seiner Energie nicht wesentlich verschieden sein kann.

Als Ionisierungsspannung für das neutrale Helium (Aufspaltung desselben in  $\text{He}_+$  und ein ins Unendliche entferntes Elektron) berechnet sich nach dem Bohrschen Modell  $V = 28,7$  Volt (vgl. Zusatz 12 am Schlusse des Buches). Es ist bemerkenswert, daß Rau als Anregungsspannung für die Linien des neutralen Heliums Werte der gleichen Größenordnung findet: als äußerste



untere Grenze, bei der He-Linien gesehen werden, 24,5 Volt, als Spannung, bei welcher die Linien mit erheblicher Intensität auftraten, 30 bis 33 Volt. Bemerkenswert ist ferner, daß die Anregungsspannung bei den höheren Gliedern einer Serie größer sein mußte, um die Linien mit gleicher Stärke anzuregen, als bei den niedrigeren Gliedern derselben. Dieses Ergebnis ist unabhängig von dem Bohrschen He-Modell und steht im Einklang mit der Berechnung der Anregungsspannungen für die Linien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  in Gl. (9a) und (9b) dieses Paragraphen. Es bekräftigt die allgemeine Vorstellung, daß zur Anregung eines höheren Seriengliedes das Elektron in eine entferntere Bahn herausgehoben werden muß, wie bei der Anregung eines niederen Seriengliedes.

Daß die Ionisierungsspannung des neutralen Heliums tatsächlich nicht 28,7 Volt ist und daß also das Bohrsche He-Modell nicht richtig sein kann, ergibt sich aus Messungen von Franck und Knipping<sup>1)</sup>, und zwar auf drei verschiedenen Wegen: 1. Wird eine ultraviolette Strahlung durch ihre lichtelektrische Elektronenemission festgestellt bei 20,5 Volt (bzw. bei 21,3 Volt, wenn das He-Gas besonders sorgfältig gereinigt war). Daraus folgt durch Hinzufügung der spektroskopisch genau bekannten in Volt umgerechneten Hauptseriengrenze des sogenannten Orthoheliums<sup>2)</sup> von 4,8 Volt (bzw. der Hauptseriengrenze des sogenannten Parheliums, welche 4,0 Volt beträgt) als Ionisierungsspannung  $20,5 + 4,8 = 25,3$  Volt (bzw.  $21,3 + 4,0 = 25,3$  Volt). 2. Wird die Ionisierungsspannung durch ihren Ladungseffekt bestimmt und im Mittel gleich  $25,4 \pm 0,25$  Volt gefunden. Die Meßwerte 20,5 und 25,4 stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein mit Beobachtungen von Frank Horton und Ann. Davies<sup>3)</sup>. 3. Wird die Arbeit zur Abtrennung beider Elektronen des Heliums, die „Ionisierungsspannung zweiter Ordnung“ bestimmt zu  $79,5 \pm 0,3$  Volt. Diese setzt sich aus zwei Beträgen zusammen, der gesuchten „Ionisierungsspannung erster Ordnung“, die zur Abtrennung des ersten Elektrons erforderlich ist, und der Spannung zur Fortführung des zweiten Elektrons

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr. 20, 481 (1919), vgl. auch Verh. d. D. Phys. Ges. 1920, Heft 1, S. 39.

<sup>2)</sup> Das Bogenspektrum des Heliums zeigt zwei miteinander nicht kombinierende Seriensysteme, die man als die Serien des gewöhnlichen oder Orthoheliums und die des Parheliums unterscheidet. Die ersteren bestehen aus sehr engen, meist nicht getrennten Dubletts, die letzteren aus Einfachlinien; beide setzen sich aus Hauptserie, I. und II. Nebenserie usw. zusammen.

<sup>3)</sup> Proc. R. Soc. 95, 408 (1919).

aus dem Felde des doppelt geladenen He-Kerns. Da letztere gleich dem Vierfachen der Ionisierungsspannung beim Wasserstoffatom ist (in den Serienformeln tritt bei  $\text{He}_+$   $4N$  an Stelle von  $N$  bei  $\text{H}$ ), also gleich  $4 \cdot 13,5 = 54,0$  Volt, so folgt für die Ionisierungsspannung des neutralen Heliums  $79,5 - 54,0 = 25,5$  Volt, was mit den Ergebnissen unter 1. und 2. abermals innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt.

Die sichersten Aufschlüsse über die Anregung von Spektrallinien kann man aber dem Hg-Spektrum entnehmen. Bei der Komplikation des Quecksilberatoms ( $Z = 80$ ) ist freilich an eine theoretische Berechnung seiner Spektrallinien vorerst nicht zu denken. Das Schöne an den in Rede stehenden Aufschlüssen ist aber gerade, daß sie, unabhängig von allen modellmäßigen Besonderheiten, die allgemeinen Grundsätze der Bohrschen Serienauffassung sicherstellen. Wesentlich ist dabei auch die Einatomigkeit des Hg, der zufolge im Gegensatz zum  $\text{H}_2$  keine Dissoziationsarbeit nötig ist und die beobachteten Spannungsgrenzen sich ebenso wie beim He direkt auf das Hg-Atom beziehen.

Zur Orientierung über die energetischen Verhältnisse an der Peripherie des Hg-Atoms wollen wir zunächst einiges über das Spektrum des Quecksilbers vorausschicken. Quecksilber besitzt, ebenso wie alle Elemente aus der dritten Vertikalreihe des periodischen Systems, ein System von Tripletlinien und ein System von einfachen Linien, deren jedes sich wieder in Hauptserien, I. und II. Nebenserien usw. gliedert. Die Terme des Triplettsystems werden durch die Zeichen  $s, p_i \dots$  ( $i = 1, 2, 3$ ), die des einfachen Systems durch  $S, P \dots$  unterschieden. [Quecksilber besitzt auch, wie die mit ihm verwandten Elemente Zn, Cd und wie die entfernter verwandten Elemente Mg, Ca, Sr, Ba ein Dublettsystem von Linien; dieses kommt aber nicht dem neutralen, sondern dem ionisierten, das heißt einfach geladenen, Atom zu und ist als dessen Funkenspektrum anzusehen (vgl. den Anhang zu diesem Kapitel).]

Von besonderem Interesse ist die sogenannte Resonanzlinie des Quecksilbers, die Linie  $\lambda = 2536 \text{ \AA}$ . Diese Linie tritt nicht nur als Emissionslinie, sondern auch als Absorptionslinie auf, und zwar als Absorptionslinie im kalten Quecksilberdampf, der sich also in seinem natürlichen, elektrisch nicht erregten Zustande befindet. Zugleich wird, wie Wood gezeigt hat, der kalte Quecksilberdampf durch Licht dieser Wellenlänge dazu angeregt, die Linie  $\lambda = 2536 \text{ \AA}$  (und außerdem unter Umständen gewisse ihr be-

nachbarte Wellenlängen, die mit ihr zusammen ein sogenanntes Resonanzspektrum bilden) nach allen Seiten auszustrahlen.

Man schließt daraus, daß die Endbahn für die Emission von 2536 in der Atomperipherie verlaufen müsse. Die Endbahn des Emissionsvorganges ist nämlich mit der Anfangsbahn des Absorptionsvorganges identisch und die Absorption im kalten Quecksilberdampf findet jedenfalls so statt, daß dabei das absorbierende Elektron eine Bahn in der Atomperipherie beschreibt. Von dieser Anfangsbahn aus wird das Elektron bei der Absorption in eine Endbahn gehoben, die zugleich bei der Emission von  $\lambda = 2536$  als Anfangsbahn dient.

Wir fragen nach dem Energieunterschied beider Bahnen. Auf diese Frage antwortet am vollständigsten die Seriendarstellung der Linie. Wie Paschen<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, ist  $\lambda = 2536$  eine Kombinationslinie aus dem System der einfachen und Triplettlinien; sie hat nämlich die Formel

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{3}{2}, S\right) - (2, p_2).$$

Die beiden Terme sind aus der Kenntnis der Serien des Triplett- und des einfachen Systems mit aller Genauigkeit definiert. Es ist nämlich

$$\left(\frac{3}{2}, S\right) = 84\,177, \quad (2, p_2) = 44\,767,$$

und man hat somit die Zerlegung

$$\nu = 39\,410 = 84\,177 - 44\,767.$$

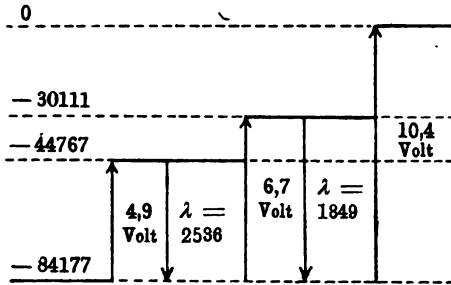
Da im Emissionsvorgang der erste Term (vom Vorzeichen abgesehen) die Energie der Endbahn, der zweite die der Anfangsbahn bestimmt, so schreiben wir in Fig. 77, welche uns die Energieverhältnisse im Quecksilberatom in derselben Weise schematisch darstellen soll, wie Fig. 49 die Verhältnisse bei der Emission und Absorption der Röntgenspektren, an das unterste Energieniveau die Zahl  $-84\,177$  und das zweitunterste Niveau die Zahl  $-44\,767$  heran. Zwischen beiden Niveaus spielt sich sowohl die Emission (Pfeil nach unten) wie die Absorption (Pfeil nach oben) ab.

Daneben betrachten wir die noch weiter im Ultraviolett gelegene Linie  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ . Da sie ebenfalls nicht nur als Emissionslinie, sondern auch als Absorptionslinie im kalten Quecksilberdampf

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **35**, 876 (1911).

auftritt, muß sie von demselben Grundniveau, der natürlichen Bahn des Elektrons an der Atomperipherie, ausgehen bzw. auf diese hinzielen. Dies wird durch ihre Seriendarstellung bestätigt  $\lambda = 1849$  ist nämlich nach Paschen<sup>1)</sup> die erste Linie der Hauptserie einfacher Linien und hat daher die Formel

Fig. 77.



hat daher die Formel

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{3}{2}, S\right) - (2, P).$$

Hier hat der Term  $(2, P)$  die Größe

$$(2, P) = 30111$$

und es gilt die Zerlegung

$$\begin{aligned} \nu &= 54066 \\ &= 84177 - 30111. \end{aligned}$$

In Fig. 77 haben wir dementsprechend über den beiden bisher betrachteten Energieniveaus ein höheres anzubringen, an das wir die Zahl  $-30111$  heranschreiben. Emission und Absorption von  $\lambda = 1849$  spielen sich zwischen diesem oberen und dem untersten Niveau ab und sind durch entgegengesetzt gerichtete Pfeile angedeutet. Über diesem oberen Niveau ist in der Figur noch ein oberstes Niveau eingezeichnet, welches die Entfernung des Elektrons ins Unendliche bedeutet und die Energie 0 vorstellt.

Bisher haben wir die Energie in Schwingungszahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) gemessen. Wir müssen sie mit  $ch$  multiplizieren, um sie in erg zu erhalten, und abermals [vgl. Gl. (6)] mit  $\frac{c}{e} \cdot 10^{-8}$ , um sie in Volt umzurechnen; die zur Schwingungszahl  $\nu$  auf diese Weise hinzugehörige Voltzahl ist demnach

$$(23) \quad V = \frac{c^2 h \nu}{e} \cdot 10^{-8}.$$

Sie bedeutet diejenige Spannung, bei deren Durchlaufung ein Elektron diejenige Energie annimmt, die als Energieelement nach der Quantenformel  $\varepsilon = h\nu$  des Oscillators zu der betreffenden Schwingungszahl  $\nu$  gehört. Gl. (23) ergibt für

$$\begin{array}{ll} \nu = 84177 & V = 10,4 \text{ Volt} \\ = 54066 & = 6,7 \text{ ,,} \\ = 39410 & = 4,9 \text{ ,,} \end{array}$$

<sup>1)</sup> l. c., S. 875.

Auch diese Zahlen sind in Fig. 77 eingetragen. Nach der Figur ist klar, daß wir die Spannung 4,9 Volt bzw. 6,7 Volt als Anregungsspannung für die Linie  $\lambda = 2536$  bzw.  $\lambda = 1849$  anzusehen haben, die Spannung 10,4 Volt aber als Ionisierungsspannung, d. h. als diejenige Spannung, die das Elektron vollständig aus dem Atomverbande befreit.

Wir sind nun vorbereitet, die schönen experimentellen Befunde zu verstehen, die sich bei der Beschickung von Quecksilberdampf mit Kathodenstrahlen von wachsender Geschwindigkeit ergeben haben. Franck und Hertz haben in ihrer schon S. 285 genannten Untersuchung bei einer Spannung der Kathodenstrahlröhre von 4,9 Volt erstmalig das Aufleuchten der Quecksilberlinie  $\lambda = 2536$  nachgewiesen. Sie deuteten aber dieses Aufleuchten zunächst als Befreiung des Elektrons aus dem Hg-Atomverbande und nahmen 4,9 Volt als die Ionisierungsspannung des Quecksilbers. Davis und Goucher haben in der an gleicher Stelle genannten Arbeit die ursprüngliche Beobachtungsmethode von Franck und Hertz verfeinert [die nähere Beschreibung müssen wir hier unterdrücken<sup>1)</sup>] und dabei das Aufleuchten der Linie  $\lambda = 2536$  bestätigt; sie konnten aber gleichzeitig nachweisen, daß eine Ionisation des Hg-Dampfes bei dieser Spannung noch nicht eintrat. Sie haben ferner bei der Spannung von 6,7 Volt (in der Gestalt der Stromspannungskurve) ein Anzeichen für die Emission der Linie  $\lambda = 1849$ , ebenfalls ohne Ionisierung, beobachtet; Ionisierung wurde einwandfrei bei einer Spannung von 10,4 Volt nachgewiesen.

Dieselben Ergebnisse sind in etwas geringerer Vollständigkeit schon vorher von Mc Lennan und Henderson<sup>2)</sup> bei den Dämpfen von Cd, Zn und Hg und von Mc Lennan<sup>3)</sup> bei Mg festgestellt worden. Bei einem für jedes Element wohldefinierten niederen Potential von 4 bis 5 Volt Anregungsspannung ergibt sich die Emission einer charakteristischen Einzellinie („Single Line Spectrum“). Aus der Serienformel dieser Linie (es handelt sich bei allen Elementen um die zur Hg-Linie  $\lambda = 2536$  korrespondierende Linie) wird auf eine Ionisationsspannung von 10 Volt und darüber

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung des gesamten Arbeitsgebietes nach der theoretischen und experimentellen Seite geben Franck und Hertz in ihrem Berichte, Physik. Zeitschr. **20**, 132 (1919).

<sup>2)</sup> Proceedings of the London R. Soc. **91**, 485 (1915).

<sup>3)</sup> Ebenda **92**, 305 (1919).

geschlossen. Diese Resultate sind von Tate und Foote<sup>1)</sup> bestätigt und weiter ausgebildet.

Von den anderen einatomigen Gasen, bei denen man also, ohne durch die Dissoziation der Molekeln gestört zu werden, reine Anregungsspannungen beobachten kann, sind die Alkalidämpfe am interessantesten. Wir wissen aus Fig. 65, daß der Na-Dampf im unangeregten Zustande die Linien der Hauptserie absorbiert. Daraus ist zu schließen, daß die Endbahn der Hauptserie, gegeben durch den Term  $(\frac{3}{2}, s)$ , auch hier die natürliche, in der Atomperipherie liegende Bahn des Valenzelektrons ist. Der Übergang dieser Anfangsbahn in die durch den Term  $(2, p)$  bestimmte Endbahn liefert die erste Absorptionslinie des Spektrums (bei Na die *D*-Linie, bei K die rote Linie  $\lambda = 7665 \text{ \AA}$ ), der umgekehrte Übergang erzeugt dieselbe Linie als erste Emissionslinie, der Übergang des Elektrons von derselben Grundbahn ins Unendliche definiert die Ionisierungsspannung. Für Na und K sind die Ionisierungsspannungen sowie die Anregungsspannungen der genannten Emissionslinien (als Knicke in der Stromspannungskurve) von Tate und Foote in der oben genannten Arbeit gemessen. Wir vergleichen ihre Resultate in der folgenden Tabelle mit den nach Gl. (23) aus den Schwingungszahlen und Seriengrenzen spektroskopisch berechneten Spannungswerten:

Tabelle 26.

		gemessen	spektroskopisch berechnet
		Volt	Volt
Na	<i>D</i> -Linie . . . . .	2,12	2,10
	Ionisierungsspannung . . . . .	5,13	5,12
K	$\lambda = 7665$ . . . . .	1,55	1,61
	Ionisierungsspannung . . . . .	4,1	4,3

Die Übereinstimmung ist also auch hier vollkommen. Die Versuche sind von Foote, Rognley und Mohler<sup>2)</sup> auf Rb und Cs ausgedehnt und haben eine gleich vollkommene Übereinstimmung geliefert.

Das Lehrreiche an allen diesen Messungen ist, daß sie uns im Vergleich mit unserer Fig. 77 die energetische Bedeutung der

<sup>1)</sup> Phil. Mag., Juli 1918.

<sup>2)</sup> Phys. Rev. 13, 59 (1919).

Serienterme vor Augen stellen und experimentell belegen. Zerlegung der Schwingungszahl einer Spektrallinie in ihre Serienterme heißt: Aufsuchung der Energiestufen, zwischen denen sich die Emission der Spektrallinie abspielt. Die Energie jeder Stufe ist der mit  $-h$  multiplizierte Serienterm.

Beim Vergleich der Fig. 77 mit der entsprechenden Fig. 49 im Röntgengebiet fällt ein Unterschied in die Augen, der von W. Kossel hervorgehoben wird. Die Anregungsspannung der Röntgenspektren führt das betreffende Elektron aus seiner natürlichen Bahn stets bis an die Atomperipherie, bis in das Energieniveau Null hinein. Die Anregungsspannung für die sichtbaren Linien dagegen hebt das Elektron nur auf einen gewissen Teil der ganzen möglichen Hubhöhe bis in ein Niveau, das sich unterhalb des Energieniveaus Null befindet. Der Grund für dieses gegensätzliche Verhalten liegt in dem Gegensatz von Atominnern und Atomäußern. Im Atominnern sind die Quantenbahnen von Elektronen besetzt, das aus dem Innern herauszuhebende Elektron findet daher keinen Platz frei und muß sogleich bis an die Atomperipherie entweichen. Im Atomäußern dagegen sind die Quantenbahnen von Elektronen frei, sie sind virtuelle nicht reelle Elektronenbahnen; das aus seiner natürlichen Bahn entfernte Elektron kann daher auf jede dieser virtuellen Quantenbahnen übergehen.

Zum Schluß eine Bemerkung über die verhältnismäßigen Energien, die bei den wasserstoff-unähnlichen Atomen zur Anregung der Hauptserie, der Nebenserien und der Bergmannserie erforderlich sind. Unsere Angaben sind im wesentlichen den Erfahrungen bei den Alkalien entnommen, wo die Verhältnisse am einfachsten liegen. Die Hauptserie tritt am leichtesten auf (bei geringsten Temperaturen oder elektrischen Erregungen), schwerer die I. Nebenserie, die Bergmannserie ist am schwierigsten zu erhalten und daher am spätesten gefunden. Das entspricht ganz den im Anfange dieses Paragraphen entwickelten Anschauungen. Bemerken wir zunächst, daß es für die Anregung einer Serie auf die Verwirklichung der betreffenden Anfangsbahnen ankommt, die dem zweiten Serienterm entsprechen. Dies ist bei der Hauptserie der  $p$ -Term, bei der I. Nebenserie der  $d$ -Term, bei der Bergmannserie der  $b$ -Term. Je nachdem die Verwirklichung dieser Anfangsbahnen kleineren oder größeren Energieaufwand erfordert, wird die Serie leichter oder schwerer

anzuregen sein. Nun sollten die Bahnen des  $p$ -Terms zur azimutalen Quantenzahl  $n = 2$  gehören, sie liegen sozusagen in den unteren Schichten der Atomatmosphäre, das Elektron kann von der Atomperipherie aus ohne großen Arbeitsaufwand in diese Schichten aufsteigen. Die Bahnen des  $d$ -Terms sollten zur azimutalen Quantenzahl  $n = 3$  gehören; sie verlaufen also in größerem Atomabstand, in höheren Schichten der Atomatmosphäre; um in diese zu gelangen, bedarf das Elektron eines kräftigeren Anstoßes. Im größten Atomabstande spielen sich, entsprechend der Quantenzahl  $n = 4$ , diejenigen Elektronenbewegungen ab, die zu dem  $b$ -Term Veranlassung geben. Die Stellung der II. Nebenserie zeigt bezüglich ihrer Anregung Besonderheiten und fügt sich (vgl. S. 278) nicht ohne weiteres in unsere Anschauung ein. Im allgemeinen tritt die II. Nebenserie gleichzeitig mit der Hauptserie oder bei He früher als diese, d. h. bei kleinerer Spannung, auf. Letzteres paßt zu unserer Anschauung, wonach der  $s$ -Term zur azimutalen Quantenzahl  $n = 1$  gehören sollte.

### A n h a n g.

#### Beziehungen zwischen Funken- und Bogenspektren (spektroskopischer Verschiebungssatz).

Die praktische Spektroskopie unterscheidet bei allen Elementen Funkenspektren einerseits, Flammen- und Bogenspektren andererseits. Die Funkenspektren erfordern allgemein gesprochen stärkere Eingriffe durch kondensierte Entladungen, die Flammen- und Bogenspektren entstehen bereits bei geringerer thermischer oder elektrischer Anregung.

Die Grenze zwischen beiden Serientypen ist im Experiment nicht scharf gezogen. Die Funkenlinien treten oft schon bei der gewöhnlichen Anregung in gewissen Teilen des Bogens auf, werden dann aber im Funkenstrom verstärkt. Manche Bogenlinien andererseits sind der Emission des Funkens in der Regel beigemischt.

Theoretisch dagegen ist die definitionsmäßige Unterscheidung zwischen Funken- und Bogen- bzw. Flammenspektrum eindeutig und einfach festzulegen. Bei der Behandlung der wasserstoffunähnlichen Spektren im letzten Paragraphen setzten wir ein im ganzen neutrales Atom voraus; das äußere Elektron, dessen Bahn betrachtet wird, befindet sich dann einem Atomrest von der



effektiven Ladung  $+e$  gegenüber. Wir ordnen diesen Fall nach Bohr dem Flammen- und Bogenspektrum zu. Dagegen gehört zum Funkenspektrum nach Bohr ein ionisiertes Atom und (bei einfacher Ionisierung) ein Atomrest von der effektiven Ladung  $+2e$ . Wir werden hier unter „Funkenspektrum“ stets im Sinne dieser theoretischen Unterscheidung das System der Emission des ionisierten Atoms verstehen. Zunächst kommen nur Fälle einfacher Ionisation in Frage, da nur solche beobachtet sind, — allgemein wird man sich vorbehalten, das System des einfach ionisierten Atoms, sobald es nötig, als „erstes Funkenspektrum“, das des zweifach ionisierten als „zweites Funkenspektrum“ usw. zu bezeichnen.

Die einfachsten Beispiele von Funkenspektren liefert in diesem Sinne die Emission von  $\text{He}_+$  in der sog. Fowler- und Pickeringserie [vgl. (6a) und (7a) von S. 228]. Die einfachsten Beispiele von Funkenspektren zweiter Ordnung würde, wenn beobachtet, die Emission von  $\text{Li}_{++}$  verwirklichen. Indem wir die Termdarstellung der wasserstoffähnlichen Funkenspektren von  $\text{He}_+$  in den angezogenen Gl. (6a) und (7a) zusammenhalten mit der Termdarstellung der wasserstoff-unähnlichen Bogenspektren in der Gl. (5c) von S. 277, erhalten wir als Termdarstellung der wasserstoff-unähnlichen Funkenspektren erster Ordnung ersichtlich die folgende:

$$(1) \quad (m, a^*) = \frac{4N}{[m + a^* + \alpha^*(m, a)]^2}$$

Das Auftreten von  $4N$  statt  $N$  weist auf die doppelte Ladung des Atomrestes hin. Die Koeffizienten  $a^*$ ,  $\alpha^*$  ... unterscheiden sich (wenigstens bei Vernachlässigung der Rückwirkung) von den Koeffizienten  $a$ ,  $\alpha$  ... der Gl. (5c) von S. 277 in leicht angebbarer Weise (z. B. sollte  $a^*$  für das einfach ionisierte Atom der Ordnungszahl  $Z$  gleich dem Doppelten von  $a$  für das neutrale Atom der Ordnungszahl  $Z - 1$  sein, vgl. Zusatz 10, Gl. (17) am Schlusse des Buches).

Wir behaupten nun, daß das Funkenspektrum jedes Elementes seinem Charakter nach gleich ist dem Bogenspektrum des im periodischen System vorhergehenden Elementes, daß es nämlich aus Dublett-, Triplett- oder sogenannten serienlosen Linien besteht, je nachdem das Bogenspektrum des vorhergehenden Elementes sich aus Dubletts aufbaut (wie die Alkalien), aus Triplettts (wie die Erdalkalien) oder aus

scheinbar gesetzlos aufeinander folgenden Linien (wie die Edelgase). Wir sprechen damit einen Verschiebungssatz aus, der ähnlich wie der Verschiebungssatz der Radioaktivität von einem Element auf ein Nachbarlement des periodischen Systems hinweist.

Der modellmäßige Sinn unseres Verschiebungssatzes liegt auf der Hand. Jede Vertikalreihe des periodischen Systems ist, allgemein gesprochen, durch eine gewisse Valenz oder im Modell durch eine gewisse Zahl äußerer Elektronen gekennzeichnet. Andererseits weiß man, daß der Liniencharakter der Spektren in jeder Vertikalreihe des Systems ausnahmslos der gleiche ist. Man kann es also als empirisch gesichert ansehen, daß der Liniencharakter eines Elementes lediglich von der Anzahl seiner äußeren Elektronen bestimmt wird. Wird nun dem Atom durch Ionisierung ein Elektron entzogen, so rückt es, seinem äußeren Verhalten nach, in die vorangehende Vertikalreihe ein.

Also wird es auch, wie unser Verschiebungssatz behauptet, in seinem Liniencharakter mit demjenigen der vorangehenden Vertikalreihe übereinstimmen; zahlenmäßig wird es am besten mit dem im periodischen System unmittelbar vorhergehenden Element verglichen werden.

Seinem theoretischen Ursprunge nach beruht unser Satz hienach nur auf den allgemeinsten Zügen des Atommodells, auf der im periodischen System schrittweise zunehmenden Zahl äußerer Elektronen. Von der besonderen Deutung der Serienterme und ihrer Zuordnung zu den Quantenzahlen ist er vollständig unabhängig.

Der Verschiebungssatz ist erst kürzlich von W. Kossel zusammen mit dem Verf. ausgesprochen worden<sup>1)</sup>. Experimentelle Untersuchungen, welche ausdrücklich auf seine Prüfung hinzielen, konnten daher noch nicht angestellt werden. Wir müssen uns hier damit begnügen, diejenigen Belege anzuführen, die sich aus dem vorhandenen spektroskopischen Material ergeben.

1. Alkalien und Edelgase. Wie wir in § 2 dieses Kapitels (S. 234) sahen, geben die Alkalien ein Dublettsystem zusammengeordneter Serien, welches für die Erforschung des Serienzusammenhanges vorbildlich war. Dieses Dublettsystem ist ein typisches Flammenspektrum („Na-Perle“) oder Bogenspektrum,

<sup>1)</sup> W. Kossel und A. Sommerfeld, Auswahlprinzip und Verschiebungssatz bei den Serienspektren. Verhandl. d. D. Phys. Ges., Jahrg. 21, 1919.

rührt also nach unserer oben S. 295 dargelegten Auffassung von dem neutralen, nicht von dem ionisierten Atom her. Durch die Abreißung eines Elektrons wird nun das Alkaliatom der denkbar größten Änderung unterworfen. Es rückt in die Reihe der Edelgase ein, das heißt vom Anfang einer Periode an das Ende der vorhergehenden. Für das Spektrum muß das den Übergang aus den klaren und einfachen Verhältnissen des Periodenanfanges zu den linienreichen, verwickelten, den Seriengesetzen bisher nur vereinzelt zugänglichen Spektren des Periodenendes bedeuten, von denen insbesondere die Spektren der Edelgase<sup>1)</sup> bisher durchaus als „serienlos“ gegolten haben. Daß dieser Übergang in der Tat stattfindet, sehen wir als einen ersten, zwar zunächst noch qualitativen, indes sehr handgreiflichen Beweis unseres Verschiebungssatzes an.

Eder und Valenta<sup>2)</sup> haben 1894 gefunden, daß Na und insbesondere K bei schärfster Funkenanregung außer dem Serienspektrum ein neues, sehr linienreiches Spektrum emittieren, das überwiegend im Ultraviolett liegt und in dem sich Serienzusammenhänge bisher nicht haben erkennen lassen. Sodann ist es Goldstein 1907 gelungen<sup>3)</sup>, die Bedingungen so zu wählen, daß die serienlosen Linien der Alkalien rein und ohne Beimischung der Bogenlinien erscheinen, während die in gewöhnlicher Weise aufgenommenen Funkenspektren der Alkalien beide Arten von Linien gleichzeitig aufwies, und er hat mit aller Klarheit ausgesprochen, daß diesen Linien ein besonderer, den Serien gegenüber selbständiger Entstehungszustand zukomme, weshalb er für sie den Namen „Grundspektren“ vorschlug.

Die besonderen Bedingungen, unter denen Goldstein arbeitete, indem er nämlich bewußt möglichst dünn verteilter Materie eine möglichst hohe Stromdichte aufzwingt, weisen mit Deutlichkeit darauf hin, daß wir es hier mit der Emission des bereits einmal ionisierten Atoms, also eben mit dem zu tun haben, wofür wir oben den Namen „Funkenspektrum“ in engerem Sinne festsetzten.

<sup>1)</sup> Lediglich das Bogenspektrum des Neon ist zurzeit in ein (äußerst kompliziertes) Seriensystem aufgelöst worden, vgl. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405 (1919).

<sup>2)</sup> Denkschr. Wien. Akad. **61**, 347 (1894); vgl. auch Beiträge zur Photochemie usw., S. 109.

<sup>3)</sup> Verhandl. d. D. Phys. Ges. **9**, 321 (1907).

Goldsteins Beobachtungen beschränken sich auf das Sichtbare. Den den Grundspektren eigentümlichen, für unsere Auffassung wichtigen besonderen Linienreichtum im Ultraviolett, den schon Eder und Valenta bemerkt hatten, bestätigte neuerdings Eders Schüler Schillinger<sup>1)</sup>; zugleich konnte er mit verbesserten Meßmethoden das ganze Material vervollständigen.

Die näheren Verhältnisse, unter denen die Grundspektren angeregt werden, stimmen gut mit den Vorstellungen überein, die wir uns über die Anordnung der Elektronen im Atom gebildet haben. Nach ihrer chemischen Trägheit zu urteilen, sind die äußeren Elektronen der Edelgase um ein Vielfaches fester gebunden als das chemisch besonders aktive äußere Elektron der Alkalien. Dasselbe ist zu vermuten von der Elektronenkonfiguration, die nach Abtrennung des Valenzelektrons das Äußere der ionisierten Alkaliatome bildet. Im Gegensatz zu den Serienspektren der Alkalien müssen also die Grundspektren verhältnismäßig schwer anzuregen sein, und in der Tat scheint der Unterschied zwischen der Anregbarkeit des Bogen- und des Funkenspektrums bei keinem Element so hoch zu liegen, wie bei den Alkalien.

2. Erdalkalien und Alkalien. Bei den alkalischen Erden kennt man drei Seriensysteme: einfache Linien, Dublett- und Triplettsysteme (vgl. S. 235).

Hiervon geben Einfach- und Triplettsysteme untereinander reichliche Kombinationen, aber keine einzige mit dem Dublettsystem. Sie werden ferner durch Elektronenstoß auf das neutrale Atom, und zwar genau mit der zu erwartenden Quantenspannung (vgl. den vorigen Paragraphen, S. 291) angeregt, sie lassen sich schließlich genau mit der einfachen Rydbergzahl  $N$  formulieren. Alles dies beweist, daß Einfach- und Tripletterme dem gleichen, und zwar dem neutralen Atomzustande zukommen. Den Anstoß, unseren Verschiebungssatz näher zu prüfen, gab eine briefliche Bemerkung von Paschen, nach der „die Dublettsysteme der alkalischen Erden bei Funkenanregung relativ viel stärker als im Bogen herauskommen“. Diese Bemerkung führte dazu, das Dublettsystem der alkalischen Erden als ihr Funkenspektrum aufzufassen und mit dem Dublettsystem der Alkalien in Zusammenhang zu bringen. Zur Begründung dieser Auffassung war es nötig, die quantitative Darstellung dieser Dublettserien zu studieren

<sup>1)</sup> Wiener Sitzungsber. 118 [2a], 605 (1909).

und zuzusehen, ob in ihnen, entsprechend Gleichung (1), die Rydbergsche Zahl  $N$  durch  $4N$  zu ersetzen sei. Es zeigte sich, daß diese Frage bereits eine interessante geschichtliche Entwicklung durchgemacht hat.

Ritz<sup>1)</sup> hat die Dublettserien von Ca, Sr und Ba nach seiner Serienformel (also mit  $N$ , nicht mit  $4N$ ) berechnet, wobei ihm damals allerdings nur eine unzureichende Zahl von Linien zu Gebote stand. Vollständigere Messungen und Berechnungen gab Lorensen<sup>2)</sup>. Er konstatiert, im Anschluß an Saunders<sup>3)</sup>, daß die Ritzsche Formel zur Darstellung dieser Serien ungeeignet sei und berechnet die Dubletterme nach der zunächst empirischen Formel

$$(m, a) = \frac{A}{(m + a)^2},$$

in der also  $N$  durch eine willkürlich verfügbare Konstante  $A$  ersetzt ist. Lorensen findet nun eine befriedigende Darstellung, insbesondere der höheren Serienlinien, bei Annahme der folgenden Werte von  $A$ :

Mg	{ I. N. S. $A = 423\,376,6$	Ca	{ I. N. S. $A = 423\,416,0$
	{ II. N. S. $= 413\,202,5$		{ II. N. S. $= 421\,559,0$
Sr	{ I. N. S. $A = 410\,836,0$	Ba	{ I. N. S. $A = 390\,431$
	{ II. N. S. $= 415\,157,0$		{ II. N. S. $= 397\,795$

sie liegen alle mehr oder minder nahe beim Wert  $4N = 438\,948$ .

Da diese Übereinstimmung rein empirischer Natur ist und ohne theoretische Voreingenommenheit gefunden wurde (Bohrs Theorie lag Lorensen noch nicht vor); ist sie um so beweisender.

Im Falle von Mg wurde die Frage von Fowler<sup>4)</sup> 1915 wieder aufgenommen, und zwar nunmehr unter direktem Einfluß der Bohrschen Theorie. Fowler berechnet gewisse von ihm gefundene, neue Mg-Linien (z. B.  $\lambda = 4481$ ) als Funkenlinien, indem er [vgl. Gleichung (1)] ausdrücklich annimmt  $A = 4N$ , und vergleicht sie mit der Funkenlinie von He<sub>+</sub>,  $\lambda = 4686$ .

Von Interesse ist dabei eine gelegentliche Bemerkung von Fowler, nach der kein Zusammenhang bestehe zwischen den Konstanten der Dublettfunkenlinien und denjenigen der Bogen-

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 9, 521 (1908).

<sup>2)</sup> Diss. Tübingen 1913.

<sup>3)</sup> Astrophys. Journ. 35, 352 (1912).

<sup>4)</sup> Phil. Trans. 1915; vgl. auch Proc. Roy. Soc. 1915; Bakerian Lecture and Nature 1915.

linien desselben Elementes. Demgegenüber ist zu betonen, daß der Zusammenhang nicht zu suchen ist zwischen den Funken- und Bogenlinien desselben Elementes, sondern zwischen den Funkenlinien eines und den Bogenlinien des vorhergehenden Elementes. Dieser Zusammenhang muß sich zeigen in einer Beziehung zwischen den Konstanten  $a$ ,  $\alpha$  und  $a^*$ ,  $\alpha^*$  für die Termdarstellung der Bogen- und Funkenlinien zweier benachbarter Elemente und gibt interessante Aufschlüsse<sup>1)</sup> über die Atomstruktur.

Auch ohne nähere Kenntnis der Termdarstellung und ihrer Konstanten kann man folgendes aussagen: Die Schwingungsdifferenz in einem Dublett (oder Triplett) rührt allgemein her von der Verschiedenwertigkeit eines seiner Terme; der andere Term fällt bei der Differenzbildung heraus. Im Falle der Dubletts in den Nebenserien, von denen oben die Rede war, haben wir zum Beispiel:

$$\nu_i = (2, p_i) - (m, x),$$

wo  $x$  im variablen Term entweder die Größe  $s$  (II. Nebenserie) oder  $d$  (I. Nebenserie) vertritt. Daraus folgt für die Dublettdifferenz

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = (2, p_2) - (2, p_1).$$

Ist nun der Term  $(2, p_i)$  vom Funkentypus (1), so wird diese Dublettdifferenz wegen des Zählers  $4N$  viermal so groß, wie die Dublettdifferenz eines benachbarten Elementes vom Bogentypus. Hierbei ist das Atomfeld, das sich in der Größe von  $p_i$  [bzw. bei (1) in den Größen von  $a^*$  und  $\alpha^*$ ] äußert, für die beiden verglichenen Dubletts als gleich angenommen. Die tatsächliche Verschiedenheit der Atomfelder wird dann weiterhin eine Abweichung von der Vergrößerungszahl 4, sei es nach oben oder nach unten hin, bewirken. Wir haben also zu erwarten, daß jede Dublett- oder Triplett-differenz beim Übergange von Bogen- zu Funkenbedingungen in einem Maße vergrößert wird, das im wesentlichen durch das Verhältnis 4 der Termzähler bestimmt ist, im einzelnen freilich durch die Mitwirkung der Atomfeldgrößen in den Termnennern mehr oder weniger davon abweichen kann.

Neben den Funkenlinien der Erdalkalien und den Bogenlinien der Alkalien ziehen wir auch die analog gebauten Serienglieder der im weiteren Sinne analogen Elemente heran, auf der Seite der Erdalkalien Zn, Cd, auf der Seite der Alkalien Cu, Ag.

<sup>1)</sup> E. Fues, Ann. d. Phys. 1920.

Die verglichenen Dublettdifferenzen sind überall die in Wellenzahlen gemessenen Termdifferenzen  $(2p_2) - (2p_1)$ . Man erhält so:

Mg . . . . . 91,5	Na . . . . . 17,21	Mg : Na = 5,3
Ca . . . . . 223	K . . . . . 57,90	Ca : K = 3,9
Sr . . . . . 800	Rb . . . . . 237,71	Sr : Rb = 3,4
Ba . . . . . 1691	Cs . . . . . 544,10	Ba : Cs = 3,1
Zn . . . . . 872	Cu . . . . . 248,1	Zn : Cu = 3,5
Cd . . . . . 2484	Ag . . . . . 920,6	Cd : Ag = 2,7

Das Verhältnis der verglichenen Dublettdifferenzen liegt also bei den meisten Elementen zwischen 3 und 4 und spiegelt somit direkt das Charakteristikum des Funkenspektrums, nämlich die Erhöhung der effektiven Ladung des Atomrestes von  $e$  auf  $2e$  und die Erhöhung der Rydbergschen Zahl von  $N$  auf  $4N$  wider. Die Tabelle zeigt überdies, daß die Abweichung unserer Verhältniszahl von 4 mit zunehmendem Atomgewicht systematisch zunimmt, wobei allerdings das Verhältnis Mg:Na ganz herausfällt. Da wir in dieser Abweichung eine Wirkung der Atomfelder vermuten und diese mit zunehmendem Atomgewicht zunehmen muß, ist auch der konstatierte Gang unserer Verhältniszahl theoretisch verständlich.

Das Ergebnis unserer Diskussion können wir ohne Unsicherheit dahin zusammenfassen: Die Dublettsysteme der Erdalkalien sind Funkenspektren. Ihr Charakter als Dublettsysteme erklärt sich aus dem Dublettcharakter der Bogenspektren der Alkalien. Zwischen dem Funkenspektrum eines Erdalkalis und dem Bogenspektrum des unmittelbar vorangehenden Alkalis bestehen einfache numerische Beziehungen.

3. Erden und Erdalkalien. Während die Bogenspektren der alkalischen Erden Triplettsysteme (oder einfache Linien) sind, werden die Spektren der Erden gewöhnlich als Dublettsysteme beobachtet. Nach unserem Verschiebungssatz sollen aber die Funkenspektren der Erden denselben Charakter wie die Bogenspektren der alkalischen Erden haben, also Triplettsysteme sein. Wir haben uns also nach Triplets bei den Erden umzusehen und zu fragen, ob diese als Funkenlinien aufzufassen sind.

In der Tat lassen sich hierfür einige Beispiele beibringen. Zunächst ist das ultraviolette Funkenspektrum des Aluminiums

von Lyman<sup>1)</sup> untersucht worden. (Es ist ja klar, daß die Funkenspektren wegen der Größe von  $4N$  im allgemeinen im äußersten Ultraviolett zu suchen sind.) Unter den von Lyman gemessenen Linien lassen sich nun nach Popow<sup>2)</sup> einige Triplets nachweisen. Weitere Beispiele liefern die Spektren von Scandium und Yttrium, in denen sich ebenfalls einzelne Linien zu Triplets zusammenordnen. Daß diese Linien als Funkenlinien aufzufassen sind, ist nach ihrer Anregungsart (in Aufnahmen von Exner und Hascheck bzw. von Kayser) nicht so einleuchtend wie bei den vorher genannten Al-Linien. Bildet man aber aus diesen Linien die Schwingungsdifferenzen und vergleicht sie mit den entsprechenden Schwingungsdifferenzen der Bogenlinien der im periodischen System unmittelbar vorhergehenden Elemente Calcium und Strontium, so erhält man abermals Verhältnisse, die in der Nähe der Zahl 4 liegen und die zum Teil innerhalb eines solchen Paares zusammengehöriger Triplets charakteristischerweise gleich sind, was wohl auf einen inneren Zusammenhang beider Spektren im Sinne unseres Verschiebungssatzes hinweist.

Jedenfalls werden sich aus der Reihe der Erden leicht noch weitere Beispiele von Triplets auffinden und als Funkentriplets wahrscheinlich machen lassen. Der allgemeine Schluß scheint schon jetzt berechtigt: Die Funkenspektren der Erden sind Tripletsysteme von demselben Charakter wie die Bogenpektren der alkalischen Erden. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht zwischen dem einzelnen Erdtriplett und dem vorangehenden Erdalkalitriplett.

Mit diesen wenigen Beispielen sind die experimentellen Belege, die sich vorerst für unseren Verschiebungssatz beibringen lassen, erschöpft. Trotzdem wird man bei der inneren Überzeugungskraft des Satzes kaum an seiner Richtigkeit zweifeln und wird von eigens dazu angestellten Beobachtungen seine volle Bestätigung erwarten dürfen. Unser Satz scheint geeignet, in dem Wirrsal der spektroskopischen Erfahrungen als zuverlässiger Leitfaden und als ordnendes Prinzip zu dienen.

4. Andeutungen von weiteren Gesetzmäßigkeiten.  
Wir haben bisher nur von den drei ersten Vertikalreihen des

<sup>1)</sup> Sparc Spectra of the Alkali Earthes in the Schumann Region. *Astrophys. Journ.* **35**, 341 (1912).

<sup>2)</sup> *Ann. d. Phys.* **45**, 166 (1914).



periodischen Systems gesprochen, weil fast ausschließlich in diesen Serienzusammenhänge bekannt sind. In den folgenden Vertikalreihen finden sich nur ganz vereinzelte Serien, nämlich in der VI. Vertikalreihe bei O, S, Se (Runge und Paschen) und in der VII. Vertikalreihe bei Mn (Kayser und Runge). Und zwar sind diese Serien sämtlich Triplettserien. Allerdings tritt daneben bei O eine Serie auf, die von Runge und Paschen als Dublettserie beschrieben wird, die aber möglicherweise als Serie einfacher Linien aufzufassen ist. Diese Serien bestehen sämtlich aus Bogenlinien, da sie nach Ausweis ihrer Seriedarstellung mit einfachem N zu schreiben sind, gehören also dem neutralen, nicht dem ionisierten Atom an.

Überblicken wir nun die Verteilung der Dublett- und Triplettserien über das gesamte periodische System, so drängt sich uns die Vermutung einer weiteren Regelmäßigkeit auf.

Schon Rydberg<sup>1)</sup> hatte die Regel aufgestellt, daß die Elemente mit ungerader Valenz Dublettsysteme, diejenigen mit gerader Valenz Triplettsysteme liefern. Diese Regel schien hinfällig, nachdem in der ganzen Reihe der alkalischen Erden Dublettsysteme nachgewiesen waren. Indem wir diese Systeme als Funkenspektren erkannten, wird der Widerspruch beseitigt und ein Zusammenhang des Liniencharakters mit der Zahl der äußeren Elektronen (Valenzzahl in dem jeweils vorliegenden Ionisierungszustande) wiederhergestellt. Es könnten also zusammengehören: paare Elektronenzahl mit Triplets, unpaare mit Dubletts. Allerdings ist zu beachten, daß die Art der Gesetzmäßigkeiten, besonders in den höheren Gruppen des periodischen Systems, mit dem Dublett- und Triplettscharakter keineswegs erschöpft ist, daß hier vielmehr der Seriencharakter aussetzt und durch die noch wenig erforschten „Sequenzen“ abgelöst wird.

Die Extrapolation des in den ersten Gruppen vorliegenden Wechsels zwischen Dublett- und Triplettsystemen liefert die folgende Tabelle 27.

Wie man sieht, führt unsere Regel über die IV. und V. Gruppe hinweg in der VI. wieder auf festen Boden, wo die Triplettserien von O, S und Se sich unserer Erwartung einordnen. Die nicht beobachteten und nur extrapolatorisch vermuteten Liniensysteme sind durch ein Fragezeichen kenntlich gemacht. Einen tatsäch-

<sup>1)</sup> Vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. II, S. 590, Nr. 464.

Tabelle 27.

	VIII,0	I	II	III	IV	V	VI	VII
Bogen . . . . .	Serienlos	Dublett	Triplet	Dublett	Triplet?	Dublett?	Triplet	?
Funken . . . . .	?	Serienlos	Dublett	Triplet	Dublett?	Triplet?	Dublett?	Triplet?

lichen Widerspruch mit unserer Regel bilden nur die Triplettserien von Mn, die als Bogenlinien erklärt wurden, während unsere Tabelle in der VII. Gruppe Triplettserien nur als Funkenlinien vorhersieht. Der Widerspruch löst sich durch eine auf chemische Tatsachen gegründete Vermutung R. Ladenburgs<sup>1)</sup>, nach der die Anzahl der äußeren Elektronen bei Mn und seinen Nachbar-elementen gleich 2 sein soll. Hiernach wird es verständlich, daß bei diesen Elementen der Wechsel zwischen Dublett- und Triplettsystemen aussetzt und daß die paare Elektronenzahl von Mn Triplettserien im Gefolge hat.

Der Leser wird fragen, wie der im allgemeinen zweifellos vorhandene Zusammenhang zwischen äußerer Elektronenzahl und Liniencharakter modellmäßig zu erklären sei. Wir müssen darauf die Antwort schuldig bleiben. Zurzeit fehlt uns noch jede Handhabe, bei wasserstoff-unähnlichen Spektren die Linienstruktur zu begreifen. Nur bei den wasserstoff-ähnlichen Spektren, wo wir wegen der geringen Trennung der Komponenten spezieller von der „Feinstruktur“ der Linien sprechen, ist dies bis jetzt möglich, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden.

Wir kehren nochmals zu unserem Verschiebungssatz, insbesondere zu dem dafür gewählten Namen, zurück. Wir faßten bereits S. 295 die Möglichkeit zweifacher Ionisierung und dementsprechend, neben dem gewöhnlichen Funken-spektrum, die Möglichkeit eines Funkenspektrums zweiter Ordnung ins Auge.

Wenn ein Atom durch Ionisierung zwei Elektronen verloren hat, sollte es seinem äußeren Verhalten nach um zwei Schritte nach links im periodischen System rücken. Dementsprechend sollte sich auch der Charakter seiner Spektren

<sup>1)</sup> Naturwissenschaften 1920, Heft 1.

ändern. Soweit also der vermutete regelmäßige Wechsel zwischen Dublett- und Triplettsystemen zutrifft, sollte das Funkenspektrum zweiter Ordnung mit dem Bogenspektrum im Charakter übereinstimmen; nur würde dabei (ähnlich wie es Bohr bei  $\text{Li}_{++}$ , vgl. S. 255, vermutet) die Rydbergsche Zahl  $N$  durch  $9N$  zu ersetzen sein. Ebenso wird man auf die weitere Konsequenz aufmerksam sein, daß Systeme, die ein fremdes Elektron aufgenommen haben, im Charakter mit dem im periodischen System nach rechts hin folgenden Element übereinstimmen müssen. Läßt sich also etwa das Spektrum einzelner gasförmig freier Chlorionen beobachten, so sollte es dem Argonspektrum entsprechen. Durch die letzten Bemerkungen haben wir ein vollständiges Analogon zu den radioaktiven Verschiebungssätzen (zwei Schritte nach links bei  $\alpha$ -Umwandlungen, einen Schritt nach rechts bei  $\beta$ -Umwandlungen) hergestellt.

---

## 5. Kapitel.

# Theorie der Feinstruktur.

---

### § 1.

#### Vorbereitendes über die Relativitätstheorie.

#### Die Veränderlichkeit der Masse und die Trägheit der Energie<sup>1)</sup>.

Daß es in der Mechanik nur auf relative Bewegung ankommt ist uns von altersher geläufig. Die Aussage, ein Körper sei in Bewegung begriffen, hat einen Sinn nur unter Angabe eines Bezugskörpers, gegen den die Bewegung gemessen werden soll. Ob dieser Bezugskörper selbst in Ruhe oder in gleichförmiger Bewegung gedacht wird, ist gleichgültig und kann durch mechanische Beobachtungen niemals festgestellt werden. Ungleichförmige oder der Richtung nach veränderliche Bewegungen des Bezugskörpers dagegen sind mechanisch konstatierbar. Das Relativitätsprinzip der klassischen Mechanik lautet daher: Es ist unmöglich, eine gemeinsame gleichförmig-geradlinige Bewegung der unserer Beobachtung zugänglichen Körperwelt mechanisch nachzuweisen. Könnten wir den Fixsternhimmel nicht sehen, so hätte es keinen Sinn, von einer fortschreitenden Bewegung des Sonnensystems im Raume zu sprechen. Man kann dies auch kurz so ausdrücken: Die Mechanik leugnet den absoluten Raum, da sie keine Äußerung seiner Existenz nachweisen kann.

Da unser Bezugskörper nur ein Mittel ist, um Messungen von Lagenänderungen der Beobachtungspunkte daran anzuheften, so können wir ihn passend durch ein bloßes Koordinatensystem ersetzen. Wir sprechen also weiterhin statt von einem Bezugs-

---

<sup>1)</sup> Vgl. die allgemeinverständliche Darstellung von Einstein, Über die spezielle und allgemeine Relativitätstheorie, Sammlung Vieweg 1917; ferner Laue, Das Relativitätsprinzip, 2. Aufl., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1918.

körper von einem Koordinatensystem, z. B. einem rechtwinkligen System  $xyz$ . Aber nicht jedes Koordinatensystem ist für die Mechanik brauchbar. Von zwei Systemen zum Beispiel, die sich gegeneinander drehen, kann höchstens eines ein richtiges System sein. Das Kriterium für die Richtigkeit eines Koordinatensystems läßt sich nur ziemlich indirekt aussprechen: Es müssen in ihm die Prinzipien der Mechanik erfüllt sein, insbesondere muß nach dem Trägheitsgesetz ein Massenpunkt, auf den nachweisbar keine äußeren Kräfte wirken, gegen unser System ruhen oder sich gleichförmig-geradlinig bewegen. Ist auf diese Weise ein System  $xyz$  als richtig befunden worden, so ist es auch jedes „gestrichene“ System  $x'y'z'$ , welches gegen jenes in gleichförmiger, geradliniger

Fig. 78a.

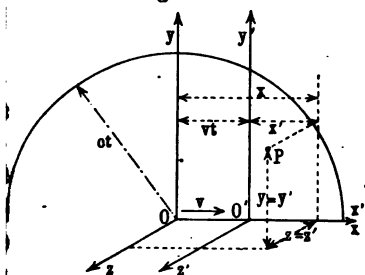
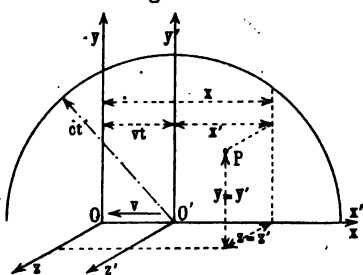


Fig. 78b.



Bewegung begriffen ist. Nehmen wir die relative Bewegungsrichtung beider Systeme zur  $x$ - bzw.  $x'$ -Achse, so gilt (Fig. 78a oder b) für die augenblickliche Lage jedes Punktes  $P$  und seine Koordinaten in Raum und Zeit:

$$(1) \quad x' = x - vt, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = t.$$

Das Besondere an der vorstehenden Schreibweise der Transformationsformeln ist die Hinzunahme der Zeit als vierter Koordinate des bewegten Massenpunktes. Die Zeit wird beim Übergange von einem zu einem anderen berechtigten System nicht transformiert. Die Mechanik rechnet zwar mit einem relativen Raum, aber mit der absoluten Zeit.

Wie steht es nun aber mit der übrigen Physik, der Elektrodynamik und ihrem durch Beobachtungsgenauigkeit ausgezeichneten Teilgebiete, der Optik? Gilt auch hier die Relativität des Raumes? Wir wollen zunächst zwei Versuche anführen, welche gegen die Relativität des Raumes zu sprechen scheinen, welche also den absoluten Raum als Träger physikalischer Vorgänge erscheinen

lassen, einen Versuch aus dem Gebiete der Optik (Fizeau) und einen aus dem Gebiete der eigentlichen Elektrodynamik (Rowland). Das Licht pflanzt sich mit der charakteristischen Geschwindigkeit  $c$  im Raume fort; von dem Bezugskörper, in dem es sich ausbreitet, wird es, wenn derselbe in Bewegung, nicht oder nicht in vollem Maße mitgeführt. Man kennt den Fundamentalversuch von Fizeau, der Licht durch strömendes Wasser leitete und durch Interferenzmessungen den Gangunterschied feststellte, der auftrat, wenn das Wasser vom Licht teils in seiner Bewegungsrichtung, teils entgegengesetzt durchlaufen wurde. Die Lichtgeschwindigkeit im Wasser ergab sich auf diese Weise nicht gleich  $c \pm v$ , sondern gleich

$$\frac{c}{n} \pm v \left(1 - \frac{1}{n^2}\right),$$

wo  $n$  der Brechungsindex des Wassers ist.  $c/n$  ist die Lichtgeschwindigkeit im ruhenden Wasser,  $v(1 - 1/n^2)$  die Mitführung durch das strömende Wasser. Beide Größen lassen sich vollständig erklären durch die Einwirkung der im Wasser eingelagerten Elektronen auf das Licht, welche in der Größe des Brechungsindex  $n$  zum Ausdruck kommt. Von dieser Einwirkung abgesehen, also für  $n = 1$ , würde die Lichtgeschwindigkeit auch im strömenden Wasser gleich  $c$  sein. Aus der Nichtmitführung des Lichtes für  $n = 1$  und der nur teilweisen, ohnehin durch die Elektronenfelder erklärbaren Mitführung für  $n > 1$  schließt man: Das Licht pflanzt sich nicht, wie der Schall in der Materie, sondern (scheinbar) im absoluten Raum fort. Der für die Zwecke der Lichtbewegung geforderte und materialisierte Raum wurde Lichtäther genannt.

Auf dem Gebiete der eigentlichen Elektrodynamik zeigt der durch Helmholtz veranlaßte, von Rowland ausgeführte Nachweis der magnetischen Wirkung bewegter elektrischer Ladung etwas Ähnliches. Die Größe dieser magnetischen Wirkung schien von der absoluten Geschwindigkeit der elektrischen Ladung abzuhängen. Absolute Geschwindigkeit wurde dabei erklärt als Geschwindigkeit gegen den ruhenden universellen Lichtäther.

Als man aber ernstlich daran ging, die letzten Konsequenzen aus der Vorstellung des absoluten Ätherbezugssystems zu ziehen, kam man auf Widersprüche. Wir wollen auch in dieser Hinsicht zwei Versuche anführen, wie oben einen optischen und einen rein elektrodynamischen.

Ausschlaggebend wurde der von Maxwell ersonnene, von Michelson mit aller Experimentierkunst ausgeführte Versuch, die fortschreitende Bewegung der Erde in ihrer Bahn um die Sonne nachzuweisen. Was mechanisch unmöglich ist, sollte optisch gelingen. Wenn sich das Licht wirklich in dem absoluten Äther ausbreitet, sollte es relativ zur Erde im Sinne der Erdbewegung langsamer laufen als im umgekehrten Sinne und auch langsamer als in der Richtung senkrecht dazu. Der Gangunterschied wäre durch Interferenzversuche hinreichend genau nachzuweisen gewesen. Die Interferenzen zeigten aber keinen Gangunterschied; der Michelsonsche Versuch gab ein glattes negatives Resultat.

Ebenso ein elektrodynamischer Versuch, der an eine ältere Anordnung von Röntgen anknüpfend von Trouton und Noble ausgeführt wurde. Ein empfindlich aufgehängter elektrischer Kondensator stellt wegen der Erdbewegung einen Konvektionsstrom im Sinne des Rowlandschen Versuches dar und sollte magnetische Kräfte zeigen, die den Kondensator verdrehen. Oder, anders ausgedrückt, der durch den Kondensator streichende Ätherwind sollte durch Ablenkungen des Kondensators nachgewiesen werden. Auch hier zeigte sich keine Spur von der Existenz des absoluten Äthers.

Der Schluß war unabweisbar, daß der absolute Bezugskörper „Äther“ nur Menschenwerk ist, daß in Wirklichkeit auch die optischen und elektrodynamischen Vorgänge sich auf der bewegten Erde ebenso abspielen, wie wenn die Erde ruhte. Verallgemeinernd mußte man dasselbe für jeden (nicht merklich beschleunigten) Bezugskörper annehmen. Das Relativitätsprinzip gilt auch für die Optik und Elektrodynamik: Es ist unmöglich, eine gleichförmige Bewegung des Bezugssystems durch optische oder elektrodynamische Messungen innerhalb des Bezugssystems nachzuweisen.

In dieser negativen Fassung lautet das optisch-elektrodynamische Relativitätsprinzip ebenso wie das mechanische. Daß es trotzdem ganz andere Konsequenzen haben muß, daß es viel tiefer in unsere Denkgewohnheiten einschneidet, erkennt man aus der folgenden vorbereitenden Überlegung.

Wir betrachten wieder Fig. 78 a und b nebeneinander und nehmen zum Beispiel an, daß sich in dem gestrichenen Bezugssystem bei  $O'$  eine in diesem System ruhende Lichtquelle befinde. Diese sende zur Zeit  $t' = 0$  eine Kugelwelle aus, die in Fig. 78 b

angedeutet ist. Bei dem gestrichenen Bezugssystem können wir an die Erde, bei dem ruhenden an das Sonnensystem denken, gegen das sich die Erde jeweils merklich gleichförmig bewegt. Daß wir im gestrichenen System eine Kugelwelle, das heißt eine nach allen Richtungen gleiche Fortpflanzung haben, war direkt das Ergebnis des Michelsonschen Versuches. Aber auch im ungestrichenen System haben wir nach unserer Fassung des Relativitätsprinzips dieselbe Ausbreitung in Kugelform. Derselbe Vorgang also, der sich dem gestrichenen Beobachter als Kugelwelle um  $O'$  darstellt, soll von dem ungestrichenen Beobachter als Kugelwelle um  $O$  aufgefaßt werden; diejenigen Punkte des gestrichenen Systems, die zu einer gewissen gestrichenen Zeit von der Lichterregung ergriffen werden und die hier auf einer Kugel um  $O'$  liegen, sollen für den ungestrichenen Beobachter zu einer gewissen ungestrichenen Zeit eine um  $O$  beschriebene Kugel erfüllen. Unsere gewohnte Anschauung widerstrebt dem; wir müssen unsere Raum-Zeitanschauung reformieren, um sie mit dem optisch-elektrodynamischen Relativitätsprinzip in Einklang zu bringen.

Zuvor wollen wir einem Einwande begegnen, der sich dem Leser vielleicht schon aufgedrängt hat. Die Lichtquelle sollte beispielsweise im gestrichenen System ruhen; dann schreitet sie im ungestrichenen System während der Lichtemission gleichmäßig fort. Könnte nicht dieser Umstand der Gleichberechtigung beider Bezugssysteme im Wege stehen? Könnte nicht die Lichtwelle im ungestrichenen System von der bewegten Lichtquelle aus sich anders ausbreiten, wie im gestrichenen System von der in diesem System ruhenden Lichtquelle aus, derart, daß wir zwar im gestrichenen, aber nicht im ungestrichenen System eine Kugelwelle hätten, oder daß beide Kugelwellen verschiedenen Werten von  $c$  entsprechen könnten? Wir begegnen diesem Einwande, indem wir neben das Relativitätsprinzip das durch die Erfahrung weitgehend bestätigte Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit stellen. Dieses Prinzip behauptet: Wenn das Licht einmal die Lichtquelle verlassen hat, breitet es sich, ohne Rückerinnerung an seinen Ursprung, nach den Gesetzen des optischen Feldes, also in allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit  $c$  aus. Der Vorgang ist in jedem Augenblicke durch die Feldverteilung in diesem Augenblicke bestimmt, nicht durch die Vorgeschichte der Lichterregung, also auch nicht durch den etwaigen Bewegungszustand der Lichtquelle zur Emissionszeit. Die Lichtausbreitung



ist ein Vorgang der Feldwirkung, nicht eine zeitliche Fernwirkung. Am unmittelbarsten wird dieser Sachverhalt durch die Vorstellung des Lichtäthers wiedergegeben: Die Ausbreitung wird durch den Mechanismus des Äthers bestimmt; die Lichtquelle hat, nachdem sie den Äther einmal angeregt hat, auf den weiteren Vorgang keinen Einfluß mehr. Wenn wir nun auch nach den mitgeteilten Erfahrungen von Michelson u. a. den Äther nicht mehr anerkennen können, so müssen wir doch die eigentlichen Vorzüge des Äthers in die ätherlose Optik hinübernehmen. Dies tun wir, indem wir das Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit im obigen Sinne aufstellen, welches also als Niederschlag und als unentbehrlicher Rückstand der Ätherphysik anzusehen ist.

Nachdem wir durch die vorangehenden Betrachtungen die Folgerungen aus dem optisch-elektrodynamischen Relativitätsprinzip in allgemeinen Umrissen umschrieben haben, müssen wir weiterhin quantitativ vorgehen. Wir müssen die Transformationsformeln aufstellen, welche den Übergang von einem zu einem anderen optischen Bezugssystem vermitteln. Diese Transformationsformeln werden von den entsprechenden mechanischen Transformationsformeln, den Gl. (1), verschieden sein. Wir denken uns, wie vorher, vom Punkt  $O$  der Fig. 78a zur Zeit  $t = 0$  ein Lichtsignal ausgehen. Es pflanzt sich nach dem Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit  $c$  nach allen Seiten gleichmäßig fort, erfüllt also zur Zeit  $t$  die Oberfläche einer Lichtkugel vom Radius  $ct$  und von der Gleichung

$$(2) \quad x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 = 0.$$

Zur Zeit  $t = 0$  deckt sich, wie wir annehmen, der Punkt  $O'$  des gestrichenen Systems mit dem Punkte  $O$  des ungestrichenen. Auch im gestrichenen System wird das Lichtsignal wahrgenommen. Es geht für einen Beobachter dieses Systems von  $O'$  aus (vgl. Fig. 78 b) und breitet sich, wie wir wissen, auch hier mit der Geschwindigkeit  $c$  nach allen Seiten aus, unabhängig davon, ob die Lichtquelle als ruhend oder bewegt, als  $O$  oder als  $O'$  gedacht wird. Zur Zeit  $t'$  erfüllt es die Oberfläche der Lichtkugel

$$(3) \quad x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2 t'^2 = 0.$$

Beide Gleichungen (2) und (3) beschreiben dasselbe Ereignis. Ihre Identität schließt die gesuchten Transformationsformeln in sich.

Wir nehmen — der Kürze halber ohne Beweis — an, daß für die zur Richtung der Relativbewegung senkrechten Koordinaten wie in (1) gilt

$$(4) \quad y' = y, \quad z' = z,$$

und daß die Transformationsformeln linear sind. Dann folgt aus der Identität von (2) und (3) zunächst

$$(5) \quad x'^2 - c^2 t'^2 = x^2 - c^2 t^2.$$

Ferner muß sein

$$(6) \quad x' = k(x - vt), \quad x = k'(x' + vt'),$$

$k$  und  $k'$  sind noch zu bestimmende Konstanten, die nur von  $c$  und der Relativgeschwindigkeit  $v$  beider Systeme abhängen können. Die erste Gl. (6) drückt aus, daß der Punkt  $O'$  ( $x' = 0$ ) im ungestrichenen System die Lage  $x = vt$  hat und verallgemeinert die erste der Gl. (1). Die zweite Gl. (6) besagt, daß entsprechend der völligen Gleichberechtigung beider Systeme in Fig. 78a und b der Punkt  $O$  im gestrichenen System zur Zeit  $t'$  die Lage  $x' = -vt'$  hat; diese Gleichung folgt aus der ersten durch Vertauschung der gestrichenen und ungestrichenen Koordinaten und gleichzeitige Vertauschung von  $+v$  mit  $-v$ ; entsprechend entsteht  $k'$  aus  $k$  durch Vertauschung von  $+v$  mit  $-v$ . Man berechnet nun aus der zweiten Gl. (6) mit Berücksichtigung der ersten

$$(7) \quad t' = k \left[ t - \frac{x}{v} \left( 1 - \frac{1}{kk'} \right) \right]$$

und setzt die Werte (6) und (7) für  $x'$  und  $t'$  in (5) ein. Durch Vergleich der beiderseitigen Koeffizienten von  $x^2$ ,  $t^2$  und  $xt$  ergibt sich übereinstimmend:

$$k = k' = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

mit der Abkürzung  $\beta = v/c$ . Unsere Transformationsformeln lauten daher in endgültiger Form nach (4), (6) und (7)

$$(8) \quad x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2} x}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Durch Auflösung ergibt sich

$$(8a) \quad x = \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad y = y', \quad z = z', \quad t = \frac{t' + \frac{v}{c^2} x'}{\sqrt{1 - \beta^2}},$$

also dasselbe Gleichungssystem wie (8) bei Vertauschung von  $+v$  und  $-v$ .

Diese Gleichungen sind zuerst von H. A. Lorentz aufgestellt und heißen „Lorentztransformation“. Ihre Ableitung aus dem Relativitätsprinzip, ihre allseitige Verwertung und spätere Erweiterung ist das unvergängliche Verdienst von A. Einstein. Der Wechsel der Raumkoordinaten bedingt nach den Gl. (8) auch einen Wechsel der Zeitkoordinate; Raum- und Zeittransformation sind unlösbar miteinander verbunden. Indem die Elektrodynamik auf den absoluten Raum (Äther) verzichtet, muß sie gleichzeitig auch die Vorstellung der absoluten Zeit aufgeben. Das Quadrupel der Raum- und Zeitkoordinaten bezeichnen wir mit Minkowski als die vierdimensionale Welt. Läßt man in (8)  $c = \infty$  werden, so fällt man auf die Transformationsformeln (1) der Mechanik zurück.

In Wirklichkeit darf man aber auch für die Mechanik nicht  $c = \infty$  nehmen; es darf nur ein Relativitätsprinzip geben, welches die Mechanik in gleicher Weise umfaßt, wie die Elektrodynamik. Das ältere mechanische Relativitätsprinzip muß und kann sich dem optisch-elektrodynamischen unterordnen. Man wird also die Gl. (8) auch für die Mechanik in Anspruch nehmen und wird die Gl. (1) nur als erste für die Mechanik noch eben ausreichende Näherung der genauen Transformation erklären. In der Tat sind die Geschwindigkeiten der ponderablen Körper stets so klein gegen  $c$ , daß Glieder von der Ordnung  $\beta^2$  [nur um solche Glieder unterscheidet sich (8) von (1)] hier nicht bemerkbar werden. Damit ist auch der Begriff der absoluten Zeit aus der Mechanik, strenggenommen, verbannt. In Wirklichkeit ist die Welt des Geschehens eine unteilbare vierdimensionale Mannigfaltigkeit. Nur die Größe der Lichtgeschwindigkeit bewirkt es, daß für die Zwecke der Mechanik diese vierdimensionale Welt praktisch zerfällt in den dreidimensionalen Raum und die eindimensionale, scheinbar absolute Zeit ( $t' = t$ ).

Aus dem reichen Inhalt der Gl. (8) wollen wir hier nur einige nächstliegende Folgerungen hervorheben. Wir verzichten im Interesse der Kürze darauf, die geistreichen Gedankenexperimente wiederzugeben, durch die Einstein diese Folgerungen dem physikalischen Verständnis näher gebracht hat. Wir verzichten auch auf die volle Ausführung des vierdimensionalen Bildes, welches von Minkowski herrührt und welches am vollständigsten die von der Relativitätstheorie geforderte grundsätzliche Erneuerung unserer Raum- und Zeitvorstellungen zum Ausdruck bringt.

Die Popularität, die sich diese Theorie in weiten Kreisen erworben hat, beruht zum guten Teil auf ihrem philosophischen Gehalt und dieser kommt in dem vierdimensionalen Gewande am reinsten zum Ausdruck. Wir zielen hier dagegen mehr auf den physikalischen Gehalt der Theorie ab, in solchem Umfange, als er uns zum Verständnis der Feinstrukturfragen nötig ist.

1. Lorentzkontraktion. Wir betrachten einen Stab von der Länge  $l$ , der im gestrichenen System ruht und in der  $x'$ -Achse liegt. Die Koordinaten seiner Endpunkte seien  $x' = 0$  und  $x' = l$ . Wir fragen nach seiner Länge im ungestrichenen System, gegen das sich das gestrichene System mit der Geschwindigkeit  $v$  nach der positiven  $x$ -Achse bewegt. Der Beobachter im ungestrichenen System hat zum Zwecke der Längenmessung die  $x$ -Koordinaten der Endpunkte des Stabes aufzusuchen, und zwar solche  $x$ -Koordinaten, welche in seiner Zeitskala gleichzeitigen Lagen der Endpunkte entsprechen. Gleichzeitige Lagen in der ungestrichenen Zeitrechnung sind aber nicht gleichzeitige Lagen in der gestrichenen Zeitrechnung. Aus der letzten Gl. (8a) folgt zum Beispiel für  $t = 0$ :

$$(9) \quad t' = -\frac{v}{c^2} x',$$

also mit  $x' = 0$  und  $x' = l$  die beiden verschiedenen Werte

$$t' = 0, \quad \text{und} \quad t' = -\frac{v}{c^2} l.$$

Setzt man (9) in die erste Gl. (8a) ein, so folgt

$$x = \frac{1 - v^2/c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} x' = \sqrt{1 - \beta^2} x',$$

also für  $x' = 0$  und  $x' = l$

$$(10) \quad x = 0 \quad \text{und} \quad x = \sqrt{1 - \beta^2} l.$$

Die Länge des Stabes im ungestrichenen System ist gleich der Differenz beider Werte, also gleich  $\sqrt{1 - \beta^2} l$ . Der Stab erscheint gegenüber seiner „Ruhlänge“  $l$  verkürzt. Die Kontraktion wird durch  $\sqrt{1 - \beta^2}$  gemessen; sie ist um so größer, je näher  $\beta$  der 1 kommt. Für  $v = c$  wird die Länge Null. Hiernach vermutet man bereits, daß  $c$  eine obere Grenze für alle materiellen Geschwindigkeiten darstellt.

Die Ableitung zeigt als Grund der Lorentz-Kontraktion die Relativität des Begriffes „Gleichzeitig“. Ob zwei Ereignisse

gleichzeitig, ob das eine früher oder später als das andere wahrgenommen wird, hängt (bis zu einem gewissen Grade) von dem relativen Bewegungszustande des Beobachters ab.

2. Additionstheorem der Geschwindigkeiten. Im gestrichenen System bewege sich ein Punkt  $P$  mit der Geschwindigkeit

$$(11) \quad v' = \frac{dx'}{dt'}$$

parallel der  $x'$ -Achse. Welches ist seine Geschwindigkeit im ungestrichenen System? Die Gl. (8a) besagen

$$dx = \frac{dx' + v dt'}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad dt = \frac{dt' + \frac{v}{c^2} dx'}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Daraus folgt durch Division wegen (11):

$$(12) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{v + v'}{1 + \frac{vv'}{c^2}}.$$

Dies ist Einsteins Additionstheorem der Geschwindigkeiten. Es besagt: Zwei Geschwindigkeiten, die in verschiedenen Systemen gemessen sind ( $v'$  bezieht sich auf das gestrichene,  $v$  auf das ungestrichene System), setzen sich nicht additiv, sondern bilinear zusammen.

Aus (12) liest man sofort ab, daß man durch Überlagerung zweier Geschwindigkeiten  $v$  und  $v'$ , die beide kleiner als  $c$  sind und von denen  $v'$  in dem mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Bezugssystem gemessen wird, niemals die Geschwindigkeit  $c$  überschreiten kann. Zum Beweise sei

$$\beta = \frac{v}{c} < 1 \quad \text{und} \quad \beta' = \frac{v'}{c} < 1.$$

Dann ist jedenfalls

$$(1 - \beta)(1 - \beta') > 0,$$

also

$$\beta + \beta' < 1 + \beta\beta'$$

oder

$$\frac{\beta + \beta'}{1 + \beta\beta'} < 1$$

und, nach Multiplikation mit  $c$ :

$$1 + \frac{vv'}{c^2} < c,$$

was zu beweisen war. Dasselbe gilt natürlich bei wiederholter Zusammensetzung von Geschwindigkeiten. Wäre eine der zusammensetzenden Geschwindigkeiten bereits gleich  $c$ , so würde sie durch Hinzufügung einer zweiten Geschwindigkeit nicht mehr erhöht. Denn es gilt

$$\frac{v + c}{1 + \frac{vc}{c^2}} = c.$$

Durch Umkehrung folgt aus (12), wenn wir etwa jetzt statt  $v'$  und  $\frac{dx}{dt}$  schreiben  $\frac{dx'}{dt'}$  und  $x'$ :

$$(12a) \quad \frac{dx'}{dt'} = \frac{x' - v}{1 - \frac{x'v}{c^2}}.$$

3. Einsteins Zeitdilatation. An einem festen Orte des gestrichenen Systems werden in regelmäßiger Aufeinanderfolge  $\Delta t'$  Zeitmarken gegeben. Im ungestrichenen System werden sie ebenfalls als regelmäßige Folge wahrgenommen, aber im verlängerten Zeitabstände  $\Delta t$ . Aus der letzten Gl. (8a) folgt nämlich für konstante  $x'$

$$(13) \quad \Delta t = \frac{\Delta t'}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Unsere Zeitmarken können die Sekundenschläge einer im gestrichenen System ruhenden Uhr sein. Von einem dagegen bewegten System aus beurteilt (und zwar visuell, nicht akustisch) gibt die Uhr keine Sekunden. Sie geht nach gegen eine gleich beschaffene Uhr, die im ungestrichenen System ruht. Oder unsere Zeitmarken können die Schwingungen eines im gestrichenen System ruhenden Atoms sein. Vom ungestrichenen System gesehen sind die Schwingungen langsamer. Die im Spektroskop wahrgenommene Spektrallinie ist nach Rot verschoben gegenüber der Linie, die dasselbe Atom aussendet, wenn es im ungestrichenen System ruht. (Sogenannter transversaler Dopplereffekt oder Dopplereffekt zweiter Ordnung, nicht zu verwechseln mit dem gewöhnlichen Dopplereffekt, welcher von der ersten Ordnung in  $\beta$  ist und von dem Sinne der Bewegungsrichtung abhängt.)

Diese Einsteinsche Zeitdilatation ist das reziproke der Lorentzschen Raumkontraktion. Beide zusammen ergeben die Gleichheit zweier entsprechender Gebiete in der gestrichenen und

ungestrichenen „Welt“. Die Kontraktion in der  $x$ -Richtung (Richtung der relativen Bewegung beider Systeme) wird gerade aufgehoben durch die Dilatation in der  $t$ -Richtung. Es gilt

$$(14) \quad dx dy dz dt = dx' dy' dz' dt'.$$

Dies folgt analytisch auch daraus, daß die Transformationsgleichungen (8) die Determinante 1 haben.

4. Veränderlichkeit der Masse. Ein im gestrichenen System ruhender Massenpunkt habe die „Ruhmasse“  $m_0$ . Durch eine äußere Kraft  $X' Y'$  werde er in Bewegung gesetzt. Dadurch löst er sich von dem gestrichenen System ab, welches seinerseits mit der konstanten Geschwindigkeit  $v$  sich zu bewegen fortfährt. Diese Geschwindigkeit, welche zugleich die Anfangsgeschwindigkeit unseres Massenpunktes im ungestrichenen System ist, ist nach der  $x$ -Achse des Systems  $xyz$  gerichtet. Da der Massenpunkt im Verlaufe seiner Bewegung auch gegen das gestrichene System Geschwindigkeit gewinnt, braucht seine Masse in diesem System nicht mehr die Ruhmasse  $m_0$  zu sein; sie werde mit  $m'$  bezeichnet; nur zu Anfang ist  $m' = m_0$ . Die Bewegungsgleichungen (Impulsänderung = Kraft vgl. S. 212) lauten für das gestrichene System

$$(15) \quad \frac{d}{dt} \left( m' \frac{dx'}{dt'} \right) = X', \quad \frac{d}{dt'} \left( m' \frac{dy'}{dt'} \right) = Y'.$$

Von der dritten Koordinate  $z'$  können wir absehen, wenn wir die  $x' y'$ -Ebene passend legen. Führen wir die Differentiation in (15) aus und beschränken wir uns auf den Anfang der Bewegung

$$\left( t' = t = 0, \quad m' = m_0, \quad \frac{dx'}{dt'} = \frac{dy'}{dt'} = 0 \right),$$

so ergibt sich für diesen Zeitpunkt:

$$(16) \quad m_0 \frac{d^2 x'}{dt'^2} = X', \quad m_0 \frac{d^2 y'}{dt'^2} = Y'.$$

Wir rechnen die Beschleunigungen  $\frac{d^2 x'}{dt'^2}$  und  $\frac{d^2 y'}{dt'^2}$  in das ungestrichene System um.

Nach der elementaren Formel der Fallgesetze

$$s = \frac{g}{2} t^2$$

schreiben wir für das gestrichene und ungestrichene System und für eine hinreichend kurze Zeit  $\Delta t'$  bzw.  $\Delta t$ , für welche die Bewegung als gleichförmig beschleunigt angesehen werden kann:

$$(17) \quad s' = \frac{1}{2} \frac{d^2 x'}{dt'^2} (\Delta t')^2,$$

$$(17a) \quad s = \frac{1}{2} \frac{d^2 x}{dt^2} (\Delta t)^2.$$

Nach den Gl. (10) (Lorentzkontraktion) und (15) (Einstein-dilatation) ist

$$(17b) \quad s = \sqrt{1 - \beta^2} s', \quad \Delta t = \frac{\Delta t'}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Dadurch geht Gl. (17a) über in

$$(17c) \quad s' = \frac{1}{2} \frac{d^2 x}{dt^2} \frac{(\Delta t')^2}{(1 - \beta^2)^{3/2}}.$$

Der Vergleich mit (17) ergibt dann

$$(18) \quad \frac{d^2 x'}{dt'^2} = \frac{d^2 x}{dt^2} \frac{1}{(1 - \beta^2)^{3/2}}.$$

Machen wir dasselbe für die  $y'$ - und  $y$ -Richtung, so gelten die Gl. (17) und (17a) ungeändert bei Vertauschung von  $x$  mit  $y$ . An Stelle der ersten Gl. (17b) aber kommt  $s = s'$ , da in der zur Bewegungsrichtung senkrechten  $y$ -Richtung keine Lorentzkontraktion statthat. An Stelle von (17c) haben wir daher jetzt

$$(17d) \quad s' = \frac{1}{2} \frac{d^2 y}{dt^2} \frac{(\Delta t')^2}{1 - \beta^2}.$$

Vergleichen wir dies mit der zu (17) analogen Gleichung

$$s' = \frac{1}{2} \frac{d^2 y'}{dt'^2} (\Delta t')^2,$$

so folgt

$$(19) \quad \frac{d^2 y'}{dt'^2} = \frac{d^2 y}{dt^2} \frac{1}{1 - \beta^2}.$$

Die Gl. (16) gehen nun wegen (18) und (19) zunächst über in

$$(20) \quad \frac{m_0}{(1 - \beta^2)^{3/2}} \frac{d^2 x}{dt^2} = X', \quad \frac{m_0}{1 - \beta^2} \frac{d^2 y}{dt^2} = Y'.$$

Wir müssen aber weiter fragen, wie sich die gestrichenen Kräfte  $X' Y'$  transformieren, das heißt, welche Größen  $X Y$  der ungestrichene Beobachter als Kräfte wahrnimmt. In dieser Hinsicht müssen wir eine Anleihe an die Elektrodynamik machen



(in der Mechanik wäre unsere Frage nicht zu entscheiden). Bedeutend  $X' Y'$  elektrische Kräfte, die an einer im gestrichenen System ruhenden Ladung pro Volumeneinheit angreifen, so würde man für dieselben Kräfte im ungestrichenen System haben

$$X = \frac{X'}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad Y = Y'.$$

Werden aber dieselben Kräfte pro Ladungseinheit geschätzt, so ergibt sich (wegen der Lorentzkontraktion)

$$(21) \quad X = X', \quad Y = \sqrt{1 - \beta^2} Y'.$$

Wir können nun jedenfalls unsere in den Gl. (16) auftretenden Kräfte  $X' Y'$  als Kräfte elektrischen Ursprungs auffassen, wenn wir unserem Massenpunkte eine (übrigens beliebige) Ladung hinzufügen, und können daher für sie die Gl. (21) in Anspruch nehmen. Dann lassen sich die Gl. (20) ohne Bezugnahme auf das gestrichene System schreiben:

$$(22) \quad \frac{m_0}{(1 - \beta^2)^{3/2}} \frac{d^2 x}{dt^2} = X, \quad \frac{m_0}{(1 - \beta^2)^{1/2}} \frac{d^2 y}{dt^2} = Y.$$

An Stelle der Ruhmasse in Gl. (16) ist hier eine „Masse der Bewegung“ getreten, und zwar für die  $x$ -Richtung eine andere wie für die  $y$ -Richtung. Die  $x$ -Richtung ist die Richtung der augenblicklichen Bewegung, die „longitudinale Richtung“; die  $y$ -Richtung steht senkrecht oder „transversal“ zur Bewegung. Man bezeichnet (oder bezeichnete) daher als longitudinale und transversale Masse die Koeffizienten der longitudinalen und transversalen Beschleunigung in den Gl. (22), nämlich

$$(23) \quad m_{\text{long}} = \frac{m_0}{(1 - \beta^2)^{3/2}}, \quad m_{\text{trans}} = \frac{m_0}{(1 - \beta^2)^{1/2}}.$$

Indessen haben wir bereits im 4. Kapitel, § 1 (vgl. S. 212) betont, daß man das Grundgesetz der Mechanik mit Unrecht als Beschleunigungsgesetz, mit Recht als Impulssatz bezeichnet. Nicht die kinematische Beschleunigung, sondern der dynamische Impuls definiert im Sinne Newtons und im Sinne einer naturgemäßen mechanischen Begriffsbildung die Masse. Wir schreiben daher die Gl. (22) um in die Form des Impulssatzes für das ungestrichene System nach dem Vorbilde der Gl. (15), die den Impulssatz für das gestrichene System ausdrückten. Sie lauten dann einfach:

$$(24) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \frac{dx}{dt} \right) = X, \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \frac{dy}{dt} \right) = Y.$$

Dabei bedeutet jetzt  $\beta$  die durch  $c$  geteilte, bei der Bewegung variable Geschwindigkeit unseres Massenpunktes, so daß in (24) bei der Ausführung der Differentiation nach  $t$  auf die Veränderlichkeit von  $\beta$  Rücksicht zu nehmen ist. In der Tat überzeugt man sich dann leicht, daß für  $t = 0$  die Gl. (24) mit (22) identisch werden. Es ist nämlich:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dx}{dt} \right) = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{m_0 \beta}{(1-\beta^2)^{3/2}} \frac{d\beta}{dt} \frac{dx}{dt},$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dy}{dt} \right) = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{m_0 \beta}{(1-\beta^2)^{3/2}} \frac{d\beta}{dt} \frac{dy}{dt}.$$

Beachten wir nun einerseits, daß für  $t = 0$   $dx/dt = c\beta$  und  $cd\beta/dt = d^2x/dt^2$ , andererseits daß  $dy/dt = 0$  ist, so folgt einerseits

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dx}{dt} \right) = m_0 \left( \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{\beta^2}{(1-\beta^2)^{3/2}} \right) \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{m_0}{(1-\beta^2)^{3/2}} \frac{d^2x}{dt^2},$$

andererseits

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dy}{dt} \right) = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d^2y}{dt^2}.$$

Daraufhin aber werden unsere Gl. (24) mit (22) identisch, was zu beweisen war. Die Gl. (24) zeigen, daß bei richtiger Auffassung der mechanischen Prinzipien die Masse der Bewegung unter allen Umständen gegeben ist durch

$$(25) \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Sie wächst mit der Annäherung der Geschwindigkeit an die Lichtgeschwindigkeit nach einem einheitlichen und einfachsten Gesetze. Von einem Unterschied zwischen longitudinaler und transversaler Masse ist nicht mehr die Rede; diese Unterscheidung ist lediglich eine selbstgeschaffene Schwierigkeit, verschuldet durch eine ungeeignete Auffassung des mechanischen Grundgesetzes. Der tatsächliche Nachweis der Gl. (25) gilt als das experimentum crucis für die Relativitätstheorie. Ihm waren die Bemühungen Kaufmanns (vgl. 1. Kapitel, § 4) und vieler späterer Experimentatoren gewidmet. Während der direkte Nachweis auf elektrischem Gebiete (mittels Kathodenstrahlen oder  $\beta$ -Strahlen) große, heute nur eben überwundene Schwierigkeiten bietet, gelingt der indirekte Nachweis auf spektroskopischem Wege, wie wir am Schlusse dieses

Kapitels sehen werden, verhältnismäßig leicht. Auf beiden Wegen bildet das Versuchsobjekt die Masse des Elektrons. Unsere Ableitung zeigt aber, daß die Massenveränderlichkeit keineswegs auf die Mikromasse des Elektrons eingeschränkt ist; die Relativitätstheorie behauptet dasselbe Gesetz für jede ponderable Masse. Allerdings ist die Aussicht für den experimentellen Nachweis des Gesetzes in diesem Umfange minimal.

5. Trägheit der Energie. Von den Bewegungsgesetzen des Massenpunktes gehen wir zur Energiegleichung über. Wir multiplizieren zu dem Ende, nach dem gewöhnlichen Verfahren der klassischen Mechanik, die Gl. (24) mit  $dx/dt$  bzw.  $dy/dt$  und addieren sie. (Daß wir dabei an der ebenen Bewegung, Koordinaten  $x, y$ , festhalten, bedeutet keine wesentliche Einschränkung; die besondere Voraussetzung, daß die  $x$ -Achse die Bewegungsrichtung sei, wollen und können wir dabei fallen lassen, so daß weiterhin unter  $\beta^2$  der allgemeinere Ausdruck

$$(26) \quad \beta^2 = \frac{1}{c^2} \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 \right]$$

zu verstehen ist.) Als rechte Seite ergibt sich

$$(27) \quad X \frac{dx}{dt} + Y \frac{dy}{dt} = \frac{dA}{dt} = - \frac{dE_{pot}}{dt},$$

also die Arbeitsleistung unserer Kraft oder, falls dieselbe ein Potential hat, die negative zeitliche Änderung der potentiellen Energie. Daraus folgt bereits, daß die linke Seite gleich sein muß der zeitlichen Änderung der kinetischen Energie. Wir haben also

$$\frac{dE_{kin}}{dt} = \frac{dx}{dt} \frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dx}{dt} \right) + \frac{dy}{dt} \frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{dy}{dt} \right)$$

oder, indem wir rechterhand passend zusammenfassen und Gl. (26) berücksichtigen:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{kin}}{dt} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \right) \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 \right] + \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \left( \frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt} \frac{d^2y}{dt^2} \right) \\ &= c^2 \beta^2 \frac{d}{dt} \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} + c^2 \beta \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d\beta}{dt} \\ &= m_0 c^2 \left( \frac{\beta^3}{(1-\beta^2)^{3/2}} + \frac{\beta}{(1-\beta^2)^{1/2}} \right) \frac{d\beta}{dt}. \end{aligned}$$

Bringen wir in der Klammer auf gleichen Nenner, so kommt

$$\frac{d E_{kin}}{dt} = m_0 c^2 \frac{\beta}{(1 - \beta^2)^{3/2}} \frac{d\beta}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

Man hat also

$$E_{kin} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} + \text{konst.}$$

Die hier hinzugefügte Integrationskonstante bestimmt sich daraus, daß bei verschwindender Geschwindigkeit die kinetische Energie gleich Null gerechnet wird. Also konst =  $-m_0 c^2$  und

$$(27) \quad E_{kin} = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right).$$

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß der gewöhnliche Ausdruck  $m_0 v^2/2$  der kinetischen Energie hieraus durch den Grenzübergang  $c = \infty$  hervorgeht. Man hat nur nötig zu entwickeln

$$(1 - \beta^2)^{-1/2} = 1 + \frac{\beta^2}{2} - \frac{3}{8} \beta^4 + \dots$$

und nach Forthebung von  $c^2$  diejenigen Glieder zu streichen, die  $c$  im Nenner haben. Die klassische Mechanik erscheint auch hier als Ausartung oder Verstümmelung der relativistischen Mechanik.

Gl. (27) gestattet im Verein mit Gl. (25) eine interessante Deutung. Wir schreiben sie einfach

$$(28) \quad E_{kin} = c^2 (m - m_0) \quad \text{oder} \quad m - m_0 = \frac{E_{kin}}{c^2}.$$

Die durch die Bewegung hervorgerufene Massenänderung ist also gleich der Bewegungsenergie, geteilt durch  $c^2$ .

Dieses Resultat diene uns als einfachstes Beispiel zu dem allgemeinen Gesetz von der Trägheit der Energie, welches Einstein aus relativistischen Betrachtungen (Schwerpunkterhaltung bei der Ausstrahlung) abgeleitet hat und welches er als wichtigstes Ergebnis der speziellen Relativitätstheorie bezeichnet. Allgemein besagt das Gesetz: Jede Energie repräsentiert eine Masse, gleich ihrem Quotienten mit  $c^2$ , jede bewegte Energie repräsentiert Impuls. Wir haben dieses Gesetz bereits im 2. Kapitel, § 4, S. 96 herangezogen als eine Erklärungsmöglichkeit für die Nicht-Ganzzahligkeit der Atomgewichte. Wenn ein radioaktives Atom ein  $\alpha$ -Teilchen ausstößt, so verliert es außer

den vier Masseneinheiten des He-Kernes auch die kinetische Energie, mit der der Kern forteilt. Auch dieser Energieverlust bedeutet für das radioaktive Atom einen Massenverlust vom Betrage  $E/c^2$ , der nicht zu vernachlässigen ist.

Unsere Übersicht über die Relativitätstheorie war naturgemäß in hohem Grade unvollständig und einseitig zugeschnitten auf die Bedürfnisse der im folgenden beabsichtigten Anwendungen. Sie war überdies behindert durch die Nötigung zu elementarer Darstellung. Die volle Schönheit und Durchsichtigkeit der relativistischen Beziehungen kommt erst zur Erscheinung, wenn wir es wagen, unseren Standpunkt in der Minkowskischen vierdimensionalen Welt zu nehmen. Die etwas mühsamen und langwierigen Rechnungen, die wir hier in Nr. 4 und 5 zur Ableitung der relativistischen Masse und Energie durchführen mußten, werden dann überflüssig und lassen sich durch naturgemäßere Betrachtungen ersetzen. Eine Begründung der höheren Hamiltonschen Mechanik der Relativitätstheorie findet man in dem Zusatz 13 am Schlusse des Buches. Hier wollen wir nur noch einen Blick werfen auf die gewaltige Erweiterung, welche wir heute als allgemeine Relativitätstheorie bezeichnen und der bisher dargestellten speziellen Relativitätstheorie gegenüberstellen.

Nachdem Einstein im Jahre 1905 die spezielle Relativitätstheorie aufgestellt hatte, ist er sofort daran gegangen, unter Überwindung ungeheurer Schwierigkeiten das Gebäude der allgemeinen Relativität zu entwerfen. Die gleichförmig bewegten Bezugssysteme der speziellen Relativität konnten ihn nicht befriedigen. Woher nahmen sie die Berechtigung zu der ausschließlichen Rolle her, die sie in der bisherigen Theorie spielten? Ihre Bevorzugung konnte erst verständlich werden, wenn auch in beliebigen „beschleunigten“ oder „rotierenden“ Bezugssystemen der Ablauf der Erscheinungen untersucht war. Erst so gewann der Relativitätsgedanke seine volle philosophische Auswirkung.

Und noch eine andere Frage ließ Einstein keine Ruhe. Wenn auch die Mechanik und Elektrodynamik in der speziellen Relativitätstheorie aufs vollkommenste dargestellt wurden, so hatte doch die grundsätzlichste Naturkraft, die Gravitation, darin keinen Platz. Schon 1907 (im Jahrbuch für Radioaktivität) versuchte Einstein, sie an ein erweitertes Relativitätsprinzip anzuschließen, indem er auf die Äquivalenz eines homogenen Gravitationsfeldes mit einem Beschleunigungsfelde hinwies. Aber erst

Ende 1915 gelingt es ihm, in die endgültig ausgearbeitete Theorie der allgemeinen Relativität die Gravitation organisch einzufügen und dadurch neue Zugänge zu dieser sprödesten aller Naturerscheinungen zu gewinnen (vgl. den nächsten Paragraphen, S. 326). Von dem so erweiterten relativistischen Standpunkte aus muß sich auch die Kopernikanische Entdeckung eine Korrektur gefallen lassen. Die allgemeine Relativität entscheidet: Es ist zwar bequem und vernünftig mit Kopernikus zu sagen: Die Erde dreht sich um die Sonne; aber es ist auch nicht falsch, mit Ptolemäus zu sagen: Die Sonne dreht sich um die Erde!

## § 2.

### Die relativistische Keplerbewegung.

Wir behandeln, im engen Anschluß an § 5 des vorigen Kapitels, das Zweikörperproblem im Sinne der Relativität. Die Kernladung sei  $E$ , die Elektronenladung  $-e$ . Von der Mitbewegung des Kernes sehen wir ab. Den Kern wählen wir zum Nullpunkt eines Polarkoordinatensystems  $r, \varphi$ . Wir verzichten darauf, die Differentialgleichungen der Bewegung hinzuschreiben und sehen es gegenwärtig mehr auf Anschaulichkeit als auf Vollständigkeit der Behandlung ab; wir dürfen dieses tun, da wir im Zusatz 15 am Schluß des Buches das Problem nochmals aufnehmen werden, mit den Methoden der höheren Mechanik, die der Natur unseres Problems merkwürdig konform sind und auf direktestem Wege zur vollständigen Lösung führen.

Die relativistische Keplerbewegung findet in einer Ellipse mit fortschreitendem Perihel statt. Das will sagen: Stellen wir die Bahn in unseren Polarkoordinaten  $r, \varphi$  dar, so lautet ihre Gleichung:

$$(1) \quad \frac{1}{r} = C_1 + C_2 \cos \gamma \varphi.$$

Von der nichtrelativistischen Gl (8) der Keplerellipse auf S. 265 unterscheidet sich unsere jetzige Gl. (1) durch den Faktor  $\gamma$  im Argument des Kosinus. Derselbe hat die Bedeutung

$$(2) \quad \gamma^2 = 1 - \frac{p_0^2}{p^2}.$$

$p$  ist wie früher die Flächenkonstante der Bewegung, das heißt das Moment der Bewegungsgröße des Elektrons um den Kern;  $p_0$  bedeutet die Abkürzung

$$(3) \quad p_0 = \frac{eE}{c}$$

und ist von derselben Dimension wie  $p$ . Für  $c = \infty$  (Grenzübergang von der relativistischen zur klassischen Mechanik) wird  $p_0 = 0$ ,  $\gamma = 1$  und geht daher Gl. (1) in die gewöhnliche Keplerellipse über. In Wirklichkeit ist wegen der Größe von  $c$  in allen in Betracht kommenden Fällen  $p_0$  klein gegen  $p$ ,  $\gamma$  wenig kleiner als 1.

Die Gestalt der relativistischen Keplerbahn ist in Fig. 79 gezeichnet.  $O$  ist der feste Brennpunkt, in dem der Kern steht,  $P$  die Anfangslage des Perihels.  $\varphi = 0$  sei die Gerade  $OP$ ; dann erreicht die Bahn ihr nächstes Perihel nicht für  $\varphi = 2\pi$ , sondern für  $\gamma\varphi = 2\pi$ , das heißt für

$$\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} > 2\pi.$$

Die Perihelbewegung findet im Sinne des Umlaufes statt und hat die Winkelgröße

$$(4) \quad \Delta\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi.$$

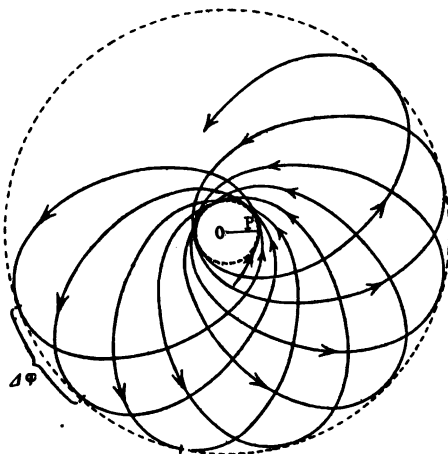
Beziehen wir die Bewegung auf ein Polarkoordinatensystem, welches an der Perihelbewegung teilnimmt, nämlich auf das System

$$(5) \quad r = r, \quad \psi = \gamma\varphi,$$

so haben wir in diesem wieder eine gewöhnliche geschlossene Ellipse. In Fig. 79 ist auch der geometrische Ort der sukzessiven Perihel und Apehel, die äußere und innere Enveloppe der Bahn, je als ein punktierter Kreis eingetragen.

Die Perihelbewegung der relativistischen Keplerellipse fordert zu einem astronomischen Seitenblick heraus. Bekanntlich zeigt Merkur, abweichend vom Newtonschen Gesetz, ein Vorrücken des Perihels, welches etwa  $45''$  im Jahrhundert beträgt. Ist diese Anomalie im Sinne der voranstehenden Formel (4) zu erklären? Zunächst ist klar, daß unsere relativistische Perihelbewegung am ehesten beim Merkur, dem sonnennächsten Planeten, in Erscheinung treten könnte. Denn unsere Perihelbewegung (4) wächst mit abnehmendem  $\gamma$  und  $\gamma$  nimmt ab mit abnehmendem  $p$ . Der sonnennächste Planet hat aber unter allen Planeten die kleinste Flächen-

Fig. 79.



konstante  $p$ . Indessen zeigt die Ausrechnung, daß unsere relativistische Perihelbewegung trotzdem viel zu klein ist. Sie würde beim Merkur nur 7'' im Jahrhundert betragen. Erst die umfassende Erweiterung des relativistischen Standpunktes, von der am Ende des vorigen Paragraphen die Rede war, hat Einstein die Möglichkeit gegeben, die beobachtete Merkurperihelbewegung theoretisch zu erklären. Er fand beim Merkur als theoretischen Wert der Perihelbewegung 43'' im Jahrhundert, was innerhalb der Fehlergrenze des Beobachtungswertes liegt.

Zur Gl. (1) zurückkehrend, bestimmen wir die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  der Gl. (1) durch die große Achse  $a$  und die numerische Exzentrizität  $\varepsilon$  unserer in dem mitbewegten System (5) gemessenen Ellipse, und zwar genau so wie in den Gl. (9) und (10) von S. 265. Für  $\psi = 0$  (Perihel) ist nämlich  $r = a(1 - \varepsilon)$ , also

$$\frac{1}{a(1 - \varepsilon)} = C_1 + C_2;$$

für  $\psi = \pi$  (Aphel) ist  $r = a(1 + \varepsilon)$ , also

$$\frac{1}{a(1 + \varepsilon)} = C_1 - C_2.$$

Somit

$$C_1 = \frac{1}{a} \frac{1}{1 - \varepsilon^2}, \quad C_2 = \frac{1}{a} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon^2},$$

also

$$(6) \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{a} \frac{1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi}{1 - \varepsilon^2}.$$

Wir merken sogleich die Formel an

$$(6a) \quad \frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} = \frac{\varepsilon \gamma \sin \gamma \varphi}{1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi}.$$

Zu den Koordinaten  $r, \varphi$  gehören als Impulse die Größen

$$(7) \quad p_\varphi = p = m r^2 \dot{\varphi}, \quad p_r = m \dot{r}.$$

Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Impulsen bei der früheren nicht relativistischen Behandlung [Gl. (4) von S. 264] nur dadurch, daß die veränderliche Masse

$$(8) \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

an Stelle der Ruhmasse  $m_0$  getreten ist.  $p_\varphi$  ist wie in (7) angedeutet, auch jetzt identisch mit der Flächenkonstanten  $p$ .



Wir bilden nun die Quantenbedingungen für unsere beiden Koordinaten  $\varphi$  und  $r$ : Sie lauten:

$$(9) \quad \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} p_{\varphi} d\varphi = nh, \quad \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} p_r dr = n'h.$$

In dem zweiten Integral bedeutet  $\psi$  den Winkel aus Gl. (5). Von den entsprechenden Quantenbedingungen (6) von S. 264 unterscheiden sich dieselben nur durch die Integrationsgrenzen in der radialen Quantenbedingung. Wir erinnern an die allgemeine Regel von S. 264: die Integration erstrecke sich über den vollen Wertebereich der betreffenden Koordinate. Bei dem Azimut  $\varphi$  ist dieser Wertebereich ein Winkelumlauf; daher die Grenzen  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 2\pi$  im ersten Integral. Bei dem Radius  $r$  erstreckt sich aber der gesamte Wertespielraum von  $r_{min}$  (Perihel) über  $r_{max}$  (Aphel) bis zurück zu  $r_{min}$  (Perihel); wegen Fortschreitens des Perihels kommt dieser Spielraum nicht einer Änderung von  $\varphi$  um  $2\pi$ , sondern einer Änderung von  $\gamma\varphi$  um  $2\pi$  gleich; daher die Grenzen  $\psi = 0$  und  $\psi = 2\pi$  im zweiten Integral.

Die azimutale Quantenbedingung liefert wegen der Konstanz von  $p_{\varphi}$  sofort

$$(10) \quad 2\pi p = nh,$$

die uns wohlbekannte Quantenbedingung des Rotators. In der radialen Quantenbedingung schreiben wir mit Rücksicht auf (7), ebenso wie in (12) von S. 266:

$$p_r = m\dot{r} = m \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi} = \frac{p}{r^2} \frac{dr}{d\varphi}, \quad dr = \frac{dr}{d\varphi} d\varphi,$$

$$p_r dr = p \left( \frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi,$$

also wegen Gl. (6a)

$$p_r dr = p \varepsilon^2 \gamma^2 \frac{\sin^2 \gamma \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi)^2} d\varphi = p \varepsilon^2 \gamma \frac{\sin^2 \psi}{(1 + \varepsilon \cos \psi)^2} d\psi.$$

Unsere radiale Quantenbedingung geht daher über in

$$(11) \quad \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} p_r dr = p \varepsilon^2 \gamma \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} \frac{\sin^2 \psi}{(1 + \varepsilon \cos \psi)^2} d\psi = n'h.$$

Tragen wir den Wert (10) für  $p$  ein, so ergibt sich

$$(12) \quad \frac{\varepsilon^2}{2\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} \frac{\sin^2 \psi}{(1 + \varepsilon \cos \psi)^2} d\psi = \frac{n'}{n\gamma}.$$

Das Integral links ist bis auf die Bezeichnung der Integrationsvariablen identisch mit dem Integral auf der linken Seite der Gl (13) von S. 266; wir können daher seine Ausrechnung von dort her übernehmen und haben

$$(13) \quad \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n'}{n\gamma}, \quad \text{also} \quad 1 - \varepsilon^2 = \frac{n^2 \gamma^2}{(n' + n\gamma)^2}.$$

Durch unsere azimutale und radiale Quantenbedingung ist wie früher Größe und Form der Bahn quantenmäßig festgelegt. Aus der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit aller möglichen Bahnen wird somit eine diskrete Schar gequantelter Bahnen herausgehoben.

Die in (13) vorkommende Größe  $n\gamma$  drücken wir nach (2), (3) und (10) wie folgt aus

$$(14) \quad n\gamma = \sqrt{n^2 - \left(\frac{n p_0}{p}\right)^2} = \sqrt{n^2 - \left(\frac{2\pi e E}{hc}\right)^2} = \sqrt{n^2 - \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}.$$

-- Die hier benutzte Abkürzung

$$(14a) \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

trat uns bereits in Gl (8) von S. 241 entgegen. Ihre Bedeutung war die Umlaufgeschwindigkeit des Wasserstoffelektrons im ersten Bohrschen Kreise, geteilt durch  $c$ . Ihr Zahlenwert ( $\alpha^2 = 5,3 \cdot 10^{-6}$ ) war ebendort bestimmt; er zeigt, daß, wenn nicht  $E \gg e$  ist, das Zusatzglied  $\alpha^2 \left(\frac{E}{e}\right)^2$  in (14) nur eine kleine Korrektur gegenüber  $n^2$  bedeutet. Wegen (14) geht (13) über in

$$(15) \quad 1 - \varepsilon^2 = \frac{n^2 - \alpha^2 \left(\frac{E}{e}\right)^2}{\left[n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2 \left(\frac{E}{e}\right)^2}\right]^2}.$$

Bezüglich der graphischen Darstellung dieser Schar gequantelter Ellipsenbahnen kann auf die Fig. 74 und 75 von S. 272 verwiesen werden. Innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Zeichnung stellen diese das Verhältnis der großen und kleinen Achse oder, was dasselbe ist, die Exzentrizität auch im relativistischen Falle hinreichend getreu dar; in der Tat ist die Abweichung, wie wir soeben sahen, klein von der Ordnung  $\alpha^2$ . Wir haben uns nur die früheren Figuren in Hinsicht auf die Perihel-

bewegung modifiziert zu denken; oder wir können sie, ohne diese Modifikation, als Darstellung der relativistischen Bahnen in dem mitbewegten Koordinatensystem  $(r, \psi)$  auffassen. Auch bezüglich der Anzahl verschiedener Bahnen, die zur gleichen Quantensumme  $n + n'$  gehören, kann auf das vorige Kapitel (S. 271) verwiesen werden.

Wir kommen nun zur Energieberechnung, bei der wir uns aber der Kürze halber auf Kreisbahnen beschränken wollen. Die Energieberechnung für Ellipsenbahnen gestaltet sich auf dem hier eingeschlagenen Wege etwas umständlich; viel einfacher gelangen wir dazu nach der Methode des Zusatzes 14 unter Verwendung weniger elementarer Hilfsmittel.

Sei  $a$  der Radius der Kreisbahn,  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit des Elektrons auf dieser Bahn. Nach Gl. (7) und (10) gilt dann:

$$(16) \quad p = m a^2 \omega = \frac{n h}{2 \pi}.$$

Dies ist die für die Kreisbahnen allein in Betracht kommende Quantenbedingung. Wir haben andererseits die klassische Bedingung: Zentrifugalkraft gleich Coulombscher Anziehung durch den Kern. Sie liefert

$$(17) \quad m a^3 \omega^2 = e E.$$

Durch Division folgt aus (17) und (16)

$$(18) \quad a \omega = \frac{2 \pi e E}{n h}.$$

Dies ist die Geschwindigkeit des Elektrons in seiner Bahn. Teilen wir sie durch  $c$ , so ergibt sich mit Rücksicht auf Gl. (14a)

$$\beta = \frac{a \omega}{c} = \frac{\alpha E}{n e}.$$

Weiter folgt für die mit der Geschwindigkeit veränderliche Masse:

$$(19) \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2 (E)^2}{n^2 e^2}}}.$$

Die kinetische Energie ist nach dem Satz von der Trägheit der Energie [Gl. (28) von S. 322]:

$$(20) \quad E_{kin} = c^2(m - m_0) = c^2 m_0 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2 (E)^2}{n^2 e^2}}} - 1 \right).$$

Andererseits wird die potentielle Energie des Coulombschen Feldes:

$$E_{pot} = -\frac{eE}{a}.$$

Um den Wert von  $1/a$  bequem zu erhalten, schreiben wir Gl. (16)

$$\frac{1}{a} = \frac{2\pi}{nh} m a \omega$$

und entnehmen  $m$  sowie  $a\omega$  aus (19) und (18). Es ergibt sich

$$\frac{1}{a} = \frac{(2\pi)^2 e E}{n^2 h^2} \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2}},$$

und daher

$$E_{pot} = -\frac{(2\pi e E)^2}{n^2 h^2} \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2}},$$

oder mit Rücksicht auf (14a)

$$(21) \quad E_{pot} = -\frac{\alpha^2 \left(\frac{E}{e}\right)^2}{n^2} \frac{c^2 m_0}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2}}.$$

Aus (20) und (21) folgt nunmehr für die Gesamtenergie

$$W = E_{kin} + E_{pot} = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2}} - 1 - \frac{\frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2}} \right),$$

wofür wir bequemer schreiben können:

$$(22) \quad 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2}.$$

Bei der Ellipsenbewegung mit ihren zwei Quantenzahlen  $n$  und  $n'$  gilt statt dessen:

$$(23) \quad 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}{\left[ n' + \sqrt{n^2 - \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2} \right]^2} \right\}^{-1/2}.$$

Zur Erläuterung dieser allgemeinen Energieformel genüge hier die Bemerkung, daß sie für  $n' = 0$  in die einfachere Formel (22) durch leichte Umrechnung übergeführt wird; wegen des Beweises

von (23) müssen wir auf Zusatz 14 am Schlusse des Buches verweisen. Für Wasserstoff ( $E = e$ ) vereinfachen sich die Gl. (23) und (22) folgendermaßen:

$$(24) \quad \begin{cases} 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{(n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2})^2} \right\}^{-1/2} & \text{bzw.} \\ 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2}}. \end{cases}$$

Wir können nun sofort die allgemeine relativistische Formel der Balmerischen Wasserstoffserie hinschreiben, wenn wir nur noch die Quantenbedingung für den Ätheroscillator (vgl. S. 245)

$$(25) \quad h\nu = W_a - W_e$$

hinzunehmen ( $W_a =$  Energie der Anfangsbahn des Wasserstoffelektrons bei den Quantenzahlen  $m, m'$ ;  $W_e =$  Energie der Endbahn bei den Quantenzahlen  $n, n'$ ). Wir erhalten dann

$$(26) \quad \begin{cases} \frac{\nu}{N} = \frac{2}{\alpha^3} \left[ \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{(m' + \sqrt{m^2 - \alpha^2})^2} \right\}^{-1/2} \right. \\ \left. - \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{(n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2})^2} \right\}^{-1/2} \right]. \end{cases}$$

In dieser geschlossenen Formel sind alle möglichen spektralen Äußerungen des Wasserstoffatoms zusammengefaßt.

Eine Anmerkung ist nur noch wegen der Konstanten erforderlich, die in unserer Schreibweise von Gl. (26) die eckige Klammer multipliziert. Aus Gl. (25) und (24) erhält man zunächst

$$(27) \quad \nu = \frac{m_0 c^3}{h} [ \quad ],$$

wofür wir in Gl. (26) geschrieben

$$(27a) \quad \nu = \frac{2N}{\alpha^2} [ \quad ].$$

Aus der Bedeutung von

$$N = N_\infty = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3}, \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

erkennt man aber sofort, daß die beiden Faktoren in (27) und (27a) übereinstimmen, womit unsere Schreibweise (26) gerechtfertigt ist.

Daß wir hier mit  $N_\infty$  rechneten, hängt damit zusammen, daß wir in diesem Paragraphen von der Mitbewegung des Kernes abgesehen haben. Wir berücksichtigen diese, wie im vorigen Kapitel, § 4, gezeigt wurde, wenn wir weiterhin unter  $N$  den Wert  $N_H$  (bei He den Wert  $N_{He}$ ) verstehen. Analog zu (26) ergibt sich mit dieser Bedeutung von  $N$  als zusammenfassende Darstellung der wasserstoffähnlichen Spektren ( $He_+$  usw.):

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\nu}{N} = \frac{2}{\alpha^2} \left[ 1 + \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}{\left[ m' + \sqrt{m^2 - \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2} \right]^2} \right]^{-1/2} \\ - \left[ 1 + \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}{\left[ n' + \sqrt{n^2 - \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2} \right]^2} \right]^{-1/2} \end{array} \right\}.$$

Der Ausschöpfung des Inhaltes dieser Formeln wird der ganze Rest dieses Kapitels gewidmet sein. Hier wollen wir nur noch ihren allgemeinen Charakter erläutern und durch die Eigenschaften der Ellipsenbewegung veranschaulichen.

Zunächst fällt in die Augen: Unsere jetzigen Spektralformeln hängen nicht mehr lediglich von den Quantensummen  $n + n'$  und  $m + m'$  ab; die Quantenzahlen  $n$ ,  $n'$  und  $m$ ,  $m'$  gehen vielmehr unsymmetrisch in unsere Formeln ein. Daraus folgt, daß die früher zusammenfallenden Linien gleicher Quantensummen relativistisch getrennt werden. Die jetzige Trennung der Linien beruht auf dem Korrektionsgliede, welches mit dem kleinen Faktor  $\alpha^2 = 5,3 \cdot 10^{-5}$  behaftet ist. Deshalb ist die Trennung nur eine geringfügige und nur mit den feinsten Mitteln der Spektroskopie nachweisbar. Die früher als zusammenfallend geschilderten Linien sind in ein enges Liniengebilde aufgespalten. Die Einzellinien desselben, seine Komponenten, bestimmen durch ihre Abstände und Intensitäten seine Feinstruktur. Wenn wir die Feinstruktur, z. B. der Wasserstofflinien, spektroskopisch erkannt haben, so haben wir damit ein augenfälliges Anzeichen nicht nur für das tatsächliche Vorkommen der Ellipsenbahnen, sondern auch für die Veränderlichkeit der Elektronenmasse. Man betrachte zum Beispiel die Darstellung der verschiedenen Bahntypen in Fig. 75, S. 272.

Während in den Kreisbahnen die Geschwindigkeit und daher auch die Elektronenmasse konstant bleibt, wechselt sie stark bei den Ellipsenbahnen, zumal den Ellipsenbahnen großer Exzentrizität. Die Geschwindigkeit ist im Aphel klein und steigt mit der Annäherung an das Perihel. Wenn das Elektron auf einer solchen Bahn in nächster Nähe des Kernes vorbeisaut, dem starken Kraftfelde in der Kernnähe ausgesetzt, so steigt mit der Geschwindigkeit auch seine Masse an. Man versteht daher, daß seine Energie von derjenigen der Kreisbahn verschieden ausfallen kann, um so verschiedener, je exzentrischer die Ellipse ist, und daß sich für die den verschiedenen Bahnen entsprechenden Linienkomponenten eine etwas verschiedene Lage im Spektrum ergeben muß.

Mit der Massenveränderlichkeit hängt auch die Perihelbewegung der Ellipse zusammen. Insbesondere verdankt das Korrektionsglied in dem Ausdrucke

$$\sqrt{n^2 - \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}$$

nach Gl. (14) seine Entstehung dem Umstande, daß  $\gamma < 1$  ist, das heißt, daß das Perihel vorrückt. Die Beobachtung der Feinstrukturen enthüllt uns also den ganzen Mechanismus der inner-atomaren Bewegungen bis hin zu der Perihelbewegung der Ellipsenbahnen. Was für die allgemeine Relativitätstheorie die Perihelbewegung des Merkur bedeutet, das bedeutet für die spezielle Relativitätstheorie und für die Atomstruktur der Tatsachenkomplex der Feinstrukturen.

### § 3.

#### Allgemeine Folgerungen. Feinstruktur und Relativitätskorrektur.

Um die Schlußformel (28) des vorigen Paragraphen für die Rechnung bequem zu machen, muß man sie nach Potenzen der kleinen Größe  $\alpha^2$  entwickeln. Wenn  $E/e$  keine große Zahl ist (H, He<sub>+</sub>), genügt es, die beiden ersten Potenzen von  $\alpha^2$  beizubehalten. Dies ist der Fall der sichtbaren oder ultravioletten Spektren. Bei großen Werten von  $E/e$  muß man aber noch die dritte oder vierte Potenz von  $\alpha^2$  berücksichtigen. Dies ist der Fall bei den Röntgenspektren.

Für die sichtbaren Spektren wird hiernach die Rechnung einfach. Bezeichnen wir die im Nenner von Gl. (28) des vorigen Paragraphen auftretende, durch die Relativität modifizierte Quantensumme mit  $S$ , so ist

$$(1) \quad S = n' + \sqrt{n^2 - \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2} = n' + n - \frac{1}{2n} \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2 + \dots$$

und es ergibt sich zunächst

$$(2) \quad \left\{ 1 + \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}{S^2} \right\}^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}{S^2} + \frac{3}{8} \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^4}{S^4} - \dots$$

Ferner ist in jeweils ausreichender Näherung

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{1}{S^2} = \left[ n' + n - \frac{1}{2n} \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2 + \dots \right]^{-2} \\ \quad = \frac{1}{(n+n')^2} \left[ 1 + \frac{1}{n(n+n')} \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2 + \dots \right], \\ \frac{1}{S^4} = \frac{1}{(n+n')^4} [1 + \dots] \end{cases}$$

Dies in (2) eingesetzt ergibt

$$(4) \quad \left\{ 1 + \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}{S^2} \right\}^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}{(n+n')^2} - \frac{1}{2} \frac{\left(\alpha \frac{E}{e}\right)^4}{(n+n')^4} \left( \frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right) + \dots$$

Wir tragen diese Entwicklung in die Gl. (28) des vorigen Paragraphen ein, wobei teils die Quantenzahlen  $n, n'$  der Endbahn, teils die Quantenzahlen  $m, m'$  der Anfangsbahn auftreten. In der Differenz hebt sich das erste Glied 1 der beiden Entwicklungen fort und läßt sich der Faktor  $2/\alpha^2$ , der in (28) vor der Klammer steht, herausdividieren. Wir setzen die Differenz, indem wir eine der Ritzschen analoge Termbezeichnung benutzen:

$$(5) \quad \nu = (n, n') - (m, m')$$

und erhalten zum Beispiel für den Term der Anfangsbahn:

$$(6) \quad (n, n') = N \left( \frac{E}{e} \right)^2 \left\{ \frac{1}{(n+n')^2} + \frac{\alpha^2}{(n+n')^4} \left( \frac{E}{e} \right)^2 \left( \frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right) + \dots \right\}.$$

In dieser Darstellung stimmt das erste Glied rechts überein mit der Termdarstellung für die wasserstoffähnlichen Linien im vorigen Kapitel, § 5; dieses Glied hängt nur von der Quantensumme  $n+n'$  ab. Das zweite Glied rechts andererseits zeigt den Einfluß der Relativität. Dieser Einfluß ist ein doppelter: Der



erste Teil desselben hängt wieder nur von der Quantensumme  $n + n'$  ab und hat den verhältnismäßigen Betrag

$$\frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{(n + n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2.$$

Er bewirkt eine allgemeine, für Kreis- und Ellipsenbahnen gleiche Erhöhung des Termes. Wir nennen diesen Teil die allgemeine Relativitätskorrektur oder die Relativitätskorrektur für Kreisbahnen. Ihre verhältnismäßige Größe ist bei dem ersten Term der Balmerreihe ( $E = e, n' + n = 2$ )

$$\frac{\alpha^2}{16} = 3 \cdot 10^{-6}.$$

Andererseits bewirkt die Relativität eine besondere Erhöhung des Terms für die verschiedenen Ellipsenbahnen, die von  $n$  und  $n'$  einzeln abhängt und mit zunehmender Exzentrizität der Bahn zunimmt. Ihr verhältnismäßiger Betrag ist

$$\frac{n'}{n} \frac{\alpha^2}{(n + n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2.$$

Wir nennen diesen Teil die Aufspaltung des Termes; er begründet die Feinstruktur der Linien. Für den ersten Term der Balmerreihe ( $E = e$ ) und die einzige hier in Betracht kommende Ellipsenbahn ( $n' = n = 1$ ) beträgt unser verhältnismäßiges Maß der Aufspaltung

$$\frac{\alpha^2}{4} = 1,3 \cdot 10^{-6}.$$

Beide Einflüsse entspringen derselben Wurzel, nämlich der relativistischen Massenveränderlichkeit. Wie am Ende des vorigen Paragraphen geschildert wurde, ist die Massenzunahme für die Ellipsen großer Exzentrizität, die im Perihel mit großer Geschwindigkeit am Kern vorbeifahren, größer als für die Ellipsen mit kleiner Exzentrizität oder wie für die Kreisbahn. Aber auch für diese letztere bleibt ein Einfluß der relativistischen Massenzunahme übrig, welcher sich eben in unserer allgemeinen Relativitätskorrektur äußert. Natürlich läßt sich dieser allgemeine Einfluß leicht direkt bestimmen [aus Gl. (22) des vorigen Paragraphen] und ist in der Tat von Bohr<sup>1)</sup> berechnet worden, ehe noch die allgemeine Theorie der gequantelten Ellipsenbahnen vorlag.

<sup>1)</sup> N. Bohr, Phil. Mag., Februar 1915.

Wir müssen nun zunächst für die Zwecke der Röntgenspektren die Genauigkeit der Rechnung weiter treiben und die nächst höheren Potenzen von  $\alpha^2$  beibehalten. Wir haben dann statt (1), (2) und (3) zu schreiben

$$(1a) \quad S = n' + n - \frac{1}{2n} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^2 - \frac{1}{8n^3} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^4 - \frac{1}{16n^5} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^6 - \dots$$

$$(2a) \quad \left\{ 1 + \frac{\left( \alpha \frac{E}{e} \right)^2}{S^2} \right\}^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\left( \alpha \frac{E}{e} \right)^2}{S^2} + \frac{3}{8} \frac{\left( \alpha \frac{E}{e} \right)^4}{S^4} - \frac{5}{16} \frac{\left( \alpha \frac{E}{e} \right)^6}{S^6} + \frac{35}{128} \frac{\left( \alpha \frac{E}{e} \right)^8}{S^8} + \dots$$

$$(3a) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{S^2} &= \frac{1}{(n+n')^2} \left[ 1 + \frac{1}{n(n+n')} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^2 + \frac{4n+n'}{4n^3(n+n')^2} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^4 \right. \\ &\quad \left. + \frac{8n^2+5nn'+n'^2}{8n^5(n+n')^3} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^6 + \dots \right], \\ \frac{1}{S^4} &= \frac{1}{(n+n')^4} \left[ 1 + \frac{2}{n(n+n')} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{6n+n'}{2n^3(n+n')^2} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^4 + \dots \right], \\ \frac{1}{S^6} &= \frac{1}{(n+n')^6} \left[ 1 + \frac{3}{n(n+n')} \left( \alpha \frac{E}{e} \right)^2 + \dots \right], \\ \frac{1}{S^8} &= \frac{1}{(n+n')^8} [1 + \dots]. \end{aligned} \right.$$

Trägt man (3a) in (2a) ein, so ergibt sich (nach Streichung der 1 und Multiplikation mit  $-2N/\alpha^2$ ) als vervollständigte Darstellung des Terms

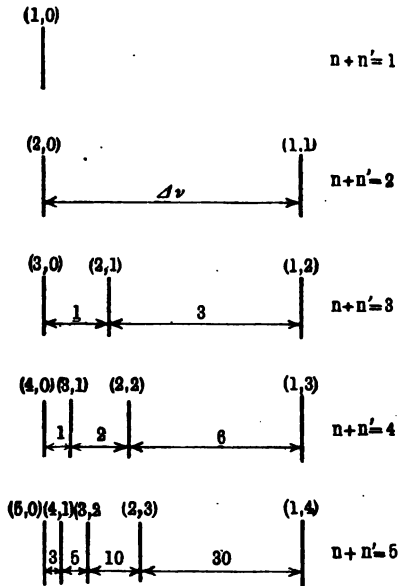
$$(6a) \quad \left\{ \begin{aligned} (n, n') &= N \left( \frac{E}{e} \right)^2 \left\{ \frac{1}{(n+n')^2} + \frac{\alpha^2}{(n+n')^4} \left( \frac{E}{e} \right)^2 \left( \frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^4}{(n+n')^6} \left( \frac{E}{e} \right)^4 \left[ \frac{1}{8} + \frac{3}{4} \frac{n'}{n} + \frac{3}{2} \left( \frac{n'}{n} \right)^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{n'}{n} \right)^3 \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^6}{(n+n')^8} \left( \frac{E}{e} \right)^6 \left[ \frac{5}{64} + \frac{5}{8} \frac{n'}{n} + 2 \left( \frac{n'}{n} \right)^2 + \frac{23}{8} \left( \frac{n'}{n} \right)^3 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left( \frac{n'}{n} \right)^4 + \frac{1}{8} \left( \frac{n'}{n} \right)^5 \right] + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Diese ausführliche Darstellung werden wir in § 5 verwenden; für die nächsten Aufgaben, die das sichtbare Spektralgebiet be-

treffen, genügt die Darstellung (6). Es handelt sich dabei um die Aufspaltung des Serienterms ( $n, n'$ ) bei den verschiedenen in Betracht kommenden Werten von  $n$  und  $n'$ . Eine Übersicht über die verschiedenen Typen

Fig. 80.

gibt Fig. 80. Die Bezeichnung des Terms ist an jeder Linie oben vermerkt. Die Linien geben durch ihren Abstand zunächst den Unterschied der Termgrößen und daher weiterhin die Schwingungsdifferenz von Spektrallinien an, welche mit diesen Termgrößen gebildet sind. Die den Linienabständen beige-schriebenen Zahlen bedeuten Verhältniszahlen und werden durch die Gl. (8a), (9a) und (10) erklärt. Die untereinander stehenden Typen sind der Größe nach nicht direkt vergleichbar; sie sind im Interesse der Deutlichkeit auf gleiche Abstände der äußersten Komponenten gebracht, während in Wirklichkeit diese Abstände wegen der zunehmenden Termnenner  $2^4, 3^4, 4^4 \dots$  stark abnehmen.



$$n + n' = 1.$$

Da wir  $n = 0$  ausgeschlossen haben (vergleiche § 5 des vorigen Kapitels, S. 271), ist die einzige Möglichkeit, die zu  $n + n' = 1$  führt,  $n = 1, n' = 0$ . Der Serienterm ist in diesem Falle einfach: Er entspricht einer und nur einer Kreisbahn.

$$n + n' = 2.$$

Entsprechend den beiden möglichen Zerlegungen von 2:

$$2 = 2 + 0 \text{ und } 2 = 1 + 1$$

ist der Serienterm, der zu  $n + n' = 2$  gehört, doppelt: Der Term  $(2,0)$ , Kreisbahn, ist von dem Term  $1,1$ , Ellipsenbahn, verschieden. Die Differenz beider beträgt nach Gl. (6)

$$(1,1) - (2,0) = \frac{N\alpha^2}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4.$$

Dieser Termdifferenz entspricht spektroskopisch ein Liniendublett von der Schwingungsdifferenz

$$(7) \quad \Delta \nu = \frac{N\alpha^2}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4.$$

$$n + n' = 3.$$

Ein Serienterm mit  $n + n' = 3$  ist dreifach entsprechend den drei möglichen Zerlegungen:

$$3 = 3 + 0 = 2 + 1 = 1 + 2.$$

Die zugehörigen Termwerte (3,0) Kreisbahn, (2,1) Ellipsenbahn kleinerer Exzentrizität, (1,2) Ellipsenbahn größerer Exzentrizität nehmen der Reihe nach zu. Die aufeinanderfolgenden Termdifferenzen sind nach Gl. (6)

$$(2,1) - (3,0) = \frac{N\alpha^2}{3^4} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{E}{e}\right)^4,$$

$$(1,2) - (2,1) = \frac{N\alpha^2}{3^4} \left(\frac{2}{1} - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{E}{e}\right)^4 = \frac{N\alpha^2}{3^4} \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{E}{e}\right)^4.$$

Ihnen entsprechen die Schwingungsdifferenzen in einem Triplet von Linien

$$(8) \quad \Delta \nu_1 = \frac{1}{2} \frac{N\alpha^2}{3^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \quad \Delta \nu_2 = \frac{3}{2} \frac{N\alpha^2}{3^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4.$$

Das Verhältnis der Linienabstände in einem derartigen wasserstoffähnlichen Triplet wird also

$$(8a) \quad \Delta \nu_1 : \Delta \nu_2 = 1 : 3.$$

$$n + n' = 4.$$

Ein Serienterm mit  $n + n' = 4$  ist vierfach, entsprechend den vier Zerlegungsmöglichkeiten

$$4 = 4 + 0 = 3 + 1 = 2 + 2 = 1 + 3.$$

Der Termwert (4,0) gehört zu einer Kreisbahn, die Termwerte (3,1), (2,2), (1,3) gehören zu Ellipsenbahnen von steigender Exzentrizität. Die aufeinanderfolgenden Termdifferenzen berechnen sich nach Gl. (6) zu

$$(3,1) - (4,0) = \frac{N\alpha^2}{4^4} \cdot \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{E}{e}\right)^4,$$

$$(2,2) - (3,1) = \frac{N\alpha^2}{4^4} \left(\frac{2}{2} - \frac{1}{3}\right) \left(\frac{E}{e}\right)^4 = \frac{N\alpha^2}{4^4} \cdot \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{E}{e}\right)^4,$$

$$(1,3) - (2,2) = \frac{N\alpha^2}{4^4} \left(\frac{3}{1} - \frac{2}{2}\right) \left(\frac{E}{e}\right)^4 = \frac{N\alpha^2}{4^4} \cdot 2 \cdot \left(\frac{E}{e}\right)^4.$$

Der vierfache Wert des Terms gibt Anlaß zu einem Quartett von Linien mit den aufeinanderfolgenden Schwingungsdifferenzen:

$$(9) \Delta v_1 = \frac{1}{3} \frac{N\alpha^2}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \Delta v_2 = \frac{2}{3} \frac{N\alpha^2}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \Delta v_3 = 2 \frac{N\alpha^2}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4.$$

Das Verhältnis der Linienabstände in einem derartigen Quartett wird also:

$$(9a) \quad \Delta v_1 : \Delta v_2 : \Delta v_3 = 1 : 2 : 6.$$

$$n + n' = 5.$$

Ein Serienterm mit  $n + n' = 5$  ist fünffach und gibt Anlaß zu einem Quintett von Linien. Die aufeinanderfolgenden Schwingungsdifferenzen in diesem Quintett verhalten sich wie

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta v_1 : \Delta v_2 : \Delta v_3 : \Delta v_4 &= \frac{1}{4} : \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{4}\right) : \left(\frac{2}{3} - \frac{2}{3}\right) : \left(\frac{4}{1} - \frac{2}{3}\right) \\ &= 3 : 5 : 10 : 30 \end{aligned} \right.$$

und so fort.

An diese Aufzählung der verschiedenen Möglichkeiten schließen sich eine Reihe allgemeiner Sätze an.

a) Liegt die Multiplizität im ersten, also konstanten und positiven Term einer Serie [in Gl. (5) dargestellt durch  $(n, n')$ ], so wiederholt sie sich ungeändert durch alle Glieder der Serie. Wir haben Dubletts, Tripletts usw. von konstanter Schwingungsdifferenz, wie sie allgemein von den Nebenserien her bekannt sind. Der Kreisbahn entspricht die Komponente kleinster Schwingungszahl, den Ellipsen von wachsender Exzentrizität wachsende Schwingungszahlen. Die Komponenten der Feinstruktur folgen einander im Sinne der Fig. 80, wenn wir wie gewöhnlich die Schwingungszahlen von links nach rechts wachsen lassen. Nehmen wir einmal an (was nicht unter allen Umständen zutrifft), daß die Kreisbahn häufiger vorkommt als die Ellipsenbahnen, und daß die Ellipsenbahnen mit zunehmender Exzentrizität unwahrscheinlicher werden, so werden wir erwarten, daß die stärkste Komponente der betreffenden Feinstruktur auf der langwelligeren Seite derselben liegt und daß die Intensität sich von der roten nach der violetten Seite hin abstuft.

b) Liegt die Multiplizität im zweiten, also variabeln und negativen Term [in Gl. (5) dargestellt durch  $(m, m')$ ], und ist der konstante Term der Serie einfach ( $n = 1$ , Kreisbahn), so kommt in der zu beobachtenden Feinstruktur die Multiplizität des variabeln Terms rein zum Ausdruck. Entsprechend den Nennern

$m + m' = 2, 3, 4 \dots$  wird die erste Linie der Serie ein Dublett, die zweite ein Triplet, die dritte ein Quartett usw. Die in Schwingungszahlen gemessene Ausdehnung des Gebildes nimmt mit wachsender Nummer ab wegen des Faktors  $(m + m')^4$  im Termnenner. Die hierdurch angezeigte, in der Serie fortschreitende Zusammenziehung der Feinstruktur bildet ein Analogon zu den abnehmenden Schwingungsdifferenzen, wie sie in den Hauptserien der Elemente beobachtet werden, allerdings kein vollständiges Analogon, weil die Elemente, die die gewöhnlichen Hauptserien zeigen, zu wenig wasserstoffähnlich sind. Bei Wasserstoff selbst ist die hier beschriebene „Hauptserie“ die ultraviolette Lymanserie (vgl. den folgenden Paragraphen).

Wegen des negativen Vorzeichens im variablen Term liegt die der Kreisbahn entsprechende Komponente jetzt auf der violetten Seite der Feinstruktur, die Komponenten folgen aufeinander im umgekehrten Sinne wie bei a) und umgekehrt wie in Fig. 80. Von der fortschreitenden Zusammenziehung der Gebilde gibt die Reihe der Fig. 80, wie daselbst bemerkt, keine Anschauung. Machen wir über die Intensität der Komponenten dieselbe Annahme wie unter a), so stuft sich die Intensität jetzt von Violett nach Rot hin ab.

c) Ist sowohl der konstante positive wie der variable negative Term mehrfach, so muß zunächst (schon aus energetischen Gründen) die Quantensumme des negativen Terms die größere sein. Liefert zum Beispiel der konstante Term ein Dublett, so entspricht dem variablen Term, für sich genommen, in der ersten Serienlinie ein Triplet, in der zweiten ein Quartett usw. Die Überlagerung beider Multiplizitäten hat man sich zunächst in der Weise vorgenommen zu denken, daß die beiden Linien des Dubletts in der ersten Seriennummer je aus 3, in der zweiten je aus 4 usw. Komponenten bestehen. Allgemein setzt sich das Liniengebilde  $(n, n') - (m, m')$  aus  $(n + n') (m + m')$  Komponenten zusammen, entsprechend der früher angegebenen Zahl der Erzeugungsmöglichkeiten einer Balmerserie (vgl. S. 272). Die gegenseitigen Abstände der verschiedenen Komponenten stehen nach der obigen Aufzählung in einfachen rationalen Zahlenverhältnissen zueinander; die Aufeinanderfolge der  $m + m'$ -Komponenten des variablen Terms ist die umgekehrte (Violett nach Rot) wie diejenige der Komponenten des konstanten Terms (Rot nach Violett). Eine

Anschauung von dieser Überlagerung und den dabei auftretenden verwickelten Gebilden geben die Fig. 81a, 81b, 82a, 82b, 83a, 83b, 84, 85, 86 des nächsten Paragraphen.

d) Über die wasserstoffunähnlichen Elemente können wir naturgemäß im wesentlichen nur negative Aussagen machen. Ihre Multiplizitäten entspringen der Beschaffenheit ihres Atomfeldes und seiner Abweichung vom Coulombschen Felde. Die Linienabstände der Multiplizitäten werden daher hier von ganz anderer Größenordnung und wachsen mit der Ordnungszahl des Atoms, mit welcher die Abweichung des Atomfeldes vom Coulombschen parallel geht.

e) Die gewöhnlichen Flammen- und Bogenspektren werden von dem neutralen Atom emittiert, nachdem ein Elektron desselben aus seiner ursprünglichen Lage durch thermische oder elektrische Anregung entfernt ist, während die übrigen  $Z-1$ -Elektronen im Atomverbände verbleiben. Das ausgetretene Elektron befindet sich daher im Felde einer effektiven Kernladung (vgl. auch den Anhang zum 4. Kapitel)

$$E = +Ze - (Z-1)e = +e.$$

Es ist also für diese Spektren ebenso wie für Wasserstoff  $E/e = 1$ .

f) Dagegen werden die Funkenspektren nach unserer in dem genannten Anhang begründeten Vorstellung emittiert von dem zu Beginn der Emission einfach ionisierten Atom. Bei diesem ist durch Verlust eines Elektrons die effektive Kernladung gegenüber dem neutralen Atom um 1 erhöht und es gilt für die Berechnung der Elektronenbahnen  $E/e = 2$ . Handelt es sich um wasserstoffähnliche Funkenspektren ( $\text{He}_+$ ), so finden auf sie die vorangehenden Schlüsse volle Anwendung, mit der Maßgabe, daß die Komponentenabstände gegenüber den gewöhnlichen Spektren vergrößert werden um den Faktor  $(E/e)^4 = 16$ . Bei Funkenspektren liegen also die Bedingungen für die Prüfung der Feinstrukturtheorie günstiger als bei den gewöhnlichen Spektren.

g) Bohr hat bereits die Möglichkeit von Funkenspektren höherer Ordnung (bei  $\text{Li}_{++}$  vgl. S. 255) ins Auge gefaßt. Der Vergrößerungsfaktor der Feinstrukturen würde hier und überhaupt bei doppelter Ionisation bereits  $3^4 = 81$  betragen. Der äußerste Grenzfall dieser Spektren liegt bei den Röntgenlinien vor, insbesondere bei denjenigen der Schwermetalle. Hier werden Feinstrukturen von makroskopischer Größe auftreten. Dem Nachweis solcher „Grobstrukturen“ ist § 5 dieses Kapitels gewidmet.

## § 4.

## Vergleich mit der Erfahrung.

Im Sinne der Gl. (5) des vorigen Paragraphen betrachten wir die von dem konstanten ersten Term und die von dem variablen zweiten Term herrührende Feinstruktur gesondert.

Der konstante Term  $1/2^2$  der Balmerreihe des Wasserstoffs gibt Anlaß zu einem Dublett von konstanter Schwingungsdifferenz. Die Größe  $\Delta\nu_H$  desselben wird uns im folgenden als Maßeinheit dienen. Sie beträgt nach Gl. (6) des vorigen Paragraphen wegen  $E = e$

$$(1) \quad \Delta\nu_H = \frac{N\alpha^2}{2^4} = 0,365 \text{ cm}^{-1}.$$

Hierbei ist  $\alpha^2 = 5,32 \cdot 10^{-5}$  (vgl. S. 242) und  $N = 1,097 \cdot 10^6$  gesetzt. Der Berechnung von  $\alpha^2$  liegen die Zahlen zugrunde:

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10}, \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27}.$$

Die direkte Beobachtung hat ergeben:

		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
Michelson . . . . .	$H_\alpha$	0,14 Å	0,32 $\text{cm}^{-1}$
" . . . . .	$H_\gamma$	0,08 "	0,42 "
Fabry und Buisson . . . .	$H_\alpha$	0,132 "	0,31 "
Meissner und Paschen . .	$H_\alpha$	0,124 "	0,29 "

Der letzte Wert ist nach Art der Messung der zuverlässigste. Der Unterschied zwischen ihm und dem theoretischen Werte (1) erklärt sich durch den Einfluß des variablen Terms (s. unten). Bezüglich der Stärke der beiden Dublettbestandteile ergibt die Beobachtung in Übereinstimmung mit unserer Erwartung im vorigen Paragraphen unter a), daß die stärkere Komponente die langwelligere ist.

Die direkte Beobachtung ist wegen der Verwaschenheit der H-Linien (vgl. S. 236) erschwert. Diese Verwaschenheit rührt her von der Wärmebewegung der emittierenden H-Atome. Wie aus der Astrophysik bekannt ist, wird das Spektrum eines Sterns, je nachdem er sich auf den Beobachter zu oder von ihm fortbewegt, ein wenig nach Violett oder nach Rot verschoben, wobei das Maß der Verschiebung von dem Verhältnis seiner Geschwindigkeit in der Gesichtslinie zur Lichtgeschwindigkeit abhängt (Dopplereffekt). Was von den Sternen und ihrem Spektrum gilt, gilt auch von



den Atomen eines leuchtenden Gases und ihren Spektrallinien; nur haben wir es hier nicht mit einer einseitigen Verschiebung nach Violett oder Rot, sondern mit einer Verbreiterung der Linien nach beiden Seiten zu tun, da im leuchtenden Gas alle Geschwindigkeitsrichtungen, sowohl die auf den Beobachter hin wie die von ihm fort gerichteten, vorkommen. Die Größe dieser Geschwindigkeiten hängt offenbar von der Temperatur und dem Atomgewicht des Gases ab; je größer die Temperatur, desto größer, je höher das Atomgewicht, desto kleiner die Geschwindigkeit der Wärmebewegung. Beim Wasserstoffatom ist also die Wärmebewegung besonders intensiv; man muß hier zu tiefsten Temperaturen (flüssige Luft) übergehen, um leidlich scharfe Linien zu erhalten. Dazu kommt als weiterer Grund für die Verwaschenheit der Wasserstofflinien der Starkeffekt, von dem wir im 6. Kap., § 6 handeln werden.

Es gibt aber eine indirekte Art der Beobachtung, die von Paschen (siehe unten) eingeschlagen ist und bei der aus der Feinstruktur der Linien eines günstigeren Atoms ( $\text{He}_+$ ) auf die Größe von  $\Delta\nu_{\text{H}}$  zurückgeschlossen wird. Paschen findet dabei, wie bereits S. 236 angegeben:

$$(2) \quad \Delta\nu_{\text{H}} = 0,3645 \pm 0,0045 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Wert deckt sich mit Rücksicht auf seine experimentelle Unsicherheit völlig mit dem theoretischen Werte (1). Das früher rätselhaft erschienene Wasserstoffdublett ist damit qualitativ und quantitativ geklärt.

Dem vom konstanten Term herrührenden Dublett überlagert sich in der Balmerreihe nach der Theorie [vgl. c) des vorigen Paragraphen] die Multiplizität des zweiten variablen Terms. Infolgedessen bestehen die beiden Dublettbestandteile ihrerseits bei  $\text{H}_\alpha$  je aus einem Triplett, bei  $\text{H}_\beta$  je aus einem Quartett, bei  $\text{H}_\gamma$  je aus einem Quintett usw. Die Intensität dieser feineren und engeren Gebilde fällt nach Rot hin ab, also im umgekehrten Sinne wie die der Dublettbestandteile, wegen des negativen Vorzeichens des zweiten Terms [vgl. den vorigen Paragraphen unter b)]. Man kann die schwächeren Linien dieser Triplett-, Quartett- usw. als „Satelliten“ der Dublettlinien bezeichnen, muß sich dabei aber gegenwärtig halten, daß die Unterscheidung zwischen Satelliten und eigentlichen Linien eine willkürliche ist und daß in der ganzen spektroskopischen Literatur

noch kein annehmbarer Vorschlag einer Begriffsbestimmung des Wortes Satellit gemacht ist. Gerade unsere Feinstrukturen zeigen, daß die „Satelliten“, die aus dem zweiten Term hervorgehen, mit den „Linien“ des ersten Terms eine organische Einheit bilden.

Wir erläutern nun die Fig. 81 und 82 für  $H_\alpha$  und  $H_\beta$ . Die Schwingungszahlen sind nach rechts wachsend aufgetragen. Die Länge der Linien soll zugleich ihre Intensität andeuten. Dabei ist aber vorzuschicken: Die Bestimmung der Intensitäten ist unsicher nicht nur in theoretischer, sondern auch in experimenteller Hinsicht. Fast alle Intensitätsangaben der Spektroskopiker sind mehr oder minder grobe Schätzungen. Auch unsere theoretische Regel, die wir im folgenden anwenden wollen, beansprucht nicht viel mehr zu sein: Wir wollen die relativen Intensitäten in

Fig. 81 a.

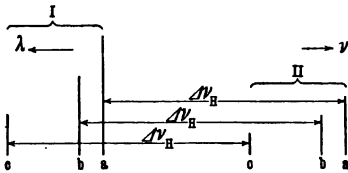
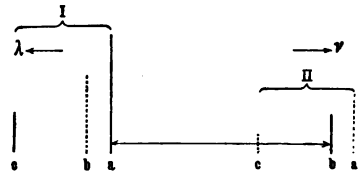


Fig. 81 b.



einem Dublett wie 2:1, in einem Tripletts wie 3:2:1, in einem Quartett wie 4:3:2:1 abnehmen lassen in der Reihenfolge von der Kreisbahn zu den weniger oder mehr exzentrischen Ellipsenbahnen hin.

Zur kurzen Bezeichnung des Ursprungs der einzelnen Linien empfiehlt sich die Verabredung: Man nenne die Multiplizitäten des ersten Terms  $I, II$  (bzw.  $I, II, III \dots$ , wenn der erste Term nicht, wie bei der Balmerreihe, zu einem Dublett, sondern zu einer höheren Multiplizität Anlaß gibt), die des zweiten  $a, b, c \dots$ , beide im Sinne abnehmender Intensitäten numeriert. Die  $I, II \dots$  folgen einander also von Rot nach Violett, die  $a, b, c \dots$  wegen umgekehrten Vorzeichens des zweiten Terms von Violett nach Rot.

Im einzelnen ist folgendes zu bemerken. Bei  $H_\alpha$ , Fig. 81a,

$$\nu = (n, n') - (m, m') \begin{cases} n + n' = 2 \\ m + m' = 3 \end{cases}$$

entspricht in der Liniengruppe  $I$  die Hauptlinie dem Übergange vom Kreise  $(3,0)$  in den Kreis  $(2,0)$ ; ihre Intensität ist gleich 1 gesetzt. Die links anschließenden „Satelliten“ entsprechen dann

dem Übergange aus einer Anfangsellipse in den Kreis (2,0) und bilden mit der Hauptlinie zusammen das charakteristische Triplet vom Abstandsverhältnis  $\Delta v_1 : \Delta v_2 = 1 : 3$  [vgl. Gl. (8a) des vorigen Paragraphen]. Die Intensitäten dieser Satelliten sind nach unserer obigen Regel als  $2/3$  und  $1/3$  eingetragen. In der Liniengruppe II entspricht die Hauptlinie der Fig. 81a dem Übergange aus dem Kreise (3,0) in die Ellipse (1,1). Sie ist nach unserer Intensitätsregel mit der Länge  $1/2$  eingezeichnet. An sie schließen sich nach links zwei Linien an, die dem Übergange von Ellipse zu Ellipse entsprechen und deren Intensitäten sich von  $2/6$  zu  $1/6$  abstufen.

Das Wasserstoffdublett  $\Delta v_H$  tritt in der Figur dreimal auf, je zwischen gleich bezeichneten Komponenten  $aa$ ,  $bb$ ,  $cc$ . Die Linienabstände  $\Delta v_1$  und  $\Delta v_2$  des Wasserstofftriplets drücken sich nach den Gl. (8) des vorigen Paragraphen durch  $\Delta v_H$  folgendermaßen aus [vgl. auch (1) dieses Paragraphen]:

$$(3) \quad \begin{cases} \Delta v_1 = \frac{1}{2} \frac{N\alpha^2}{3^4} = \frac{1}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta v_H = \frac{8}{81} \Delta v_H, \\ \Delta v_2 = \frac{3}{2} \frac{N\alpha^2}{3^4} = \frac{3}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta v_H = \frac{8}{27} \Delta v_H. \end{cases}$$

Entsprechendes gilt von Fig. 82a, welche der Linie  $H_\beta$

$$v = (n, n') - (m, m') \begin{cases} n + n' = 2 \\ m + m' = 4 \end{cases}$$

entspricht. Die Hauptlinie der Liniengruppe I, Übergang von Kreis (4,0) zu Kreis (2,0) ist mit der Länge 1 eingezeichnet. Daran schließt sich nach links das charakteristische Quartett vom Abstandsverhältnis  $\Delta v_1 : \Delta v_2 : \Delta v_3 = 1 : 2 : 6$  [vgl. Gl. (9a) des vorigen Paragraphen] mit dem (hypothetischen) Intensitätsverhältnis  $4 : 3 : 2 : 1$ . Diese Gruppe gibt, um  $\Delta v_H$  als Ganzes nach rechts verschoben, die Liniengruppe II. Die Hauptlinie der letzteren entspricht dem Übergange von Kreis (4,0) zu Ellipse (1,1) und hat in unserer Figur die Intensität  $1/2$ . Die Schwingungsdifferenzen des Quartetts sind nach Gl. (9) des vorigen Paragraphen ausgedrückt durch  $\Delta v_H$ :

$$(4) \quad \begin{cases} \Delta v_1 = \frac{1}{3} \frac{N\alpha^2}{4^4} = \frac{1}{3} \frac{2^4}{4^4} \Delta v_H = \frac{1}{48} \Delta v_H, \\ \Delta v_2 = \frac{2}{3} \frac{N\alpha^2}{4^4} = \frac{2}{3} \frac{2^4}{4^4} \Delta v_H = \frac{1}{24} \Delta v_H, \\ \Delta v_3 = 2 \frac{N\alpha^2}{4^4} = 2 \frac{2^4}{4^4} \Delta v_H = \frac{1}{8} \Delta v_H. \end{cases}$$

Die Fig. 81 b und 82 b sind mit den daneben gezeichneten Figuren *a* identisch, was die Lage der Linien betrifft, bringen aber zum Ausdruck, daß gewisse Linien unter Umständen ausfallen können, weshalb sie in den Figuren *b* punktiert sind. Den theoretischen Grund für den Fortfall dieser Linien können wir erst im nächsten Kapitel erläutern. Hier möge die Andeutung genügen, daß wir das Fortfallen der punktierten Linien bei normaler Anregung (im Bogen oder in der Flamme) zu erwarten haben, daß aber bei gesteigerten elektrischen Feldern (in hohem Funkenstrom) die punktierten Linien auch der Theorie nach auftreten sollen, und zwar, wie es scheint, mit denjenigen Intensitäten, die wir ihnen in den Figuren *a* beigelegt haben. Gerade beim

Fig. 82a.

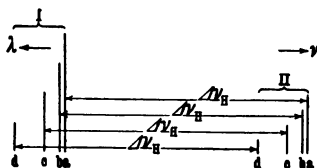
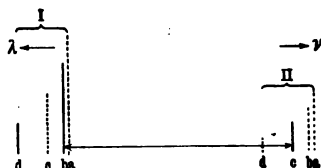


Fig. 82b.



Wasserstoff wird übrigens wegen der großen Unschärfe seiner Linien die weitere Auflösung des Dubletts in seine Einzellinien und die Unterscheidung zwischen den Typen *a* und *b* der Feinstruktur sehr schwierig sein.

Wir lesen aus den Fig. 81 b und 82 b den Grund ab, weshalb das beobachtete Wasserstoffdublett der Balmerserie etwas hinter dem idealen Wasserstoffdublett zurückbleiben muß. Das ideale Wasserstoffdublett bedeutet den Abstand zwischen gleichbezeichneten Linien *aa*, *bb* usw. Bei der wirklichen Messung wird man aber auf das Intensitätsmaximum der Liniengruppe *I* einstellen und von hieraus bis zu der Einzellinie messen, auf die sich jetzt die Liniengruppe *II* reduziert. Der so bestimmte Pfeil (in Fig. 81 b von *Ia* bis *IIb*, in Fig. 82 b von *Ib* bis *IIc* reichend) fällt kleiner als  $\Delta\nu_H$  aus.

Das ideale Wasserstoffdublett würde erst in der Grenze für hohe Glieder der Balmerserie ( $H_\delta$ ,  $H_\epsilon$  ...) gemessen werden, wo die vom zweiten Term herrührende Feinstruktur immer enger wird und die Liniengruppen *I* und *II* mehr und mehr das reine Dublett des ersten Terms darstellen. Bei den ersten Gliedern der Balmerserie muß dagegen das beob-

achtete Dublett hinter dem idealen zurückbleiben. Das Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenzen, das, wie im 4. Kap., S. 232 bemerkt, wesentlich zur Erkennung der Nebenserien geführt hat, ist dementsprechend nur ein Grenzesetz. In den ersten Gliedern einer Nebenserie können sich, wie bei der Balmerserie, Defekte in den Schwingungsdifferenzen zeigen, die erst mit steigender Gliednummer zu Null abnehmen. Wir werden am Ende dieses Paragraphen weitere Beispiele für diese praktisch wichtige Bemerkung anführen können.

Beim Wasserstoff haben wir weiter die ultraviolette und die ultrarote Serie kennen gelernt (vgl. S. 227):

$$\nu = N \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{bzw.} \quad \nu = N \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Bei der ersteren, der ultravioletten Serie, ist der erste Term einfach, der zweite  $m$ -fach. Das Schema der aufeinanderfolgenden Feinstrukturen ihrer Linien wird durch die Reihe der Fig. 80 dargestellt, von der zweiten ab, jedoch mit Vertauschung von rechts und links wegen des negativen Vorzeichens des die Feinstruktur bedingenden zweiten Terms. In der zweiten, der ultraroten Serie, besteht jede Linie aus  $3m$  Komponenten, die sich zu einem Triplet von je  $m$  Linien anordnen. Da beim Wasserstoff die experimentelle Nachprüfung dieser Struktur, ebenso wie derjenigen der ultravioletten Serie, ausgeschlossen sein dürfte, verschieben wir nähere Angaben über die Lage der Komponenten und ihr eventuelles Ausfallen bis zu der sogleich folgenden Besprechung der analogen Heliumserien.

Von den beiden Einflüssen der relativistischen Mechanik auf die Wasserstofflinien, der „Relativitätskorrektur für Kreisbahnen“ und der „Aufspaltung“ (vgl. S. 335) ist die erstere experimentell natürlich schwerer zugänglich wie die bisher besprochene letztere, da sie sehr genaue absolute Messungen erfordert. Es genüge daher festzustellen, daß bei der Balmerserie

1. sehr kleine Abweichungen von der Formel

$$\nu = N \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

schon früher gelegentlich bemerkt worden sind, und

2. daß diese Abweichungen nach Paschens sogleich zu nennender Arbeit von der theoretisch geforderten Größenordnung unserer Relativitätskorrektur sind.

Wir kommen nun zu dem eigentlichen Prüfstein unserer Theorie, den Spektren des ionisierten Heliums. Sie sind von Paschen<sup>1)</sup> aufgenommen und gedeutet worden, in enger Fühlung mit der Theorie des Verfassers, welche um dieselbe Zeit entstand und in dem Paschenschen Befunde ihren sicheren Rückhalt fand.

Warum sind die Spektren von  $\text{He}_+$  günstiger für unseren Zweck als die von  $\text{H}$ ? Beide sind von demselben Grade der Einfachheit und theoretischen Durchsichtigkeit, beide erzeugt von einem Elektron und einem Kern. Aber einmal sind die  $\text{He}$ -Linien schärfer (das  $\text{He}$ -Atom ist viermal so schwer wie das  $\text{H}$ -Atom, seine Linien werden daher viel weniger durch den Dopplereffekt der Wärmebewegung verbreitert; außerdem ist der  $\text{He}$ -Kern doppelt so stark geladen wie der  $\text{H}$ -Kern, seine Linien werden daher auch vom Starkeffekt weniger beeinflusst), sodann sind die Feinstrukturen der  $\text{He}$ -Linien auf das  $2^4 = 16$ fache gegenüber den entsprechenden Strukturen der  $\text{H}$ -Linien vergrößert [vgl. den Schluß des vorigen Paragraphen unter f)]. Trotz dieser Vergrößerung gelingt die Trennung der Komponenten auch bei  $\text{He}$  nur teilweise und stellt an die spektroskopische Auflösung die höchsten Anforderungen.

Es handelt sich zunächst um die sogenannte „Hauptserie des Wasserstoffs“ (vgl. 4. Kapitel, § 2, S. 227), deren Formel, von allen relativistischen Einflüssen abgesehen, lautet:

$$(5) \quad \nu = 4N \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2} \right), \quad k = 4, 5, 6 \dots$$

Zu ihr gehören die Linien (genauer gesagt die Liniengruppen):

$$\begin{array}{c|c|c|c|c} k & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \lambda & 4686 & 3203 & 2733 & 2511 & 2385 \end{array}$$

Sie bilden die durch den Faktor 4 bewirkte Übersetzung der ultraroten Wasserstoffserie ins Violette.

Die Liniengruppe  $\lambda = 4686$  (Anfangsbahn vierfach, Endbahn dreifach) besteht aus  $4 \cdot 3 = 12$  Komponenten. Der erste Term ihrer Seriendarstellung (5) verursacht ein Triplet *I*, *II*, *III* von den charakteristischen Abständen  $\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 = 1 : 3$ , der zweite ein Quartett *a*, *b*, *c*, *d* von umgekehrter Linienfolge in den Abständen  $\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 : \Delta\nu_3 = 1 : 2 : 6$ .

Fig. 83a zeigt in der oberen Reihe die gegenseitige theoretische Lage der 12 Komponenten. Das Quartett *II* greift mit der Komponente *III d* über das Quartett *I* hinüber. Alle Kompo-

<sup>1)</sup> Bohrs Heliumlinien, Ann. d. Phys. 50, 901 (1916).

nentenabstände sind rational durch die Feinstrukturkonstante  $\alpha^2$  ausgedrückt und sind daher auch rationale Vielfache des Wasserstoffdubletts  $\Delta\nu_H$ . Zum Beispiel wird der Abstand

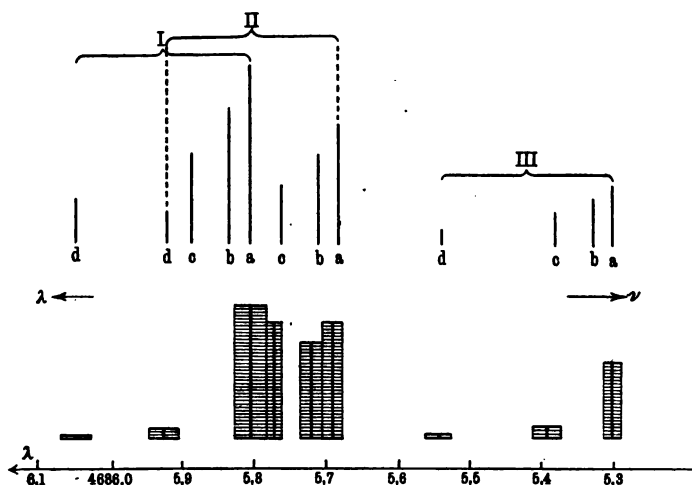
$$(IIa - Ia) = (IIb - Ib) = \dots = 8 \left(\frac{2}{3}\right)^4 \Delta\nu_H,$$

$$(IIIa - IIa) = (IIIb - IIb) = \dots = 24 \left(\frac{2}{3}\right)^4 \Delta\nu_H,$$

$$(Ic - Id) = (IIc - IIId) = \dots = 32 \left(\frac{2}{4}\right)^4 \Delta\nu_H \text{ usw.}$$

Zum Vergleich gibt Fig. 83 a in der unteren Reihe das experimentelle Bild, wie es sich bei starker Funkenentladung (großer

Fig. 83 a. Funkenentladung,  $k = 4$ .



Stromdichte) darstellt. Beginnen wir von rechts, so sehen wir, daß in der Gruppe III die benachbarten Linien (oder Komponenten)  $ab$  verschmolzen sind, die Linien  $c$  und  $d$  aber getrennt erscheinen. Die Darstellung zeigt in der Breite und Höhe der Rechtecke die Breite und Stärke der beobachteten Linien an. Die Linien  $a$  und  $b$  sind auch in der Gruppe II und I verschmolzen, wobei die Linie  $Iab$  stärker hervortritt als die Linie  $IIab$ , gerade so wie in unserem theoretischen Bilde. Die schwache Linie  $IIIc$  erscheint im Bilde mit  $IIab$  verschmolzen. Die Linie  $Ic$  ist von  $IIId$  nicht getrennt.

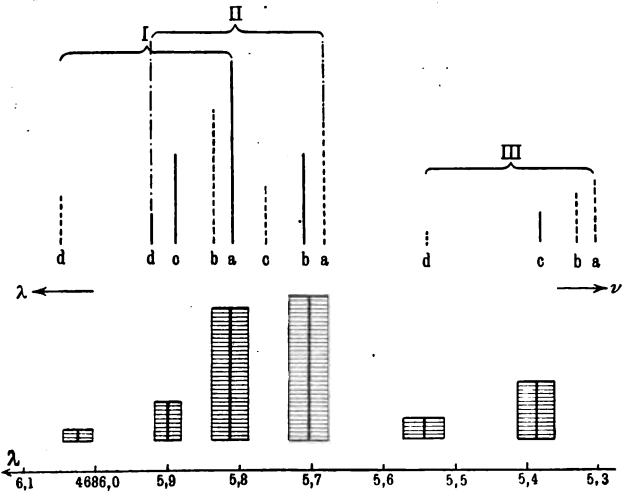
Also eine schlagende Bestätigung der Theorie! Man sieht förmlich die mannigfachen Bahnen des um den He-Kern um-

laufenden Elektrons vor sich und findet ihre 12 Kombinationen in den Abständen der beobachteten Teillinien genau wieder. Gerade dieses Bild hat wegen seiner wunderbaren Vollständigkeit Paschen zur Berechnung des idealen Wasserstoffdubletts gedient.

Damit man übrigens die experimentelle Schwierigkeit der Aufnahmen nicht unterschätze, verweisen wir auf die den Figuren beigegebene Skala der Wellenlängen. Nach dieser beträgt der Abstand der äußersten Linien *IIIa* und *Id* nicht einmal 0,8 Å.

Das Bild gestaltete sich etwas anders, wenn statt der starken Funkenentladung gewöhnlicher Gleichstrom zur Anregung der

Fig. 83b. Gleichstrom,  $k = 4$ .



He-Röhre benutzt wurde, anders in den Intensitäten, nicht aber in der Lage der Linien. Die Lage der Linien ist ja auch durch unsere Theorie eindeutig bestimmt, über die Intensitäten und über das eventuelle Ausfallen von Linien dagegen gab die Theorie nur Vermutungen oder bedingte Aussagen. Wir haben Grund, das Paschensche Gleichstrombild nicht mit dem theoretischen Schema der Fig. 83a, sondern mit dem der Fig. 83b zu vergleichen, wo wir in der oberen Reihe eine Anzahl von Linien durch Punktierung als mutmaßlich ausfallend gekennzeichnet haben. (Nach welcher Regel diese ausfallenden Linien bestimmt werden, kann erst im nächsten Kapitel, § 3 erklärt werden.) Die darunter stehende Aufnahme von Paschen zeigt nun, daß in der Tat die von uns punktierten Linien *IIIab* im Gleich-



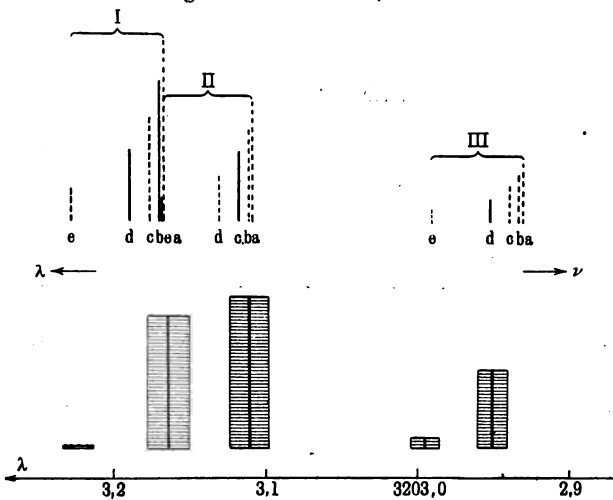
strombilde fehlen, daß andererseits die Linien *III d* und *Id*, die wir ebenfalls punktieren mußten, in Wirklichkeit, wenn auch sehr schwach, vertreten ist. Abgesehen von dieser Unsicherheit zeigt auch das Gleichstrombild eine überzeugende Übereinstimmung mit der Theorie bezüglich der Lage der Linien. Sein Vergleich mit dem Funkenbilde in Fig. 83a lehrt überdies, daß die Intensität der Linien von der Art der Anregung abhängt und nicht so festen Gesetzen folgt wie die Lage der Linien. Die Frage nach den eventuell ausfallenden Linien ist letzten Endes ebenfalls eine Intensitätsfrage.

Die folgende Figur zeigt die Liniengruppe

$$\lambda = 3203, \nu = N \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right).$$

Sie besteht theoretisch aus der Kombination eines Triplets mit einem Quintett, im ganzen also aus 15 Komponenten. Das Quintett

Fig. 84. Gleichstrom,  $k = 5$ .



ist (wegen des Nenners  $5^4$ ) stärker zusammengezogen als das vorige Quartett, weshalb die Quintette *I* und *II* hier kaum mehr übereinandergreifen. Das experimentelle Bild ist im Gleichstrom aufgenommen, wir vergleichen es daher mit dem theoretischen Bilde bei teilweise ausfallenden Linien. Das Quintett *III* stimmt im theoretischen und experimentellen Bilde überein. Das Quintett *II* verschmilzt zu einer besonders starken Linie (stärker als nach

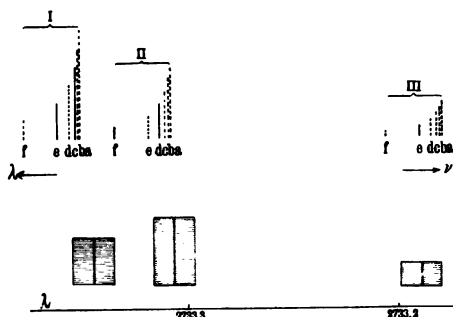
unserer theoretischen Erwartung), bei dem Quintett *I* würden wir die schwache Linie *e* als ausfallend vermutet haben.

Besonders einfach wird das experimentelle Gleichstrombild der nächsten Liniengruppe

$$\lambda = 2733, \nu = N \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2} \right).$$

Das Sextett des zweiten Terms ist hier bereits so eng zusammengezogen, daß es in der Beobachtung überall ungetrennt erscheint. Dementsprechend zeigt Fig. 85 das reine Triplet

Fig. 85. Gleichstrom,  $k = 6$ .



des ersten Terms von den charakteristischen Abstandverhältnissen 1:3.

Paschen hat auch die zweite der S. 227 genannten  $\text{He}_+$ -Serien untersucht, die Pickeringserie, irrtümlich als „II. Nebenserie des Wasserstoffs“ benannt:

$$\nu = 4N \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad k = 5, 6, 7 \dots$$

Die Feinstruktur ist wegen des ersten Terms ein Quartett von den Abstandsverhältnissen 1:2:6; die vom zweiten Term herrührende viel engere Multiplizität konnte nicht aufgelöst werden. Auch die drei ersten Linien des Quartetts fielen in eine unscharfe Komponente zusammen; neben dieser aber konnte die weiter getrennte vierte Linie des Quartetts meistens als schwache Komponente auf der violetten Seite gemessen werden. Die Messung entsprach durchaus der theoretischen Vorhersage. Die Wellenlängen der Hauptlinien dieser Serie wurden nach den Paschenschen Messungen bereits in der Tabelle 25 von S. 254 aufgeführt und mit den benachbarten Balmerlinien zusammengestellt.

Wir werfen schließlich einen Blick auf die wasserstoffunähnlichen Elemente, insbesondere auf das dem Wasserstoff nach Atomgewicht und Liniencharakter nahestehende Element Li. Der Hauptserienterm von Li ist, wie nach der Analogie mit den übrigen Alkalien zu erwarten war und wie zuerst von Zeeman gezeigt wurde, doppelt. Die Dublettgröße stimmt

merkwürdigerweise sehr nahe überein mit dem Wasserstoffdublett. Kent<sup>1)</sup> findet aus den drei ersten Gliedern der II. Nebenserie

$$(6) \quad \Delta\nu = 0,336, 0,339, 0,340 \text{ cm}^{-1},$$

bzw. aus den beiden ersten Gliedern der I. Nebenserie

$$(7) \quad \Delta\nu = 0,306, 0,326 \text{ cm}^{-1}.$$

Das Wasserstoffdublett war nach S. 342

$$\Delta\nu_{\text{H}} = 0,365 \text{ cm}^{-1}.$$

Die angenäherte Übereinstimmung zwischen Li und H in der Größe des Dubletts scheint auf einen übereinstimmenden Ursprung hinzuweisen, als ob auch bei Li das Dublett relativistischen Ursprungs wäre. Sachgemäßer aber ist es, Li an die höheren Alkalien Na, K usw. mit ihren viel größeren Dubletts anzuschließen, bei denen der Einfluß des Atomfeldes über den Einfluß der Relativität überwiegt, und die Übereinstimmung des Li-Dubletts mit dem H-Dublett mehr als Zufall anzusehen.

Die Serienformeln für die beiden Nebenserien lauten, wie wir wissen,

$$\text{II. N. S. } \nu = (2, p) - \left(m + \frac{1}{2}, s\right) \quad m = 1, 2, 3 \dots$$

$$\text{I. N. S. } \nu = (2, p) - (m, d) \quad m = 3, 4, 5 \dots$$

Der  $s$ -Term ist, wie früher betont, unter allen Umständen einfach. Der  $p$ -Term ist, wie wir soeben sahen, bei Li und den Alkalien doppelt. Der  $d$ -Term erweist sich bei Li als in hohem Maße wasserstoffähnlich. Wir haben nämlich

$$(m, d) = \frac{N}{(m - 0,0020)^2},$$

also nur eine sehr kleine Abweichung von der Balmerschen Ganzzahligkeit. Überdies ist, nach Analogie mit den höheren Alkalien zu schließen, auch der  $d$ -Term doppelt; er verursacht daher in der I. N. S. eine vom zweiten Term herrührende Feinstruktur mit schrittweiser Zusammenziehung der Komponentenabstände bei Erhöhung der Seriennummer. Dann aber ergibt sich für Li ein qualitativ ähnliches Bild, wie wir es oben in Fig. 81 und 82 für die Linien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  entworfen haben, sowie die bereits dort gezogene Folgerung: Das in den ersten Gliedern der Balmerserie gemessene Dublett  $\Delta\nu$  weicht von dem idealen Dublett  $\Delta\nu_{\text{H}}$  ab und erreicht dieses erst asymptotisch wachsend. Genau dasselbe bestätigt sich in der Zahlenfolge (7) bei der

<sup>1)</sup> Astrophys. Journ. 2, 343 (1914). Die Arbeit ist in Tübingen ausgeführt. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 2. Aufl.

I. Nebenserie von Li. Die hier gemessenen Dublettgrößen sind merklich kleiner als diejenigen der Zahlenfolge (6) und nähern sich ihr mit wachsender Gliednummer. Die Zahlen (6) sind als das ideale Li-Dublett anzusprechen. Da nämlich der  $s$ -Term einfach ist, kommt die Dublettgröße des  $p$ -Terms in der II. Nebenserie rein zum Ausdruck. In der I. Nebenserie dagegen ist sie wegen der Multiplizität des  $d$ -Terms reduziert. [Den ganz geringen scheinbaren Gang in den Zahlen (6), der unterhalb der Fehlergrenze liegt, sehen wir mit Kent als nicht real an.]

Die genaue Untersuchung des Li-Dubletts bestätigt also in überzeugender Weise unsere oben (S. 347) ausgesprochene These: Das Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenzen in der I. Nebenserie ist nur ein Grenzgesetz; die niederen Glieder der I. Nebenserie zeigen wegen der Feinstruktur des zweiten Terms Defekte gegenüber dem idealen Grenzwert der Schwingungsdifferenz; in der II. Nebenserie dagegen kommt dieser ideale Grenzwert rein zum Ausdruck.

Auch Beobachtungen bei den Serien des (neutralen) Heliums zeigen Andeutungen von derselben Inkonstanz der „konstanten“ Schwingungsdifferenzen in der I. Nebenserie.

### § 5.

#### Das $L$ -Dublett der Röntgenspektren.

Von dem minutiösen Wasserstoffdublett über die vergrößerten Feinstrukturen des ionisierten Heliums führt ein gerader Weg zu den Dubletts der Röntgenspektren (vgl. den Schluß von § 3 dieses Kapitels). Das Wasserstoffdublett wird im Felde eines einfach geladenen Kernes, die Linienstruktur des  $\text{He}_+$  in der Umgebung eines zweifach geladenen Kernes erzeugt; die Röntgenspektren kommen aus dem Atominnern und entstehen daher im Felde eines hochgeladenen Atomkernes. Der Vergrößerungsfaktor der Feinstruktur gegenüber dem Wasserstoffdublett beträgt bei  $\text{He}_+$   $2^4$  und würde bei dem schon mehrfach mit Bedauern als noch nicht beobachtet zitierten  $\text{Li}_{++}$   $3^4$  betragen; bei den Röntgenspektren eines Elementes von der Ordnungszahl  $Z$  aber steigt er, vorbehaltlich späterer genauerer Angaben, auf  $Z^4$  an, das ist bei  $Z = 92$  (Uran)

$$92^4 = 7,2 \cdot 10^7.$$

Also eine siebzigmillionenfache Vergrößerung<sup>1)</sup> gegenüber dem Dublett bei H!

Die einschlägigen Erfahrungstatsachen sind uns vom 3. Kap., § 5, her bekannt. Das  $L$ -Dublett tritt bei allen Elementen an vier Stellen der  $L$ -Serie auf, zwischen den Linien ( $\alpha'\beta$ ), ( $\gamma\delta$ ), ( $\epsilon\eta$ ) und ( $\zeta\theta$ ). Die Deutung dieser konstanten Dublettdifferenz war in Fig. 56 enthalten: Alle Linien der  $L$ -Serie haben die Endbahn gemeinsam und zielen von verschiedenen Anfangszuständen aus nach dem für die  $L$ -Serie charakteristischen Energieniveau. Dieses Energieniveau ist aber doppelt, es besteht aus dem höheren  $L$ -Niveau und dem tiefer gelegenen  $L'$ -Niveau. Die Niveaudifferenz beider bestimmt das  $L$ -Dublett.

Wir können jetzt den Grund für die Verschiedenheit des  $L$ - und  $L'$ -Niveaus aufzeigen. Der  $K$ -Ring gehört zur Quantenzahl 1 und ist daher einfach. Die  $L$ -Bahn besitzt die Quantensumme 2 und ist daher doppelt. Wir wollen zunächst so tun, als ob der  $L$ -Ring nicht mehrfach besetzt wäre, und sprechen daher nur von einem Elektron, welches die  $L$ -Bahn beschreibt. (Auf die mutmaßlichen Verhältnisse bei mehrfach besetztem  $L$ -Ring kommen wir unten zurück.) Die  $L$ -Bahn ist nun entweder ein Kreis (2,0) (azimutale Quantenzahl 2, radiale Quantenzahl 0) oder eine Ellipse (1,1) (azimutale und radiale Quantenzahl 1). Die Energie der Ellipsenbahn ist, vom Vorzeichen abgesehen, größer, mit Rücksicht auf das Vorzeichen kleiner als die Energie der Kreisbahn, um einen Betrag, der von der relativistischen Massenerhöhung herrührt. Der Ellipsenbahn kommt daher das tiefere Energieniveau  $L'$ , der Kreisbahn das höhere  $L$  zu. Sehen wir die Kreisbahn als die häufigere (wahrscheinlichere) an, so haben wir zu erwarten, daß die in dem höheren  $L$ -Niveau endigenden, also langwelligeren Linien die stärkeren sind, was mit der Erfahrung stimmt.

<sup>1)</sup> Diese Aussage bezieht sich auf die Schwingungsdifferenz  $\Delta\nu$ . Die Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda$  dagegen ist im wesentlichen von  $Z$  unabhängig (vgl. S. 193). Da am Spektrometer die Wellenlänge  $\lambda$  im Verhältnis zur Kristallgitterkonstanten  $d$  gemessen wird [vgl. Gl. (3) von S. 136], so wird die Genauigkeit der Feinstrukturmessungen praktisch für alle Ordnungszahlen  $Z$  die gleiche. Daß tatsächlich die Feinstrukturen im Röntgengebiete so viel leichter und sicherer zu messen sind als diejenigen im sichtbaren Gebiete, hat seinen Grund nicht in dem größeren Werte von  $\Delta\nu$ , sondern in dem so viel kleineren Werte von  $d$ , dem so vielmals feineren Gitter, welches hier dank der Kleinheit der Wellenlängen benutzt werden kann.

Von der Energie  $W$  der  $L$ -Bahn gehen wir zu dem Term  $-W/h$  über: Der „ $L$ -Term“ ist allen Linien der  $L$ -Serie gemeinsam und tritt, dem Energieniveau  $L$  und  $L'$  entsprechend, in doppelter Gestalt auf, als „ $L$ - und  $L'$ -Term“. Er ist der positive, erste Term der  $L$ -Serie. Unsere Angaben über die Konstanz der  $L$ -Dubletts und über das Intensitätsverhältnis ihrer Komponenten sind daher spezielle Anwendungen der allgemeinen Aussagen in § 3, a).

Die quantitative Darstellung des  $L$ - und  $L'$ -Terms gibt Gl. (6a) von S. 336 mit aller erforderlichen Genauigkeit. Wir haben dort für den  $L$ -Term  $n = 2$ ,  $n' = 0$ , für den  $L'$ -Term  $n = n' = 1$  zu setzen und erhalten:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} (2, 0) = N \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[ \frac{1}{2^2} + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{1}{8} \frac{\alpha^4}{2^6} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right. \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{5}{64} \frac{\alpha^6}{2^8} \left(\frac{E}{e}\right)^6 + \dots \right], \\ (1, 1) = N \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[ \frac{1}{2^2} + \frac{5}{4} \frac{\alpha^2}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{21}{8} \frac{\alpha^4}{2^6} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right. \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{429}{64} \frac{\alpha^6}{2^8} \left(\frac{E}{e}\right)^6 + \dots \right]. \end{array} \right.$$

Die Differenz beider Terme gibt die Schwingungsdifferenz des  $L$ -Dubletts, nämlich

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta \nu_L = (1, 1) - (2, 0) \\ = N \left(\frac{E}{e}\right)^2 \frac{\alpha^2}{2^4} \left[ 1 + \frac{5}{2} \frac{\alpha^2}{2^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{53}{8} \frac{\alpha^4}{2^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 + \dots \right]. \end{array} \right.$$

Unsere Darstellung des  $L$ -Dubletts ist völlig bestimmt und rational ausgedrückt durch die Feinstrukturkonstante  $\alpha^2 = 5,3 \cdot 10^{-6}$ , durch die Rydbergfrequenz  $N = N_\infty$  (bei den schwereren Atomen kann man von der Mitbewegung des Kerns ersichtlich absehen) und durch die Kernladungszahl  $E/e$ . Über die letztere müssen wir uns zunächst schlüssig werden.

Am nächsten würde es vielleicht liegen,  $E/e$  gleich der „wahren Kernladungszahl“, das heißt gleich der Ordnungszahl  $Z$  des Atoms zu setzen. Wir wissen aber, daß sich im Innern der  $L$ -Bahn der  $K$ -Ring befindet, welcher nach den Rechnungen vom Schluß des § 4 im 4. Kapitel normalerweise mit drei Elektronen besetzt sein dürfte. Diese schirmen die Kernladung um ebensoviel Einheiten ab. Von den außerhalb der  $L$ -Bahn befindlichen Elektronen können wir dagegen absehen; bei symmetrischer

Verteilung stören sie, wie eine genauere Rechnung zeigt, die  $L$ -Bahn nicht merklich. An die Stelle der „wahren Kernladungszahl“ tritt in jedem Falle eine „effektive Kernladungszahl“, die kleiner als  $Z$  ist. Wir setzen daher

$$(3) \quad \frac{E}{e} = Z - z$$

und würden  $z = 3$  vermuten, wenn die  $L$ -Bahn von einem einzelnen Elektron beschrieben wird; für den wirklichen Fall einer mehrfachen Besetzung des  $L$ -Ringes kann eine weitere abschirmende Wirkung hinzukommen von der Art, wie sie S. 82 durch das Symbol  $s_n$  bezeichnet wurde. Indem wir eine solche Wirkung als möglich mitrechnen wollen, lassen wir die Zahl  $z$ , den „Kernladungsdefekt“, unbestimmt. Für eine erste Orientierung streichen wir überdies in (2) die höheren relativistischen Glieder und schreiben daher

$$(4) \quad \Delta v_L = \frac{N\alpha^2}{2^4} (Z - z)^4.$$

Dies ist die theoretische Formel in erster roher Näherung. Wir vergleichen sie mit der empirischen Formel, die wir am Schlusse von § 5 des 3. Kapitels in Gl. (8) als Folge der Tabelle 15 entwickelt haben:

$$(5) \quad \frac{\Delta v}{N} = \frac{5,3 \cdot 10^{-5}}{2^4} (Z - 3,6)^4.$$

Beide Formeln stimmen nicht nur in ihrer allgemeinen Bauart, sondern auch im Zahlenwert überein. Wir erkennen darin eine erste Bestätigung unserer relativistisch-quantentheoretischen Auffassung des  $L$ -Dubletts durch das Beobachtungsmaterial und entnehmen ferner als empirischen Wert unseres Kernladungsdefektes  $z = 3,6$ .

Eine noch interessantere Form nimmt Gl. (4) an, wenn wir daselbst den Wert des Wasserstoffdubletts aus Gl. (1) von S. 342 einführen:

$$\Delta v_H = \frac{N\alpha^2}{2^4}.$$

Gl. (4) geht dann über in

$$(6) \quad \Delta v_L = \Delta v_H (Z - z)^4.$$

Wir erläutern diesen Sachverhalt durch Tab. 28 und Fig. 86. Tab. 28 gibt in der ersten Spalte in Schritten von durchschnittlich drei Einheiten eine Auswahl von  $\Delta v_L/N$ -Werten im Anschluß an

Tabelle 28.  
L-Dubletts.

Z	$\Delta\nu/N$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu_H$
Nb 41	6,9	$7,57 \cdot 10^5$	0,39
Ru 44	9,0	$9,88 \cdot 10^5$	0,37
Ag 47	12,8	$1,41 \cdot 10^6$	0,39
Sn 50	16,7	$1,83 \cdot 10^6$	0,39
J 53	21,6	$2,37 \cdot 10^6$	0,40
Ba 56	27,4	$3,01 \cdot 10^6$	0,39
Pr 59	35,2	$3,86 \cdot 10^6$	0,41
Sm 62	44,0	$4,83 \cdot 10^6$	0,41
Tb 65	53,7	$5,89 \cdot 10^6$	0,41
Er 68	65,7	$7,21 \cdot 10^6$	0,42
Cp 71	80,2	$8,70 \cdot 10^6$	0,42
W 74	97,8	$1,073 \cdot 10^7$	0,44
Ir 77	118,8	$1,304 \cdot 10^7$	0,45
Hg 80	141	$1,547 \cdot 10^7$	0,45
Bi 83	167	$1,823 \cdot 10^7$	0,46
Th 90	249	$2,733 \cdot 10^7$	0,49
U 92	275	$3,018 \cdot 10^7$	0,49

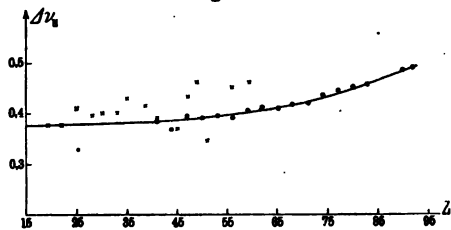
K-Dubletts.

K 19	0,2	$2,19 \cdot 10^4$	0,38
Ti 22	0,4	$4,39 \cdot 10^4$	0,38
Mn 25	0,8	$8,78 \cdot 10^4$	0,41
Ni 28	1,3	$1,43 \cdot 10^5$	0,40
Zn 30	1,8	$1,98 \cdot 10^5$	0,40
As 33	2,7	$2,96 \cdot 10^5$	0,40
Br 35	4,3	$4,72 \cdot 10^5$	0,48
Sr 38	6	$6,58 \cdot 10^5$	0,47
Nb 41	7	$7,68 \cdot 10^5$	0,39
Rh 45	10	$1,097 \cdot 10^6$	0,37
Ag 47	14	$1,537 \cdot 10^6$	0,43
In 49	18	$1,976 \cdot 10^6$	0,46
Sb 51	16	$1,756 \cdot 10^6$	0,35
Ba 56	29	$3,183 \cdot 10^6$	0,45
Pr 59	39	$4,381 \cdot 10^6$	0,46



Tab. 17. In der zweiten Spalte stehen die Werte von  $\Delta\nu_L$  selbst, in der dritten diejenigen von  $\Delta\nu_H$ , wie sie sich nach Gl. (6), also durch Division mit  $(Z - \epsilon)^4$  berechnen. Während sich die ersteren um zwei Zehnerpotenzen ändern, sind die letzteren merklich konstant. Der geringe Gang, der in der letzten Spalte übrig bleibt, erklärt sich zwanglos und wird direkt gefordert durch die höheren Relativitätsglieder, die in Gl. (2) vorgesehen waren und in Gl. (6) gestrichen wurden. Der Gang tritt noch deutlicher in Fig. 86 hervor. Hier sind die im Sinne der Gl. (6) berechneten  $\Delta\nu_H$  als Ordinaten zur Abszisse  $Z$  aufgetragen, und zwar sind sie, soweit sie aus den Beobachtungen von  $\Delta\nu_L$  folgen, durch kleine Kreise markiert. Man sieht, wie sich die durch diese Punkte hindurchgelegte Kurve für kleine  $Z$  einer konstanten Grenze nähert, die vortrefflich übereinstimmt mit unserem idealen Wasserstoffdublett

Fig. 86.



$$\Delta\nu_H = 0,365 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Tatsache der Feinstruktur läßt sich also durch das ganze System der Elemente hindurch verfolgen, vom Wasserstoff bis zum Uran. Das  $L$ -Dublett erscheint als riesenhafte Vergrößerung des Wasserstoffdubletts.

Außer den  $\Delta\nu_L$ -Werten enthält die Tabelle 28 eine Reihe von Werten  $\Delta\nu_K$ , das heißt des Dublettabstandes zwischen den Linien  $\alpha$  und  $\alpha'$  der  $K$ -Serie; diese Werte sind aus Tabelle 13 hierher übernommen; in der letzten Spalte der Tabelle 28 sind die hieraus nach derselben Formel (6) berechneten Werte von  $\Delta\nu_H$  angegeben. Wie früher ausführlich erläutert (vgl. S. 189) und durch Fig. 56 dargestellt wurde, zeigt sich auch im  $K$ -Dublett dieselbe Niveaudifferenz zwischen der Energie der Kreisbahn und der Ellipsenbahn, welche Bahnen aber hier die Rolle der Anfangsbahn spielen. Allerdings ist der relative Härteunterschied der Komponenten des  $K$ -Dubletts viel kleiner als derjenige des  $L$ -Dubletts (bei gleicher absoluter Größe desselben), weshalb die Messung des  $K$ -Dubletts, wie bereits S. 190 betont, viel ungenauer ausfällt. Deshalb streuen die aus dem  $K$ -Dublett berechneten

$\Delta\nu_H$ -Werte mehr als die aus dem  $L$ -Dublett entnommenen. Dasselbe zeigt noch augenfälliger Fig. 86, wo die der  $K$ -Serie entstammenden  $\Delta\nu_H$ -Punkte durch Kreuze markiert sind. Soweit es sich um die (nach S. 190 vielleicht nur angenäherte) Gleichheit der  $K$ - und  $L$ -Dubletts handelt, ist die jetzige Figur nur eine Umzeichnung der früheren Fig. 57. Das Wesentliche aber ist gegenwärtig die Beziehung der  $K$ - und  $L$ -Dubletts zum Wasserstoffdublett. Diese bedeutet eins der schönsten Resultate unserer Theorie und zugleich eine der kühnsten Extrapolationen, die auf physikalischem Gebiete überhaupt möglich sind:

Wir wollen aber die quantitative Darstellung des  $L$ -Dubletts bis zu ihren letzten Konsequenzen verfolgen, also nicht bei der ersten Näherung stehen bleiben, sondern auch die höheren Relativitätskorrekturen berücksichtigen. Dabei werden wir zugleich ein Urteil über die Genauigkeit unseres Wertes  $z = 3,6$  für den Kernladungsdefekt gewinnen und uns überzeugen, daß das  $L$ -Dublett für die ganze Reihe der Elemente innerhalb der Beobachtungsfehler genau durch unsere relativistische Formel dargestellt wird.

Wir können so vorgehen, daß wir aus der Formel (2) den Wert von  $E/e = Z - z$  für jedes Element einzeln berechnen. Wir gehen also aus von

$$(7) \quad \frac{\Delta\nu}{N} = \frac{\alpha^2}{2^4} (Z - z)^4 \left( 1 + \frac{5}{2} \frac{\alpha^2}{2^2} (Z - z)^2 + \frac{53}{8} \frac{\alpha^4}{2^4} (Z - z)^4 + \dots \right)$$

und ziehen hieraus nach Multiplikation mit  $2^4/\alpha^2$  die Quadratwurzel durch binomische Entwicklung. So erhalten wir

$$(8) \quad \frac{2^2}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}} = (Z - z)^2 \left( 1 + \frac{5}{4} \frac{\alpha^2}{2^2} (Z - z)^2 + \frac{81}{32} \frac{\alpha^4}{2^4} (Z - z)^4 + \dots \right).$$

Aus (7) und (8) eliminieren wir das Glied mit  $(Z - z)^4$ , indem wir bilden

$$(9) \quad \frac{2^2}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}} - \frac{5\Delta\nu}{N} = (Z - z)^2 \left( 1 - \frac{19}{32} \frac{\alpha^4}{2^4} (Z - z)^4 + \dots \right).$$

Hier können wir in dem Korrektionsgliede rechts ohne Bedenken die erste Näherung aus Gl. (4) benutzen. Wir erhalten dann

$$(10) \quad (Z - z)^2 = \left( \frac{2^2}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}} - 5 \frac{\Delta\nu}{N} \right) \left( 1 + \frac{19}{32} \alpha^2 \frac{\Delta\nu}{N} \right).$$

Die so gewonnene Formel bedeutet die in konsequenter Näherung gebildete Umkehrung der Gl. (2).

Ihre numerische Behandlung enthält Tabelle 29. Die erste Spalte wiederholt die Werte von  $\Delta\nu/N$  aus Tabelle 17. Die zweite gibt die Werte von  $\frac{2^2}{\alpha} \sqrt{\Delta\nu/N}$ , wobei für  $\alpha^2$  der Wert  $5,32 \cdot 10^{-6}$  gesetzt ist. In der dritten stehen die Werte von  $(Z-z)^2$  nach Gl. (10) berechnet, in der vierten und fünften die Werte  $Z-z$  und  $z$ . Das Mittel aller Werte von  $z$  beträgt

$$z = 3,63.$$

Wie man sieht, schwanken die Einzelwerte von  $z$  ohne systematischen Gang um den Mittelwert herum. Man kann nicht umhin, daraus zu schließen, daß der Aufbau des Atoms innerhalb der ganzen Reihe von  $Z = 41$  bis  $Z = 92$  in seinen innersten Teilen einheitlich und nach dem gleichen Plane angelegt ist. In der Tat bestimmt sich der Kernladungsdefekt  $z$  aus der Zahl der dem Kern benachbarten, innerhalb des *L*-Ringes gelegenen und aus der Schirmwirkung etwaiger weiterer auf dem *L*-Ringe befindlicher Elektronen. Indem wir also den Kernladungsdefekt als unveränderlich nachweisen, bestätigen wir, daß die Elektronenanordnung in der Umgebung des Kernes unveränderlich und einheitlich durch das ganze System der Elemente verläuft. Das war nicht ohne weiteres vorherzusehen, da ja mit der Bildung äußerer Elektronenringe im Fortschreiten des periodischen Systems auch Änderungen im Innern des Atoms sehr wohl verbunden sein könnten. Unser Ergebnis scheint diese Möglichkeit auszuschließen.

Wichtiger als die Konstanz von  $z$  ist für uns aber die Genauigkeit, mit der sich die Quantenzahl 2 durch unsere Rechnung bestätigt und mit der das relativistische Gesetz in der fortschreitenden Vergrößerung des Dublett Abstandes hervortritt. Der letztere Umstand beleuchtet auch einen Punkt, der bei den Betrachtungen des 3. Kapitels im Dunkeln blieb, nämlich die zunehmende Krümmung der Schaulinien für  $\sqrt{\nu/N}$  in den Fig. 53 und 54 der *K*- und *L*-Serie. Würden die Röntgenspektren in Strenge durch eine Formel vom Balmer-Moseleyschen Typus gegeben, so würde  $\sqrt{\nu/N}$  als Funktion der Ordnungszahl durch eine gerade Linie dargestellt werden. Das Hinzutreten der Relativitätskorrekturen erster und höherer Ordnung [vgl. die Gl. (1) am Anfang dieses Paragraphen] bewirkt aber, daß sich die Gerade mit zunehmendem  $Z$  in zunehmendem Maße nach oben krümmt, wie es in der Tat in den Fig. 53 und 54 zu sehen war. Dies war

Tabelle 29.

$Z$	$\Delta\nu/N$	$\frac{2^3}{\alpha} \sqrt{\Delta\nu/N}$	$(Z-z)^2$	$Z-z$	$z$
Nb 41 . . . . .	6,9	1442	1407	37,51	3,49
Mo 42 . . . . .	7,7	1523	1484	38,52	3,48
Ru 44 . . . . .	9,0	1646	1602	40,03	3,97
Pd 46 . . . . .	11,6	1868	1811	42,56	3,44
Ag 47 . . . . .	12,8	1962	1899	43,58	3,42
Cd 48 . . . . .	14,1	2060	1990	44,61	3,39
In 49 . . . . .	15,2	2139	2054	45,32	3,68
Sn 50 . . . . .	16,7	2242	2159	46,47	3,53
Sb 51 . . . . .	18,2	2340	2250	47,43	3,56
Te 52 . . . . .	19,9	2447	2349	48,47	3,53
J 53 . . . . .	21,6	2549	2443	49,43	3,57
Cs 55 . . . . .	25,2	2754	2630	51,30	3,70
Ba 56 . . . . .	27,4	2871	2736	52,31	3,69
La 57 . . . . .	29,6	2984	2839	53,28	3,72
Ce 58 . . . . .	32,1	3108	2950	54,31	3,69
Pr 59 . . . . .	35,2	3254	3081	55,51	3,49
Nd 60 . . . . .	38,0	3388	3197	56,54	3,46
Sm 62 . . . . .	44,0	3638	3423	58,51	3,49
Eu 63 . . . . .	46,2	3727	3501	59,17	3,83
Gd 64 . . . . .	49,3	3850	3609	60,08	3,92
Tb 65 . . . . .	53,7	4018	3755	61,28	3,72
Ds 66 . . . . .	57,9	4172	3889	62,36	3,64
Ho 67 . . . . .	62,4	4332	4028	63,47	3,53
Er 68 . . . . .	65,7	4447	4127	64,24	3,76
Ad 70 . . . . .	74,3	4728	4366	66,08	3,92
Cp 71 . . . . .	80,2	4911	4521	67,24	3,76
Ta 73 . . . . .	91,7	5252	4807	69,33	3,67
W 74 . . . . .	97,8	5423	4949	70,35	3,65
Os 76 . . . . .	111,5	5749	5209	72,17	3,83
Ir 77 . . . . .	118,8	5979	5405	73,52	3,48
Pt 78 . . . . .	125,2	6189	5535	74,40	3,60
Au 79 . . . . .	134	6354	5708	75,55	3,45
Hg 80 . . . . .	141	6517	5838	76,41	3,59
Tl 81 . . . . .	150	6720	5998	77,45	3,52
Pb 82 . . . . .	158	6898	6139	78,35	3,65
Bi 83 . . . . .	167	7092	6290	79,31	3,69
Th 90 . . . . .	249	8642	7455	86,34	3,66
U 92 . . . . .	275	9104	7796	88,30	3,70

auch der Grund, weshalb wir uns bei der näheren modellgemäßen Theorie der  $K_{\alpha}$ -Linie im vorigen Kapitel, S. 261, auf die Elemente mit niedrigstem Atomgewicht beschränkten; es wäre jetzt nicht schwer, die damaligen Rechnungen unter Berücksichtigung der Relativitätskorrekturen auf die höheren Atomgewichte auszudehnen.

Der Versuch, die Theorie des  $L$ -Dubletts in derselben Weise modellmäßig auszubauen, wie früher die Theorie der  $K_{\alpha}$ -Linie, stößt zunächst auf Schwierigkeiten. Es handelt sich dabei letzten Endes um die Erklärung unseres nur empirisch eingeführten Kernladungsdefektes  $s = 3,6$ . Den ersten Schritt in dieser Richtung bildet möglicherweise die Betrachtung einer Elektronenanordnung<sup>1)</sup>, die Verfasser „Ellipsenverein“ genannt hat. Wir haben bisher ausdrücklich so gerechnet, als ob Kreis- und Ellipsenbahn des  $L$ -Ringes je von einem einzelnen Elektron beschrieben würden. Unsere Formeln (1) waren ja von der Rechnung beim Wasserstoff her übertragen; die Mitwirkung etwa vorhandener weiterer Elektronen wurde nur durch Einführung des verfügbaren Kernladungsdefektes  $s$  berücksichtigt. Nun hat es keine Schwierigkeit, eine Kreisbahn mehrfach besetzt zu denken. Wenn  $q$  Elektronen äquidistant auf einem Kreise verteilt sind, üben sie auf jedes von ihnen eine radiale Abstoßung aus, welche einer Abschirmung des Kernes um  $s_q$  Ladungseinheiten gleichkommt; sind außerdem  $p$  Elektronen innerhalb des Kreises in der Nähe des Kernes vorhanden, so beträgt die ganze Kernladungsabschirmung für die einzelne Kreisbahn  $s = p + s_q$  (vgl. 2. Kapitel, S. 73).

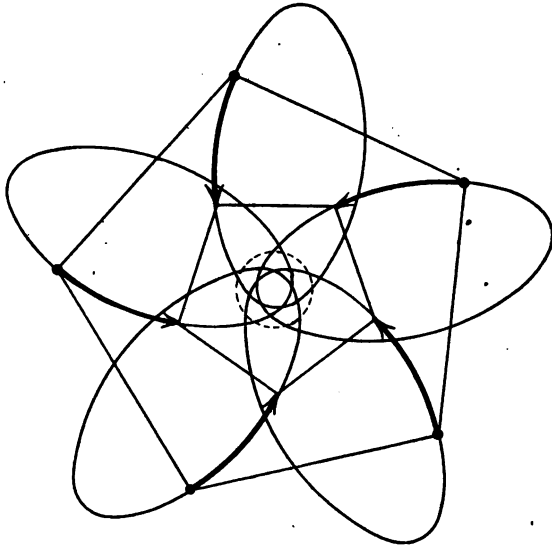
Anders bei einer Ellipsenbahn. Es ist offenbar nicht möglich, mehrere Elektronen auf einer Ellipsenbahn anzuordnen, ohne dadurch die Coulombsche Natur des Kraftfeldes zu stören. Die Wasserstoffähnlichkeit des  $L$ -Dubletts schien dem Verfasser daher ursprünglich direkt zu fordern, daß die elliptische (und daher auch die kreisförmige)  $L$ -Bahn nur von einem Elektron beschrieben sein könne. Dieser Standpunkt war unbefriedigend, nicht nur deshalb, weil dann der Kernladungsdefekt ganzzahlig ausfallen müßte (mit  $q = 1$  wird  $s_q = 0$  und daher  $s = p$ ), sondern auch deshalb, weil alle unsere Vorstellungen über Atombau und periodisches System eine mehrfache Besetzung der einzelnen Ringe fordern.

---

<sup>1)</sup> Dieselbe wurde Verfasser als eine mögliche Bewegungsform mehrerer Elektronen von Herrn F. Pauer mündlich mitgeteilt. Sie ist aber schon früher von J. W. Nicholson, Phil. Mag. 27, 557 (1914) beschrieben.

Es zeigt sich aber, daß der Schluß auf ein einziges Elektron in der  $L$ -Bahn keineswegs zwingend ist. Man muß nur die mehreren Elektronen nicht auf einer Ellipse anordnen, sondern auf so viel ( $q$ ) Ellipsen, als es Elektronen gibt. Diese  $q$  Ellipsen sind gegeneinander je um den Winkel  $2\pi/q$  gedreht und symmetrisch um den Kern herumgestellt. In Fig. 87 zeichnen wir einen solchen „Ellipsenverein“ für  $q = 5$ . Die Ellipsen des Vereins werden von den  $q$  Elektronen in gleicher Weise durchlaufen, derart, daß alle  $q$  Elektronen zu gleicher Zeit durch das Perihel und Aphel

Fig. 87.



hindurchgehen. Verbindet man die Elektronen durch einen Linienzug, so bildet dieser dauernd ein reguläres Polygon (ein  $q$ -Eck), welches sich verengt und erweitert. Es ist klar, daß in diesem pulsierenden Polygon die Abstoßungen aller übrigen Elektronen auf eines derselben nach Symmetrie eine Resultierende geben, die durch den Kern geht und wie beim Kreise durch den Kernladungsdefekt  $s_q$  dargestellt wird. Die mehrfach besetzte Kreisbahn hat vor dem Ellipsenverein nur die Besonderheit voraus, daß sich hier die  $q$  Kreisbahnen für das Auge überdecken. Die mehrfach besetzte Einzelellipse wäre eine falsche Verallgemeinerung der mehrfach besetzten Kreisbahn; ihre richtige Verallgemeinerung ist der Ellipsenverein.

Durch die Vorstellung des Ellipsenvereins ist gezeigt, daß die tatsächliche Wasserstoffähnlichkeit des  $L$ -Dubletts mit der mehrfachen Besetzung des  $L$ -Ringes verträglich ist, sofern wir uns den  $L$ -Ring in dem einen Teil der Atome als mehrfach besetzten Kreisring, in dem anderen (und zwar nach S. 188 weniger zahlreichen) Teil als Ellipsenverein ausgebildet denken. Daß der Ellipsenverein in Wirklichkeit vorkommt, ist damit noch nicht gesagt. Man braucht sich zwar, wie uns scheint, an der kunstreichen Aneinanderpassung der  $q$  Ellipsenbahnen nicht als an etwas Widernatürlichem zu stoßen, kann vielmehr hierin ein Anzeichen sehen für die hohe Bewegungsharmonie, die im Innern des Atoms herrscht. Sicherheit für die wirkliche Existenz des Ellipsenvereins hätte man aber erst, wenn man von hieraus den empirischen Kernladungsdefekt  $z = 3,6$  erklären könnte, was bisher nicht möglich ist. Wenn man, wie es für die  $K_\alpha$ -Linie nötig schien, im  $K$ -Ring  $p = 3$ , im  $L$ -Ring  $q = 9$  Elektronen anordnet, so würde sich für das  $L$ -Dublett ein wesentlich größerer Kernladungsdefekt als 3,6 ergeben. Auch folgende Schwierigkeit, auf die J. M. Burgers<sup>1)</sup> in seiner Leidener Dissertation hinweist, ist fatal: Die Bahnen des Ellipsenvereins würden, wenn sie mit dem  $K$ -Ring komplanar gedacht werden, über diesen hinübergreifen, könnten sich also nicht ungestört ausbilden; vgl. Fig. 87, wo der  $K$ -Ring in richtiger Größe zu dem Ellipsenverein punktiert eingetragen ist. Es ist sehr möglich, daß man nicht bei der komplanaren Lage der Ringe stehen bleiben darf, sondern zu räumlichen Konfigurationen der Elektronen übergehen muß. Ein hoffnungsvoller Anfang hierzu ist bereits von den Herren Born und Landé in anderem Zusammenhang gemacht (vgl. S. 108, Anm.); die Anwendung dieses Gedankens auf die Röntgenspektren ist bisher aber nicht versucht worden.

Wie schon S. 262 hervorgehoben, muß die gegenseitige Beeinflussung der Bahnen in den verschiedenen Ringen (Wechselwirkungskorrektion) berücksichtigt werden. Ferner muß die in einer Röntgenlinie ausgestrahlte Energie als Energiedifferenz zwischen der gesamten Anfangs- und Endkonfiguration des Atoms, also nicht nur aus den Änderungen der dabei zunächst beteiligten zwei Ringe berechnet werden.

Auf letzteren Punkt weist der Umstand hin, daß die  $K_\beta$ -Linie (ebenso wie die  $K_\alpha$ -Linie, aber nach einem anderen Gesetz der

<sup>1)</sup> Het Atoommodel van Rutherford-Bohr, p. 161. Haarlem 1918.

Aufspaltung) ein Dublett zu sein scheint<sup>1)</sup>. Die  $K_\beta$ -Linie entsteht beim Übergang eines Elektrons aus dem  $M$ -Ring in den  $K$ -Ring. Der dazwischen liegende  $L$ -Ring behält seine Elektronenzahl bei, ändert aber seine Größe: er expandiert, weil er von dem um ein Elektron verstärkten  $K$ -Ring der Endkonfiguration stärker abgestoßen wird, wie von dem  $K$ -Ring der Anfangskonfiguration. Der  $L$ -Ring trägt daher neben dem  $K$ - und  $M$ -Ringe ebenfalls zur Energiebilanz von  $K_\beta$  bei, und zwar in verschiedener Weise, je nachdem er kreisförmig oder ellipsenartig ausgebildet ist. Die eine Art Atome mit kreisförmigem  $L$ -Ring gibt eine Linie  $K_\beta$ , die andere Art Atome mit ellipsenartigem  $L$ -Ring eine benachbarte Linie  $K_\beta$ .  $K_\beta$  ist also ein Dublett, dank der Mitwirkung des an der Energiebilanz nur mittelbar beteiligten  $L$ -Ringes.

Es gibt noch andere Feinstrukturen, die uns mancherlei Verborgenes über den Aufbau der Atome zu sagen hätten. Zum Beispiel das Dublett der Linien  $L_\alpha L_\alpha$ . Dieses entsteht (vgl. S. 177) aus dem dreiquantigen  $M$ -Ring und findet sich in der  $M$ -Serie wieder als Dublett  $M_\alpha, M_\beta$ . Wir würden daher hier eigentlich ein Triplett von dem Abstandsverhältnis 1:3 erwarten, wenn wir die Verhältnisse vom Wasserstoff auf den  $M$ -Ring übertragen dürften. Es zeigt sich aber, daß die äußeren Ringe immer komplizierter und wasserstoffunähnlicher werden.

Während also das  $M$ -Dublett unsere vom Wasserstoff hergenommenen Erwartungen enttäuscht, sahen wir diese beim  $L$ -Dublett im wesentlichen erfüllt. Wir konnten zwar auch bei diesem den Kernladungsdefekt  $z = 3,6$  noch nicht quantitativ erklären, auch nicht unter dem Bilde unseres Ellipsenvereins. Trotzdem spricht das allgemeine Verhalten des  $L$ -Dubletts unbedingt für die Richtigkeit unserer relativistischen und quantentheoretischen Auffassung desselben. Seine Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  und seine Zugehörigkeit zur Quantenzahl 2 läßt keinen Zweifel, daß wir in dem  $L$ -Dublett eine makroskopische Abbildung des mikroskopischen Wasserstoffdubletts zu sehen haben.

<sup>1)</sup> Vgl. eine vorläufige Mitteilung des Verfassers. Münchener Akademie 1918, S. 372. Nach Messungen von Hjalmar besitzt  $K_\beta$  zwei schwache Begleiter, einen auf der weichen Seite, der den im Text beschriebenen Ursprung haben dürfte, und einen auf der harten Seite (vgl. Zeitschr. f. Phys. 1, 439, 1920).



## § 6.

**Spektroskopische universelle Einheiten, spektroskopische Bestätigung der Relativitätstheorie.**

In unserer Theorie der Feinstruktur fließen drei Hauptströme der modernen theoretisch-physikalischen Forschung zusammen: die Elektronentheorie, die Quantentheorie und die Relativitätstheorie. Dies zeigt sich in besonders sinnfälliger Weise in dem Aufbau unserer Feinstrukturkonstanten:

$$(1) \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

Hier ist  $e$  der Repräsentant der Elektronentheorie,  $h$  der berufene Vertreter der Quantentheorie,  $c$  kommt aus der Relativitätstheorie her und charakterisiert diese geradezu gegenüber der klassischen Theorie. Wollen wir auch den Zahlenfaktor  $2\pi$  in unserer Formel symbolisch ausdeuten, so mögen wir durch ihn an eine vierte Quelle erinnert werden, durch die wir unsere Entwicklungen dauernd gespeist haben: die ausgiebige, zur Entwirrung der Feinstrukturen unentbehrliche Anwendung der mathematischen Analyse.

Spektroskopisch entnehmen wir den Wert von  $\alpha$  aus der Messung des Wasserstoffdubletts (natürlich der indirekten Messung mittels der  $\text{He}_+$ -Linien, da die direkte Messung zu ungenau ist, vgl. S. 342). Der Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und  $\Delta\nu_{\text{H}}$  ist nach Gl. (1), § 4

$$(2) \quad \Delta\nu_{\text{H}} = N\alpha^2/2^4$$

und liefert mit dem Paschenschen Werte  $\Delta\nu_{\text{H}} = 0,3645 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Gl. (2) in § 4,

$$(3) \quad \alpha^2 = 5,315 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha = 7,290 \cdot 10^{-3}.$$

Wir sind jetzt in der Lage, den Gedanken der spektroskopischen Einheiten, der schon S. 247 aufgenommen und S. 255 um einen Schritt weitergeführt war, zum Abschluß zu bringen. Die drei Gleichungen

$$(4) \quad N_{\text{H}} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 \left(1 + \frac{m_0}{m_{\text{H}}}\right)},$$

$$(5) \quad N_{\text{He}} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 \left(1 + \frac{m_0}{m_{\text{He}}}\right)},$$

$$(6) \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

geben drei Bestimmungsgleichungen für die drei Unbekannten  $e$ ,  $m_0$  und  $h$ , das heißt für die drei wichtigsten universellen Naturkonstanten. Man beachte dabei, daß die in den vorstehenden Gleichungen außerdem vorkommenden Massen  $m_H$  und  $m_{H_0}$  mittels der sehr genau bekannten elektrochemischen Äquivalentladung und der Atomgewichtsverhältnisse von He und H auf die Elektronenladung zurückgeführt werden können, nach Gl. (1) von S. 5 und Anmerkung 1 von S. 252. Unsere Bestimmung der drei Unbekannten  $e$ ,  $m_0$  und  $h$  verlangt lediglich spektroskopische Messungen, gründet sich also auf das Beobachtungsgebiet unbedingt größter Zuverlässigkeit. Dagegen setzt die ursprüngliche Bestimmung von  $h$  aus der Wärmestrahlung die Messung hoher Temperaturen, diejenige von  $e/m_0$  die Messung hoher Spannungen voraus, welche beide nicht so fehlerfrei sind wie die spektroskopischen Messungen. Auch die Bestimmung von  $h$  aus der kurzwelligen Grenze der Röntgenspektren verlangt die Messung hoher Spannungen.

Die Auflösung der Gl. (4), (5) und (6) kann man so gruppieren, daß man aus (4) und (5) die Größe  $e/m_0$  entnimmt, was bereits S. 255 geschehen war, und auf

$$(7) \quad \frac{e}{m_0} = 1,7686 \cdot 10^7 c$$

führte. Mit ihrer Hilfe schlossen wir ebendort von  $N_H$  und  $N_{H_0}$  auf

$$(8) \quad N_\infty = 109737,11 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Bedeutung von  $N_\infty$  ist

$$(9) \quad N_\infty = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3 c} = \frac{2\pi^2 (e^2/h)^2}{e(e/m_0)c}.$$

Der Faktor  $c$  im Nenner trägt dem Umstande Rechnung, daß der Wert (8) von  $N_\infty$  in  $\text{cm}^{-1}$  (nicht in  $\text{sec}^{-1}$ ) gemessen ist. Unsere Schreibweise im letzten Gliede der Gl. (9) faßt die auch in (6) vorkommende Verbindung  $e^2/h$  zusammen. Wir können dieselbe aus (6) und (9) eliminieren und erhalten

$$(10) \quad N_\infty = \frac{\alpha^3 c^2}{4\pi e(e/m_0)}, \quad e = \frac{\alpha^3 c^2}{4\pi N_\infty (e/m_0)}.$$

Einsetzung der Zahlenwerte aus (3), (7) und (8) liefert

$$(11) \quad e = \frac{5,315 \cdot 7,290 \cdot 3 \cdot 10^2}{4\pi \cdot 1,0974 \cdot 1,7686 \cdot 10^{12}} = 4,766 \cdot 10^{-10}.$$

Man braucht jetzt nur nochmals auf Gl. (6) zurückzugreifen, um auch den Wert von  $h$  zu erhalten, nämlich

$$(12) \quad h = \frac{2\pi e^2}{\alpha c} = 6,526 \cdot 10^{-27}.$$

Wir müssen aber noch die Genauigkeitsgrenze dieser Bestimmungen hinzufügen. Diese wird lediglich durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung von  $\Delta\nu_H$  und der daraus folgenden Ungenauigkeit von  $\alpha$  gegeben, da die Größe von  $N_\infty$  in Gl. (8) für unsere Zwecke offenbar als absolut genau und auch die Größe von  $e/m_0$  in Gl. (7) als hinlänglich genau bekannt gelten kann. Die prozentische Genauigkeit des Paschenschen Wertes von  $\Delta\nu_H$  beträgt nach Gl. (2) in § 3

$$\pm \frac{45}{3645} = \pm \frac{1}{81},$$

ebenso groß ist die prozentische Genauigkeit von  $\alpha^2$ ; daher die von  $\alpha^3$  und von  $e$  [s. Gl. (10)]:

$$\pm \frac{3}{2} \frac{1}{81} = \pm \frac{1}{54}.$$

Als Genauigkeitsgrenze für  $e$  ergibt sich also

$$e = 4,766 \left(1 \pm \frac{1}{54}\right) \cdot 10^{-10} = (4,766 \pm 0,088) \cdot 10^{-10}.$$

Für  $h$  folgt daraus nach (12)

$$h = 6,526 \left(1 \pm \frac{5}{6} \cdot \frac{1}{27}\right) 10^{-27} = (6,526 \pm 0,200) \cdot 10^{-27}.$$

Diese Genauigkeitsgrenzen sind, besonders bei  $h$ , von höchst unbefriedigendem Spielraum. Wenn also nicht etwa Paschen die Genauigkeit seiner  $\Delta\nu_H$ -Messung unterschätzt hat, bleibt die Idee der reinen spektroskopischen Einheiten vorläufig ein Programm, das erst bei größerer Sicherheit der Feinstrukturmessungen verwirklicht werden kann.

Dagegen kann man mit L. Flamm<sup>1)</sup> halbspektroskopische Einheiten von größter Zuverlässigkeit berechnen. Man nimmt am besten die Millikansche Messung von  $e$  (vgl. 1. Kapitel, S. 17)

$$(13) \quad e = (4,774 \pm 0,004) 10^{-10}$$

zu Hilfe, behält für  $e/m_0$  den spektroskopischen Wert (7) bei und bestimmt alsdann  $h$  spektroskopisch nach Gl. (8) und (9) mit größter Genauigkeit, nämlich:

$$(14) \quad h = \sqrt[3]{\frac{2\pi^2 e^5}{N_\infty c (e/m_0)}} = (6,545 \pm 0,009) 10^{-27}.$$

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 18, 515 (1917).

Dies dürfte der heutzutage sicherste Wert des Wirkungsquantums sein. Aus (13) und (14) folgen nun als beste Werte unserer Feinstrukturkonstanten und des Wasserstoffdubletts:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = (7,295 \pm 0,005) 10^{-3}, \quad \alpha^2 = (5,322 \pm 0,007) \cdot 10^{-6}, \\ \Delta \nu_{\text{H}} = 0,3650 \pm 0,0005. \end{array} \right.$$

Der so gefundene Wert von  $\Delta \nu_{\text{H}}$  stimmt fast genau mit der Paschenschen Angabe 0,3645 überein, zeigt aber einen viel geringeren Spielraum der Unsicherheit. Den zugehörigen Wert von  $\alpha^2$  haben wir unserer Berechnung der Röntgendubletts zugrunde gelegt. Der Wert (14) von  $h$  deckt sich mit dem ursprünglich von Planck aus der Wärmestrahlung ermittelten Werte  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ . Zugleich mit  $e$  und  $e/m_0$  sind auch die Werte von  $m_{\text{H}}$ ,  $m_0$  und  $L = 1/m_{\text{H}}$  bekannt, die wir früher des öfteren benutzt und genannt haben.

Wir kehren schließlich nochmals zum Anfange dieses Kapitels zurück, insbesondere zu dem Gesetz, nach dem die Masse des Elektrons (und die Masse überhaupt) von der Geschwindigkeit abhängt. Dieses Gesetz lautet nach der Relativitätstheorie:

$$(16) \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} = m_0 (1 + \frac{1}{2} \beta^2 + \dots).$$

Die ältere „Absoluttheorie“, die einen absoluten Raum oder Äther annahm und ein kugelförmiges Elektron postulierte, behauptet dagegen als Gesetz der Massenveränderlichkeit<sup>1)</sup>:

$$(16a) \quad m = \frac{3}{4} m_0 \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{1 + \beta^2}{2\beta} \log \frac{1 + \beta}{1 - \beta} - 1 \right) = m_0 \left( 1 + \frac{2}{5} \beta^2 + \dots \right).$$

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln gilt, wie S. 320 hervorgehoben, als experimentum crucis für oder wider die Relativitätstheorie. Wir wollen zeigen, daß die Entscheidung, die auf anderen Wegen vielfach angestrebt ist, am sichersten auf spektroskopischem Wege zu fällen ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Zuerst von M. Abraham abgeleitet, vgl. dessen Lehrbuch Theorie der Elektrizität II, 3. Aufl., S. 162 und 175.

<sup>2)</sup> Die Idee dieser Entscheidung wurde Verfasser zuerst von W. Lenz mitgeteilt. Die Ausführung hat K. Glitscher in seiner Münchener Dissertation 1917, vgl. auch Ann. d. Phys. 52, 608 (1917), gegeben. Übrigens sprechen auch die neuesten und zuverlässigsten Kathodenstrahlversuche [Cl. Schäfer und G. Neumann, Ann. d. Phys. 45, 529 (1914), Ch. E. Guye u. Ch. Lavanchy, Arch. de Genève 41, 286, 353, 441 (1916)] bereits eindeutig für das relativistische Gesetz der Massenveränderlichkeit.

Mit dem Gesetz der Massenveränderlichkeit hängt das Gesetz zusammen, nach dem die kinetische Energie von der Geschwindigkeit abhängt. Nach der Relativitätstheorie gilt, wie wir wissen:

$$(17) \quad \begin{cases} E_{kin} = (m - m_0) c^2 = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) \\ \quad = \frac{m_0 c^2 \beta^2}{2} \left( 1 + \frac{3}{4} \beta^2 + \dots \right). \end{cases}$$

Die Absoluttheorie dagegen behauptet<sup>1)</sup>

$$(17a) \quad E_{kin} = \frac{3}{4} m_0 c^2 \left( \frac{1}{\beta} \log \frac{1 + \beta}{1 - \beta} - 2 \right) = \frac{m_0 c^2 \beta^2}{2} \left( 1 + \frac{3}{5} \beta^2 + \dots \right).$$

Wir haben nun das Keplersche Problem der Ellipsenbewegung für ein wasserstoffähnliches Atom nach der Absoluttheorie zu behandeln und von hieraus die Feinstruktur der Spektrallinien zu berechnen. Zunächst gilt auch hier, unabhängig von dem Gesetz der Massenveränderlichkeit, der Flächensatz, das zweite Keplersche Gesetz, welches besagt, daß das Impulsmoment

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

konstant ist ( $r$  und  $\varphi$  Polarkoordinaten von dem als unbeweglich vorausgesetzten Kern aus gezählt). Der Impuls in der  $\varphi$ -Richtung (Projektion der Bewegungsgröße auf die Tangente an den Kreis  $r = \text{const}$ ) ist dann  $m r \dot{\varphi} = p/r$ , der Gesamtimpuls ist  $m v = m \beta c$ . Aus beiden bestimmt sich der Impuls in der  $r$ -Richtung nach dem Pythagoras:

$$p_r = m \dot{r} = \sqrt{(m v)^2 - \frac{p^2}{r^2}}.$$

Die Quantenbedingungen lauten: für das Azimut  $\varphi$

$$(18) \quad \int_p^{2\pi} p_\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} p d\varphi = 2\pi p = n h, \quad p = \frac{n h}{2\pi},$$

für den Radiusvektor  $r$ :

$$(19) \quad \int p_r dr = \oint \sqrt{(m v)^2 - \frac{p^2}{r^2}} dr = n' h,$$

die Integration erstreckt über den vollen Wertebereich von  $r$ , das heißt von  $r_{min}$  über  $r_{max}$  bis zurück zu  $r_{min}$ , was, wie in Zusatz 7, durch Hinzufügung von  $\circ$  am Integralzeichen angedeutet sein möge.

<sup>1)</sup> Vgl. M. Abraham, l. c.

Um das Integral (19) ausführen zu können, müssen wir  $mv$  als Funktion von  $r$  kennen. Zunächst ist uns aber  $m$  und daher auch  $mv = m\beta c$  nach (16a) nur als Funktion von  $\beta$  bekannt. Wir können nun den Energiesatz und die Formel (17a) für die kinetische Energie benutzen, um aus dieser  $\beta$  als Funktion von  $r$  auszurechnen. Der Energiesatz lautet, wenn wir die Kernladung gleich  $E$  und daher die potentielle Energie gleich  $-eE/r$  setzen:

$$E_{kin} = W - E_{pot} = W + \frac{eE}{r}.$$

Benutzen wir hier Gl. (17a), so kommt

$$\frac{m_0 c^2 \beta^2}{2} \left(1 + \frac{3}{5} \beta^2\right) = W + \frac{eE}{r}.$$

Hieraus kann man  $\beta$  und daher auch mit Rücksicht auf die Bedeutung von  $m$  in Gl. (16a)  $mc\beta = mv$  berechnen. Das Resultat schreiben wir in einer die Absoluttheorie und die Relativitätstheorie umfassenden Form, nämlich

$$(20) \quad (mv)^2 = 2m_0 \left(W + \frac{eE}{r}\right) \left[1 + \frac{\gamma}{m_0 c^2} \left(W + \frac{eE}{r}\right)\right],$$

wo  $\gamma$  die Bedeutung hat .

$$\gamma = \frac{2}{5} \text{ für die Absoluttheorie,}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \text{ für die Relativitätstheorie.}$$

Mit Gl. (20) gehen wir nun in die Quantenbedingung (19) ein, deren Integrand jetzt als einfache Funktion von  $r$  erscheint. Die Integration läßt sich nach dem in Zusatz 7 unter c) gegebenen Schema ausführen und liefert schließlich:

$$(21) \quad 1 + 2\gamma \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{2\gamma \left(\alpha \frac{E}{e}\right)^2}{\left[ n' + \sqrt{n^2 - 2\gamma \left(\frac{\alpha E}{e}\right)^2} \right]^2} \right\}^{-1/2}.$$

Diese Gleichung geht für  $\gamma = \frac{1}{2}$  über in die frühere relativistische Gl. (23) von S. 330, was insofern nicht selbstverständlich ist, als die jetzige Ableitung eine Näherungsrechnung war, die nur die ersten Potenzen von  $\beta^2$  benutzte und mit abgebrochenen Reihen operierte, so daß sie auch nur in den ersten Potenzen von  $\alpha^2$  Zuverlässigkeit beanspruchen darf. Daß sie im relativistischen Falle ( $\gamma = \frac{1}{2}$ ) sich darüber hinaus als exakt erweist, müssen wir als einen Zufall ansehen, der durch Kompensation verschiedener Vernachlässigungen hervorgerufen ist. Im Falle der Absoluttheorie ( $\gamma = \frac{2}{5}$ ) ist Gl. (21) tatsächlich nicht der exakte Ausdruck der

Energie, sondern nur eine erste Näherung. Übrigens läßt sich im relativistischen Falle der hier beschrittene Weg auch ohne Vernachlässigung durchführen, wenn man den aus dem Energiesatz folgenden exakten Wert von  $v^2$  in (19) einträgt.

Unsere jetzige Gl. (21) unterscheidet sich von der Gl. (23) von S. 330 dadurch, daß auf der rechten Seite  $\alpha^2$  durch  $2\gamma\alpha^2$ , auf der linken  $W$  durch  $2\gamma W$  ersetzt ist. Infolgedessen läßt sich die Potenzentwicklung vom Anfange des § 2 dieses Kapitels direkt auf unsere jetzige Gl. (21) übertragen. Man hat zum Beispiel in der Termdarstellung (6) von S. 334 nur statt  $\alpha^2$  zu schreiben  $2\gamma\alpha^2$ . Daraus folgt aber, daß alle unsere Sätze über Feinstrukturen erhalten bleiben, sofern wir nur  $\alpha^2$  durch  $2\gamma\alpha^2$  ersetzen. Die relativen Größen der Feinstrukturen, zum Beispiel der Komponentenabstand 1:3 im wasserstoffähnlichen Triplett, der Komponentenabstand 1:2:6 im wasserstoffähnlichen Quartett usw. bleiben auch in der Absoluttheorie erhalten; nur die absoluten Größen der Feinstrukturen werden um den Faktor

$$2\gamma = \frac{4}{5}$$

gegenüber der Relativitätstheorie verkleinert.

Dies gibt insbesondere für das Wasserstoffdublett

$$\Delta\nu_{\text{H}} = \frac{4}{5} \frac{N\alpha^2}{2^4} = \frac{4}{5} 0,36 = 0,29 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Größe des Wasserstoffdubletts ist mit den Paschen'schen Messungen an den  $\text{He}_+$ -Linien in keiner Weise verträglich. Das gleiche ließe sich von den vergrößerten Wasserstoffdubletts im Röntgengebiete, den  $L$ -Dubletts, sagen. Auch diese müßten nach der Absoluttheorie um ein Fünftel kleiner ausfallen, als sie beobachtet werden. Auch diese sind daher mit der Absoluttheorie unverträglich. Zusammenfassend ist zu schließen, daß die Absoluttheorie an den spektroskopischen Tatsachen Schiffbruch leidet und den von ihr früher behaupteten Platz endgültig an die Relativitätstheorie abgeben muß.

Wir sahen in diesem Kapitel, daß die Relativitätstheorie, wie sie unser ganzes physikalisches Denken umgestaltet hat, auch die Spektroskopie entscheidend fördern konnte. Wir stellen andererseits jetzt fest, daß die Spektroskopie dafür die Relativitätstheorie in einem ihrer wichtigsten Fundamente stützen und eine bis vor kurzem strittige Frage zu ihren Gunsten entscheiden kann.

## 6. Kapitel.

# Wellentheorie und Quantentheorie.

---

### § 1.

#### Schwingungszahlen und Schwingungsformen.

#### Erhaltung von Energie und Impuls.

In seinem Vortrage bei der Heidelberger Tagung der Naturforschergesellschaft 1889 zog Heinrich Hertz<sup>1)</sup> die allgemeinen Folgerungen aus seinen Versuchen über elektrische Wellen und sagte über die Natur des Lichtes folgendes:

„Was ist das Licht? Seit den Zeiten Youngs und Fresnels wissen wir, daß es eine Wellenbewegung ist. Wir kennen die Geschwindigkeit der Wellen, wir kennen ihre Länge, wir wissen, daß es Transversalwellen sind; wir kennen mit einem Worte die geometrischen Verhältnisse der Bewegung vollkommen. An diesen Dingen ist ein Zweifel nicht mehr möglich, eine Widerlegung dieser Anschauungen ist für den Physiker undenkbar. Die Wellentheorie des Lichtes ist, menschlich gesprochen, Gewißheit.“

Die Gewißheit der Wellenlehre ist seitdem nicht erschüttert, vielmehr ist sie weiter ausgedehnt worden, nach der Seite der kleinen Wellenlängen bis hinab zu den Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen, nach der Seite der großen Wellenlängen bis zu den Kilometerwellen der drahtlosen Telegraphie. Und doch haben wir bisher in dieser Darstellung von den „geometrischen Verhältnissen der Wellenbewegung“ fast ganz geschwiegen. Wir haben zwar eine Theorie der Schwingungszahlen entwickelt, für die sichtbaren Spektrallinien und für die Röntgenspektren, in einem Umfange, den Hertz vor dreißig Jahren wohl kaum für

---

<sup>1)</sup> Gesammelte Werke 1, 340.



möglich gehalten hätte, aber wir haben auf jede Theorie der Schwingungsformen verzichtet. Der quantentheoretische Grundsatz von Bohr

$$(1) \quad h\nu = W_u - W_e$$

lieferte uns nur die Frequenz der Welle. Darüber hinaus besitzt aber eine Lichtwelle Intensität, Polarisierung und ein gewisses Maß von Kohärenz (von Interferenzfähigkeit). Die Quantentheorie scheint außerstande, diese feineren Fragen nach der Form der Schwingungen, ihrer Lage im Raum und der räumlich-zeitlichen Erstreckung des Wellenzuges zu beantworten. Es gilt hier, was von jeder rein energetischen Behandlung zu sagen ist: Die Energiebilanz — eine solche war unsere Beziehung (1) — kann immer nur eine Bestimmungsgleichung für den Ablauf des Vorganges liefern. Bei mehr als einem Freiheitsgrade muß die energetische Auffassung durch eine tiefere dynamische Behandlung ergänzt werden.

Zählen wir zunächst die der Beobachtung zugänglichen Bestimmungsstücke einer vom Orte des emittierenden Atoms ausgehenden monochromatischen (oder praktisch monochromatischen) Kugelwelle ab. Die Wellenlänge (oder Schwingungszahl oder Frequenz) ist ein Bestimmungsstück, die Länge des Wellenzuges (Anzahl der aufeinander folgenden Wellenlängen bis zum merklichen Erlöschen des Schwingungsvorganges, als Maß der Kohärenz) ist ein zweites. (Streng genommen verträgt sich natürlich eine endliche Kohärenzlänge des Wellenzuges nicht mit einem genauen Monochromatismus; wir denken hier etwa an denjenigen Grad von angenähertem Monochromatismus, wie er bei einer scharfen, aber natürlich nicht unendlich schmalen Spektrallinie vorliegt.) Drei weitere Bestimmungsstücke ergeben sich aus der Betrachtung der Intensität und Polarisierung für eine zunächst beliebig ausgewählte Emissionsrichtung. Legen wir durch diese nämlich zwei zueinander senkrechte Ebenen, so haben wir in jeder von beiden eine bestimmte Amplitude des elektromagnetischen Wechselfeldes und zwischen beiden eine gewisse Phasendifferenz der Partialschwingungen. Durch diese drei Angaben ist die beobachtbare Intensität und der Charakter der Polarisierung (linear, zirkular oder elliptisch) für eine Richtung festgelegt. Es genügt aber nicht, solche Angaben für eine beliebige Emissionsrichtung zu machen, vielmehr muß diese Richtung eine für die Kugelwelle

ausgezeichnete Achse sein, damit durch sie die Verteilung von Intensität und Polarisation über die ganze Kugelwelle bestimmt ist.

Zunächst möchte es freilich so scheinen, als ob die Existenz einer ausgezeichneten Achse dem Begriff der Kugelwelle widerspräche. Unter einer Kugelwelle stellt man sich nämlich gewöhnlich einen Vorgang vor, der sich von der Lichtquelle aus nach allen Seiten und in jeder Hinsicht symmetrisch ausbreitet. Diese Vorstellung entspricht der groben optischen Erfahrung, aber nicht der verfeinerten Beobachtung, wie sie in der Theorie des Lichtes niedergelegt ist. Nach den Maxwell'schen Gleichungen (ebenso wie nach den älteren elastischen Vorstellungen) besitzt eine Kugelwelle stets eine ausgezeichnete Achse sowohl für die Intensitätsverteilung wie für die Polarisation. Nur die Phase des Lichtes ist kugelförmig symmetrisch verteilt; nur die Wellenflächen, das heißt die Flächen gleicher Phase bilden bei einer Kugelwelle ein System konzentrischer Kugelflächen. Dagegen sind die Flächen gleicher Intensität durchaus keine Kugelflächen. Man denke zum Beispiel an den einfachsten Fall, in dem nach der Ausdrucksweise der klassischen Wellentheorie ein geradlinig schwingendes Elektron die Kugelwelle emittiert. Wegen des allgemeinen Charakters der Transversalität der Lichtschwingungen wird in der Schwingungsrichtung des Elektrons keine Intensität ausgestrahlt; die Intensität ist ein Maximum senkrecht zu dieser Richtung (vgl. hierzu die innerste Kurve in Fig. 11, welche diesen Fall der Ausstrahlung wiedergibt). Die Flächen gleicher Intensität haben daher durchaus nicht Kugelgestalt, vielmehr ist die Schwingungsrichtung des Elektrons zugleich eine ausgezeichnete Achse der Intensitätsverteilung. Ebenso in demjenigen Falle, der nach der klassischen Ausdrucksweise einem kreisförmig schwingenden Elektron entspricht. Hier ist die Achse senkrecht zum Schwingungskreise eine ausgezeichnete Achse der Polarisation, nämlich diejenige Richtung, in der zirkulare Polarisation beobachtet wird, während in jeder dazu geneigten Richtung elliptische und in den dazu senkrechten Richtungen lineare Polarisation auftritt. Zugleich ist die genannte Achse eine ausgezeichnete Achse der Intensitätsverteilung. Die Intensität ist in jener Achse ein Maximum, nämlich doppelt so groß, wie zum Beispiel in den dazu senkrechten Richtungen.

Nun ist eine vom Kugelmittelpunkt ausgehende Achse durch zwei Bestimmungsstücke, zum Beispiel zwei Winkelmessungen,

festgelegt. Rechnen wir die drei Bestimmungsstücke, welche Amplitude und Phase der Schwingungen für jene Achse definieren, sowie die zwei zuerst genannten Daten, welche sich auf Frequenz und Kohärenz beziehen, hinzu, so haben wir im ganzen  $2 + 3 + 2 = 7$  Bestimmungsstücke für den Charakter einer beliebigen Kugelwelle. (Nähere quantitative Ausführungen hierzu geben wir im Zusatz 15 am Schlusse des Buches.)

Wir brauchen ebenso viele Bestimmungsgleichungen, welche die Lichtemission in der Kugelwelle mit den Zustandsänderungen in dem emittierenden Atom verknüpfen. Wir heben dabei ausdrücklich hervor: Im allgemeinen sind nach unserer quantentheoretischen Auffassung Atom und Äther voneinander frei<sup>1)</sup>; nur während des Ausstrahlungsprozesses sind sie aneinander gekoppelt. Dagegen sind nach der gewöhnlichen wellentheoretischen Auffassung die Elektronen im Atom dauernd mit dem Äther in Wechselwirkung, jede Bewegungsänderung derselben ruft Wellenstrahlung hervor. Nach dieser gewöhnlichen Auffassung denkt man sich am Ursprungsorte jeder Kugelwelle ein Elektron tätig, welches im Rhythmus seiner Bewegung das elektromagnetische Feld der Kugelwelle erzeugt. So bequem und eingebürgert aber auch diese Vorstellung ist, so müssen wir uns doch von ihr befreien. Statt von einem Elektron müssen wir allgemein von einer Lösung der Maxwellschen Gleichungen sprechen, welche durch die beim Ausstrahlungsprozeß zwischen Atom und Äther wirksamen Koppelungsbedingungen bestimmt wird. Die abstraktere Ausdrucksweise, zu der wir so gezwungen werden, ist für die Folgerichtigkeit des quantentheoretischen Standpunktes unumgänglich.

Suchen wir uns nun die erforderlichen Koppelungsgleichungen zusammen, welche zur Bestimmung der in die Lösung eingehenden Parameter der Kugelwelle dienen können.

In Gl. (1) haben wir erst eine solche Bestimmungsgleichung, bzw. zwei, wenn wir beachten, daß durch  $h\nu$  nicht nur die Frequenz, sondern auch die Gesamtenergie der Kugelwelle bestimmt wird, daß also Gl. (1) zugleich eine Aussage über die beobachtbare Gesamtintensität enthält.

<sup>1)</sup> Es ist mir gegen die Darstellung des Textes eingewendet worden, daß auch in den stationären Bahnen die Koppelung zwischen Atom und Äther nicht völlig gelöst sein kann: sowohl die inneren Kräfte zwischen Kern und Elektronen, als auch die äußeren Kräfte eines eventuell hinzutretenden elektrischen oder magnetischen Feldes werden im „Äther“ übertragen. Ich muß diesen Einwand als berechtigt anerkennen.

Um zu weiteren Bestimmungsgleichungen zu kommen, fassen wir neben der Energie den Impuls ins Auge, den Impuls des Atoms einerseits, den der Strahlung andererseits. In der Mechanik steht an der Spitze der Satz von der Erhaltung des Impulses (Galileisches Trägheitsgesetz) bzw. der Satz von der Abänderung des Impulses durch äußere Kräfte (Newtons lex II); der Satz von der Erhaltung der Energie wird in der Mechanik erst als Folgerung aus dem Impulssatze erschlossen.

In der Mechanik folgt ferner aus dem Impulssatz der Satz des Impulsmomentes, insbesondere der Flächensatz, der die Erhaltung des Impulsmomentes bei verschwindendem Momente der äußeren Kräfte ausspricht. Wenn beim Emissionsvorgange das Atom mit dem umgebenden Äther gekoppelt ist, so forderten wir in Gl. (1) die Erhaltung der Energie: Die von dem Atom zur Verfügung gestellte Energie sollte sich vollständig wiederfinden in der Energie der Strahlung, welche nach der Quantentheorie des Oszillators gleich  $h\nu$  ist. Mit demselben Recht werden wir jetzt die Erhaltung des Impulses und des Impulsmomentes fordern: Wenn bei einer Konfigurationsänderung des Atoms sich sein Impuls oder Impulsmoment ändert, so sollen sich diese völlig und ungeschwächt wiederfinden in dem Impuls und dem Impulsmomente der Strahlung. Diese Forderung wird uns drei weitere Bestimmungsgleichungen für die Kugelwelle liefern.

Die Erhaltung von Impuls und Impulsmoment gilt allerdings wie in der Mechanik nur dann, wenn das Atom keinen äußeren Kräften unterliegt. Befindet sich das Atom in einem äußeren Kraftfelde, so ändert dieses die Impulsgrößen im allgemeinen ab und steht in Wechselwirkung mit ihnen. Die Impulsgrößen können dann, statt ungeschwächt auf die Strahlung übertragen zu werden, teilweise auch in das äußere Kraftfeld übergehen. Die Anzahl der Bestimmungsgleichungen wird dadurch vermindert. Zum Beispiel haben wir in einem elektrischen Kraftfelde nicht drei, sondern nur eine solche Gleichung zur Verfügung (vgl. den Schluß des folgenden Paragraphen).

Um die fraglichen Gleichungen — zunächst für den kräftefreien Fall — zu entwickeln, müssen wir sprechen von Impuls und Impulsmoment des Atoms, sodann von Impuls und Impulsmoment des „Äthers“.

Beim Impuls des Atoms handelt es sich selbstverständlich nicht um die Bewegungsgröße eines einzelnen Elektrons, welches

durch seine Bewegungsänderung in erster Linie die Lichtemission veranlaßt, sondern um die gesamte Bewegungsgröße der Atomkonfiguration. Auch im Falle des Wasserstoffatoms mit seinem einen Elektron kommt es nicht auf den Partialimpuls dieses Elektrons, sondern auf den Gesamtimpuls von Elektron und Kern an. Dieser ist Null, wenn der Schwerpunkt bei dem Elektronen-umlauf ruht, gleichviel, ob wir bei endlicher Kernmasse die Mitbewegung des Kernes berücksichtigen, oder ob wir den Grenzfall eines unendlich schweren ruhenden Kernes betrachten. Ebenso bei einem Atom von beliebig vielen und beliebig bewegten Elektronen: Wegen des Schwerpunktsatzes ist der Gesamtimpuls des Atoms in seiner Anfangskonfiguration Null; wir nehmen an, daß er auch in der Endkonfiguration Null ist, daß also das Atom bei der Ausstrahlung nicht etwa durch eine Art Rückstoß eine Geschwindigkeit im ganzen erhält. In der Tat liegt kein zureichender Grund vor, weshalb das Atom eine Geschwindigkeitsrichtung vor irgendeiner anderen bevorzugen sollte<sup>1)</sup>. Also verschwindet auch die Impulsänderung beim Übergange des Atoms aus der Anfangs- in die Endkonfiguration. Es wird kein Impuls vom Atom auf den Äther übertragen.

Anders steht es mit dem Impulsmoment. Wir bezeichneten dieses für das einzelne Elektron, z. B. des Wasserstoffatoms, mit  $p$  (oder  $p_\varphi$ , da es dem Azimut  $\varphi$  des Umlaufs zugeordnet ist). Es war bei ruhendem Kern gleich  $nh/2\pi$ ; bei Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes hatten wir das gesamte Impulsmoment von Elektron + Kern gleich  $nh/2\pi$  zu setzen [vgl. 4. Kap., § 4, Gl. (6), sowie § 5, S. 273]. Aber auch bei allgemeinerem Atombau wird, wie hier nicht näher ausgeführt zu werden braucht,

<sup>1)</sup> Wir wollen allerdings nicht verschweigen, daß Einstein eine sehr interessante Theorie der Aus- und Einstrahlungsvorgänge entwickelt hat, bei der jeder Ausstrahlungsprozeß ausgesprochen einseitig verläuft und die Impulsänderung des Atoms bei seiner Konfigurationsänderung daher nicht verschwindet. Verh. d. D. Phys. Ges. 1916, S. 318; Physik. Zeitschr. 18, 121 (1917). Die Vorstellung der Kugelwelle hat in dieser Einsteinschen Theorie keinen Platz.

Im Text wollen wir dagegen die Kugelwelle als Erfahrungselement der Optik ansehen und werden dementsprechend die Einsteinsche Theorie ablehnen. Trotzdem ist auch für uns diese Theorie lehrreich, indem sie uns die notwendige Verknüpfung der folgenden beiden Standpunkte: Kugelwelle und verschwindende Impulsänderung beim Atom, einseitige Welle und dementsprechend einseitig gerichteter Rückstoß, zum Bewußtsein bringt.

das resultierende Moment der Impulse aller Massen (Elektronen + Kern) durch  $nh/2\pi$  gegeben, sofern kein äußeres Feld auf das Atom wirkt und daher der Flächensatz gilt.  $n$  heiße auch in diesem allgemeinen Fall die „azimutale Quantenzahl“.

Jeder Wechsel in der azimutalen Quantenzahl  $n$  bedeutet also eine Änderung des Impulsmomentes. Dieser Betrag an Impulsmoment darf nicht verloren gehen, sondern muß sich vom Atom auf den „Äther“ übertragen, wenn beide Systeme während des Ausstrahlungsvorganges gekoppelt sind.

Bevor wir weiter gehen, wollen wir, wie schon S. 244, einige entschuldigende Bemerkungen über die Benutzung des Wortes „Äther“ einschalten. Vom Standpunkte der Relativitätstheorie mußten wir die Realität eines allgemeinen Lichtäthers in Abrede stellen. Kein optisches Bezugssystem ist vor dem anderen ausgezeichnet. Keines darf für sich den wahren Äther beanspruchen. Wenn wir im Interesse einer kurzen Ausdrucksweise auf die Bezeichnung Äther nicht verzichten wollen, müssen wir jedem Bezugssystem seinen eigenen Äther zubilligen, der mit dem Äther jedes anderen Bezugssystems gleichberechtigt ist. Wir bringen damit lediglich zum Ausdruck, daß in jedem Bezugssystem die Lichtausbreitung denselben Gesetzen, nämlich den Maxwell'schen Gleichungen, gehorcht. Dies gilt insbesondere von demjenigen Bezugssystem, in dem unser emittierendes Atom ruht. An ein materielles Substrat brauchen wir aber bei dem Worte Äther nicht zu denken; der Äther hat in unserer Auffassung keine anderen Eigenschaften als solche, die dem Lichte selbst zukommen und die aus den Gesetzen des optischen Feldes fließen.

Was haben wir nun, in diesem Sinne aufgefaßt, unter dem Impuls des Äthers bei der Strahlung zu verstehen? Es ist eine jedermann geläufige Tatsache, daß dem Lichte Energie zukommt, die, von der Lichtquelle entnommen, mit Lichtgeschwindigkeit ausgestrahlt wird. Der Energiebegriff überträgt sich also von den materiellen Systemen auf das elektromagnetische System des Äthers. Die Notwendigkeit, dem elektromagnetischen Felde nicht nur Energie, sondern auch Impuls zuzuschreiben, wurde im Anschluß an Lorentz von Poincaré<sup>1)</sup> und Abraham<sup>2)</sup> betont. Wir wollen zwei Belege für diese Notwendigkeit anführen,

<sup>1)</sup> Arch. Néerl. 5, 252 (1900) (Lorentz-Festschrift).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. 10, 105 (1900).

einen experimentellen und einen theoretischen: Als experimentell gesichert kann die Tatsache des Lichtdruckes gelten. Ein Lichtstrahl, der auf einen absorbierenden Körper auffällt, überträgt auf diesen einen Druck in der Strahlrichtung; ein Lichtstrahl, der von einem emittierenden Körper ausgesandt wird, übt auf diesen einen Rückstoß aus, wie das Geschoß auf die Kanone. Den eindringlichsten theoretischen Beleg für die Notwendigkeit des Impulsbegriffes bei der Strahlung liefert uns der relativistische Satz von der Trägheit der Energie (vgl. 5. Kap., § 1). Wenn die Energie Trägheit besitzt und einer gewissen Masse, gleich  $\text{Energie}/c^2$ , äquivalent ist, so besitzt die ausgestrahlte Energie Impuls; die der Energie äquivalente Masse bewegt sich hier mit der Geschwindigkeit  $c$ ; der Impuls ist also gleich  $\text{Energie}/c$ ; nämlich gleich  $\text{Masse} \times \text{Geschwindigkeit}$ .

Wir kommen von hieraus bequem auf die quantitative Darstellung des Impulses der Strahlung. Die elektromagnetische Energie ist, in passenden (sogenannten rationellen) Einheiten gerechnet, pro Volumeneinheit

$$W_1 = \frac{1}{2} \mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2.$$

Im Strahlungsfelde ist der Größe nach  $\mathfrak{E} = \mathfrak{H}$ , der Richtung nach  $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$  und beide senkrecht zum Strahl. Statt  $W_1$  können wir daher auch schreiben

$$W_1 = \mathfrak{E}^2 = \mathfrak{H}^2 = \mathfrak{E} \mathfrak{H}.$$

Der Impuls heiße, pro Volumeneinheit gerechnet,  $\mathfrak{G}$ . Nach dem Satz von der Trägheit der Energie ist der Größe nach

$$\mathfrak{G} = \frac{W_1}{c} = \frac{\mathfrak{E} \mathfrak{H}}{c}.$$

Der Richtung nach fällt der Impuls in die Fortpflanzungsrichtung der Energie, das ist in die Strahlrichtung. Wir bringen dies zum Ausdruck, wenn wir schreiben

$$(2) \quad \mathfrak{G} = \frac{[\mathfrak{E} \mathfrak{H}]}{c} = \frac{\mathfrak{S}}{c^2}.$$

Hier ist nach Zusatz 1 am Schlusse des Buches  $[\mathfrak{E} \mathfrak{H}]$  das Vektorprodukt aus  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{S}$  der sogenannte Strahlungsvektor. Indem wir wie dort bei  $\mathfrak{S}$  im Nenner den Faktor  $4\pi$  hinzufügen, gehen wir von unseren rationellen zu den gewöhnlichen konventionellen Einheiten über. Gl. (2) bringt zum deutlichen Ausdruck, wie einfach und innig der Zusammenhang zwischen Impuls und Strahlung, zwischen dem Impulsvektor  $\mathfrak{G}$  und dem Strahlungsvektor  $\mathfrak{S}$  ist.

Wir haben bisher von dem Impuls der einzelnen Strahlrichtung gesprochen und müssen nun übergehen zum Impuls der ganzen Kugelwelle. Jedenfalls ist der Emissionsvorgang in der Kugelwelle ein zentrisch-symmetrischer Vorgang: Trotz den oben betonten Unterschieden von Intensität und Polarisation innerhalb der Kugelwelle ist doch die Strahlung in jedem Radius gleich und entgegengesetzt der im diametralen Radius. Daraus folgt, daß der Gesamtimpuls der Kugelwelle Null ist, nicht nur für eine unpolarisierte Strahlung, sondern auch für jeden beliebigen Polarisationszustand. Dieses Ergebnis begegnet sich mit unserer obigen Annahme, daß auch vom Atom her dem Äther bei gegenseitiger Koppelung kein Impuls überliefert werde. Die Erhaltung des Impulses legt also der entstehenden Strahlung keine andere Bedingung auf, als daß sie eine zentrisch-symmetrische Kugelwelle sein solle. Die betreffende Bedingungsgleichung ist sozusagen identisch erfüllt.

Anders würde der Fall liegen, wenn das Atom oder — wir denken an die Bremsung der Kathodenstrahlen — wenn ein einzelnes Elektron vor der Strahlung in Bewegung begriffen war und während der Ausgabe der Strahlung zur Ruhe kommt. Dann verliert das Atom oder Elektron Impuls ( $\text{Masse} \times \text{Schwerpunktsgeschwindigkeit}$ ) und es liegt nahe, zu fordern, daß dieser Impuls ganz auf den Äther übertragen wird. Alsdann kann die entstehende Strahlung jedenfalls keine symmetrische Kugelwelle sein. Die Einseitigkeit in der Verteilung der Röntgenstrahlung, die wir durch Fig. 11 dargestellt haben, läßt sich also ohne näheres Eingehen auf den Mechanismus der Bremsung, allein aus der Übertragung des Impulses auf den Äther erschließen. Auch läßt sich ohne weiteres übersehen, daß diese Einseitigkeit mit zunehmender Größe des zu übertragenden Impulses (zunehmender Härte der Kathodenstrahlung) sich immer stärker ausprägen muß, wie dies die verschiedenen Kurven der Fig. 11 zeigten. Wir sehen in dieser Bemerkung einen ersten Schritt zu der S. 35 geforderten Angleichung der Brems-theorie der Röntgenstrahlung an eine quantentheoretische Auffassung derselben. In der Tat reicht der Satz von der Erhaltung der Energie und des Impulses weit über das Gebiet der klassischen Elektrodynamik hinaus; er gilt für die Quantentheorie ebenso gut wie für die Mechanik und Elektrodynamik. Indem



wir also das Verständnis der Bremsstrahlung auf diesen allgemeinen Satz gründen, greifen wir der früher geforderten quantentheoretischen Verfeinerung der Theorie in keiner Weise vor.

Schließlich haben wir, indem wir zur Lichtemission des Atoms zurückkehren, das Impulsmoment der Kugelwelle zu betrachten. Das Impulsmoment für die Volumeneinheit des Äthers berechnet sich als Produkt aus dem Impuls  $\mathcal{G}$  und seinem Hebelarm in bezug auf den Mittelpunkt der Kugelwelle. Analytisch wird es, sowohl nach Größe wie nach Richtung, am besten dargestellt durch das Vektorprodukt (vgl. Zusatz 1)

$$(3) \quad \mathfrak{M} = [\mathbf{r}\mathcal{G}],$$

wo  $\mathbf{r}$  den Radiusvektor vom Mittelpunkte nach der betrachteten Volumeneinheit hin bedeutet. Von dem Impulsmoment der Volumeneinheit gehen wir über zu dem in der Kugelwelle nach allen Richtungen ausgestrahlten Impulsmoment, indem wir bilden

$$(4) \quad \mathfrak{N} = \int dt \int d\sigma \mathfrak{M},$$

das erste Integral über die ganze Emissionsdauer, das zweite über die ganze Kugelfläche vom Radius  $r$  erstreckt.

Es scheint allerdings zunächst so, als ob das Moment  $\mathfrak{M}$  für jede einzelne Richtung und daher auch das Gesamtmoment  $\mathfrak{N}$  verschwinden müßte. Wenn nämlich, wie wir sagten,  $\mathcal{G}$  die Richtung des Strahles hat und wenn dies die radiale Richtung wäre, so würde der Hebelarm von  $\mathcal{G}$  in bezug auf den Kugelmittelpunkt gleich Null sein und demnach  $\mathfrak{M}$  verschwinden. Es ist aber zu beachten, daß diese Richtungsbestimmung von Strahl und Impuls nur eine asymptotische ist und für endliche  $r$  nicht genau gilt. In dem Integral (4) ist also  $\mathfrak{M}$  für endliche  $r$  von Null verschieden; für unendlich wachsende  $r$  nimmt zwar  $\mathfrak{M}$  zu Null ab, gleichzeitig aber vergrößert sich das Integrationsgebiet quadratisch mit wachsendem Kugelradius. Man versteht von da aus, daß sich beide Einflüsse kompensieren können und daß sich in der Grenze für unendlich wachsende Entfernungen, ebenso wie für endliche, ein endlicher Betrag von  $\mathfrak{N}$  ergeben kann. Das gesamte Impulsmoment der Kugelwelle ist im allgemeinen nicht gleich Null, sondern von endlichem Betrage. Es ist imstande, den von dem Atom gelieferten Betrag an Impulsmoment aufzunehmen und zu erhalten.

Die hier angedeutete Überlegung zeigt bereits, daß die Berechnung des Impulsmomentes der Strahlung die Ausführung eines feineren Grenzprozesses nötig macht; wir führen denselben in Zusatz 15 am Schlusse des Buches durch. Hier muß es genügen, das Resultat dieses Prozesses anzugeben. Dieses Resultat besteht in folgendem: Man berechnet das ausgestrahlte Impulsmoment  $\mathfrak{M}$  aus der ausgestrahlten Energie  $W$  und der Schwingungszahl  $\nu$  mittels der Formel

$$(5) \quad \mathfrak{M} = \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2}.$$

Um die Bedeutung von  $a$ ,  $b$  und  $\gamma$  anzugeben, bemerken wir zunächst, daß ein Impulsmoment eine Achse oder eine zu ihr senkrechte Ebene definiert. Die Achse des Impulsmomentes ist identisch mit dem, was wir oben die ausgezeichnete Achse der Kugelwelle nannten. Stellen wir den Schwingungszustand durch ein Vektorpotential dar (in Zusatz 15 mit  $\Pi$  bezeichnet), so läßt sich dasselbe zerlegen in zwei zueinander senkrechte Komponenten, die in der ausgezeichneten Ebene des Momentes enthalten sind.  $a$  und  $b$  bedeuten nun die Schwingungsamplituden dieser beiden Komponenten des Vektorpotentials,  $\gamma$  den Phasenunterschied zwischen beiden.  $a$ ,  $b$  und  $\gamma$  definieren das, was man in der gewöhnlichen Wellentheorie die Schwingungsellipse des erregenden Elektrons nennen würde. Die ausgezeichnete Ebene des Impulsmomentes würde, im Anschluß an die gewöhnliche Sprechweise, als Schwingungsebene zu bezeichnen sein. Man beachte aber folgendes: Wenn wir auch die Bezeichnungen Schwingungsellipse (Schwingungskreis) und Schwingungsebene als eingebürgert und bequem übernehmen, so verbinden wir mit ihnen doch eine andere Auffassung als in der Wellentheorie. Wir sprechen nicht, wie schon oben S. 377 betont, von einem die Schwingungsellipse beschreibenden, in der Schwingungsebene umlaufenden Elektron; die Schwingungsellipse tritt bei uns nur als Charakteristik des Ausstrahlungsvorganges, die Schwingungsebene als Vorzugsebene dieses Vorganges oder des zugehörigen Vektorpotentials auf. Dieses Potential selbst berechnet sich nicht aus der Bewegung eines Elektrons, sondern aus den Koppelungsbedingungen zwischen Atom und Äther.

Unser von der wellentheoretischen Gewöhnung abweichender Standpunkt zeigt sich auch in der Art, wie wir die verschiedenen

Sonderfälle der Polarisation definieren werden. Es ist nur naturgemäß, daß wir diese Definition nicht an die besonderen Bewegungsformen eines schwingenden Elektrons, sondern an die Spezialwerte des Impulsmomentes  $\mathfrak{N}$  anschließen, welches ja nach unserer Auffassung den Strahlungsvorgang bestimmt. Wir erklären also:

Wir haben linear polarisiertes Licht, wenn das Impulsmoment  $\mathfrak{N}$  verschwindet. Dies tritt nach (5) ein, wenn entweder  $a$  oder  $b$  oder  $\sin \gamma$  verschwindet. Das Licht ist in diesem Falle nach allen Richtungen linear polarisiert. Die Schwingungsellipse artet dann in eine Gerade aus, welche entweder die Richtung von  $b$  hat (wenn  $a = 0$ ) oder die von  $a$  (wenn  $b = 0$ ) oder diejenige der einen oder anderen Diagonalen des Rechtecks  $ab$  (wenn  $\sin \gamma = 0$ ). Diese Gerade ist Symmetrieachse für die linear polarisierte Kugelwelle. Aus ihrer Lage läßt sich für jeden Radius der Kugelwelle die Richtung der elektrischen Kraft und die beobachtbare Polarisationsebene nach den Regeln der Wellentheorie bestimmen.

Wir haben zirkular polarisiertes Licht, wenn das Impulsmoment  $\mathfrak{N}$  seinen größten Betrag erreicht, dessen es bei festgehaltener Intensität des Lichtes (festgehaltener Größe von  $a^2 + b^2$ ) und bei sonst veränderlichen Werten von  $a$ ,  $b$  und  $\gamma$  fähig ist. Dieses Maximum tritt ein, wenn  $a = b$  und  $\sin \gamma = \pm 1$  ist (Phasenwinkel  $\gamma = \pm \pi/2$ ); der von  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma$  abhängige Faktor in (5) wird dabei gleich  $\pm 1$ . Die Schwingungsellipse geht in einen Schwingungskreis über. Nach der Achse des Impulsmomentes haben wir zirkular polarisiertes Licht, und zwar links oder rechts zirkulares, je nachdem  $\gamma = +\pi/2$  oder  $-\pi/2$  ist. In allen anderen Richtungen ist das Licht elliptisch oder im besonderen (nämlich senkrecht zur Achse des Impulsmomentes) linear polarisiert.

Im allgemeinen Falle, wenn weder  $\mathfrak{N}$  verschwindet noch ein Maximum ist, haben wir elliptisch polarisiertes Licht, das nur für besondere Richtungen in lineares ausartet.

Indem wir nun das in (5) berechnete Impulsmoment der Strahlung nach dem Satz von der Erhaltung des Impulsmomentes dem Impulsmomente gleichsetzen, welches von dem Atom bei seiner Konfigurationsänderung dem Äther zur Verfügung gestellt wird, und zwar gleichsetzen nach Richtung und Größe, erhalten wir drei Bestimmungsgleichungen für den geometrischen Charakter

der entstehenden Ausstrahlung. Wir erhalten zum Beispiel eine Gleichung aus der Gleichsetzung der Größe, zwei Gleichungen aus der Gleichsetzung der Richtungen beider Impulsmomente. Zugleich ergibt sich, wenn einer der vorgenannten Spezialfälle eintritt, eine Aussage über den Charakter der Polarisation. Wir sehen so, wie sich die Theorie der „Schwingungsformen“ an die Quantentheorie der „Schwingungszahlen“ angliedern läßt, mittels eines allgemeinen Prinzips, welches sich der Quantentheorie ebenso gut einfügt wie der klassischen Wellentheorie. Die vollständige Festlegung der in diesem Paragraphen aufgezählten Bestimmungsstücke der Kugelwelle wird dadurch allerdings noch nicht erreicht. Während wir oben sieben solche Bestimmungsstücke aufzählten, haben wir nur fünf Bestimmungsgleichungen erhalten. Zwei in Gl. (1), drei in Gl. (5). Das Problem, die Brücke zu schlagen von der Quantentheorie des Lichtes zur Wellentheorie, ist somit durch unser Prinzip zwar gefördert und in die richtigen Wege geleitet, aber noch nicht abgeschlossen; wir können etwa sagen:  $\frac{5}{7}$  dieses Problems sind gelöst,  $\frac{2}{7}$  bleiben offen.

Zum Schluß wollen wir diejenigen Punkte hervorheben, in denen die klassische Wellentheorie und die Quantentheorie übereinstimmen und in denen sie auseinandergehen.

Sie stimmen überein in der Auffassung der Vorgänge im Äther. Der Äther schwingt nach der Wellentheorie und nach der Quantentheorie, das heißt er überträgt wechselnde elektromagnetische Felder. Die Maxwell'schen Gleichungen, welche den Äther definieren und seine Schwingungen regeln, werden von der Quantentheorie direkt aus der Wellentheorie übernommen.

Sie gehen auseinander in Hinsicht auf die Erregung dieser Schwingungszustände. Nach der Wellentheorie schwingt auch das Elektron, welches den Äther erregt. Es ist zwangsläufig mit dem Äther gekoppelt und prägt ihm seine Schwingungsdauer auf, die nach der Wellentheorie durch die Bindung des Elektrons im Atom vorgegeben ist. Nach der Auffassung der Quantentheorie dagegen ist die Koppelung zwischen Äther und Elektron eine weniger innige, eine mehr summarische. In seinen stationären Bahnen erregt das Elektron den Äther überhaupt nicht, es ist mit ihm nur während des Überganges aus einer stationären Bahn in eine andere gekoppelt. Die Schwingungsdauer der Strahlung hat nichts mit dem Umlauf des Elektrons in seinen stationären Bahnen zu tun. Auch während des Überganges ist im Atom

nichts vorhanden, was im Rhythmus der Schwingungszahl  $\nu$  erfolgte. Der Äther verlangt sein  $h\nu$ , das Atom liefert ihm einen Energiebetrag  $W_a - W_e$ . Die Schwingungsdauer folgt aus der Gleichsetzung beider; zugleich folgt die Polarisation aus der Gleichsetzung der beiderseitigen Impulsmomente. Man hat sich wohl gelegentlich ausgemalt, daß der Übergang aus der stationären Anfangsbahn in die stationäre Endbahn auf einer Spirale stattfinde, die mit der Schwingungszahl  $\nu$  durchlaufen würde. Diese zu sehr spezialisierte Vorstellung kommt uns unfruchtbar vor. Nicht das Atom schwingt, sondern der Äther. Die Koppelung zwischen Atom und Äther ist, wie wir sagten, in der Quantentheorie summarischer als in der Wellentheorie. Das Atom überliefert dem Äther einen gewissen Betrag an Energie und Impulsmoment. Der Äther macht damit, was er nach seiner Natur machen muß, er setzt sie in Schwingungen von bestimmtem Polarisationszustande um. Die Koppelung ist eine integrale, keine den Schwingungsvorgang im einzelnen bestimmende differentielle. Man kann darin einen Vorzug der quantentheoretischen Betrachtung sehen. Eine Theorie soll den beobachtbaren Vorgang zwar bestimmen, aber sie soll ihn auch nicht überbestimmen. In der Kugelwelle sind, wie wir sahen, nur eine endliche Anzahl von Bestimmungsstücken enthalten. Infolgedessen genügt auch eine endliche Anzahl von Bestimmungsgleichungen. Unsere integralen Koppelungsbedingungen für die Energie und das Impulsmoment liefern zwar noch nicht die genügende Zahl von solchen Gleichungen. Aber sie bestimmen die Ätherschwingung in einigen wesentlichen Punkten und lassen dem Atom einerseits, dem Äther andererseits die nötige Freiheit, um sich in der ihnen zukommenden Weise zu betätigen, dem Atom in stationären Elektronenbahnen und Konfigurationsänderungen, dem Äther in Schwingungen. Im übrigen sorgen die allgemeinen Erhaltungssätze dafür, daß Äther und Atom bei der Koppelung richtig ineinandergreifen.

## § 2.

**Auswahlprinzip und Polarisationsregel.**

Wir haben das Impulsmoment der Strahlung einer Kugelwelle im vorigen Paragraphen angegeben und im Zusatz 15 am Schlusse des Buches abgeleitet. Dasselbe war

$$(1) \quad \mathfrak{R} = \frac{W}{2\pi\nu} \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2}.$$

Setzen wir hier für die Energie  $W$  der Strahlung nach der Quantenbedingung des Ätheroszillators  $W = h\nu$ , so ergibt sich

$$(2) \quad \mathfrak{N} = \frac{h}{2\pi} \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2}.$$

$a$ ,  $b$  und  $\gamma$  bedeuten Schwingungsamplituden und Phasendifferenz für zwei zueinander senkrechte Richtungen in der zur Achse von  $\mathfrak{N}$  senkrechten Ebene („Schwingungsebene“). Das Schwingende war dabei nicht das Atom oder ein Elektron im Atom, sondern das elektromagnetische Feld im Äther, welches wir im Zusatz 15 durch ein Vektorpotential beschreiben.

Das Impulsmoment der Strahlung muß gleich sein der Änderung, die das Impulsmoment des Atoms beim Übergange aus seiner Anfangs- in seine Endkonfiguration erfährt. Wir setzen dabei im Sinne von S. 378 zunächst voraus, daß sich das Atom nicht in einem äußeren Kraftfelde befindet. Dann ist das Atom ein abgeschlossenes mechanisches System, in dem nur innere Kräfte wirken. Infolgedessen gilt für jede seiner stationären Bewegungsformen der Flächensatz; das heißt das Impulsmoment des ganzen Systems bleibt bei der Bewegung konstant, es gibt eine sogenannte invariable Ebene, deren Normale die Achse des Impulsmomentes ist. Wie beim Wasserstoffatom wird dieses gesamte Impulsmoment  $p$  durch die Quantenbedingung des Rotators  $2\pi p = nh$  ganzzahlig festgelegt.  $n$  heiße wie dort die azimutale Quantenzahl. Die Änderung des Impulsmomentes  $\Delta p$  hängt also mit der Änderung  $\Delta n$  dieser Quantenzahl zusammen mittels der Gleichung

$$(3) \quad \Delta p = \frac{h}{2\pi} \Delta n.$$

Durch Gleichsetzen von (2) und (3) folgt somit

$$(4) \quad \Delta n = \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2}.$$

Diese Gleichung gilt nach Größe und Richtung. Fällt die invariable Ebene des Atoms in der Anfangslage mit derjenigen in der Endlage zusammen, so stimmt auch die Schwingungsebene der entstehenden Kugelwelle überein mit der gemeinsamen Lage jener Ebenen. Fallen jene beiden Ebenen nicht zusammen, so ist die Schwingungsebene zu konstruieren als Normalebene zu der Vektordifferenz  $p_a - p_e$ , wie durch die Fig. 88a und 88b (a. f. S.) veranschaulicht wird. Hier sind  $p_a$  bzw.  $p_e$  nach der Normalen der

invariablen Ebene vor bzw. nach dem Übergange aufgetragen und zusammengesetzt nach der Parallelogrammregel zu dem Vektor  $\Delta p = p_a - p_e$ ; dieselbe Richtung wie  $\Delta p$  kommt dann dem Impuls-

Fig. 88a.

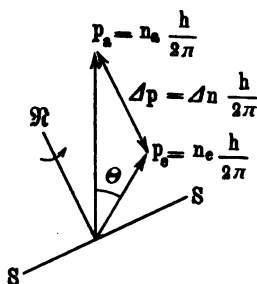
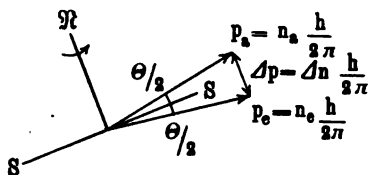


Fig. 88b.



moment  $\mathcal{N}$  der Kugelwelle zu; die Schwingungsebene, welche senkrecht zu  $\mathcal{N}$  steht, ist in den Figuren mit  $SS$  bezeichnet.

Die rechte Seite der Gl. (4) ist absolut genommen im allgemeinen kleiner als 1. In der Tat gilt  $(a - b)^2 > 0$ , also

$$(5) \quad a^2 + b^2 > 2ab,$$

und um so mehr

$$(5a) \quad a^2 + b^2 > 2ab \sin \gamma.$$

An die Stelle dieser Ungleichung tritt die Gleichung

$$(5b) \quad a^2 + b^2 = \pm 2ab \sin \gamma$$

nur in dem Falle, wo  $a = b$  und  $\sin \gamma = \pm 1$ ,  $\gamma = \pm \pi/2$  ist. In diesem Sonderfalle wird die rechte Seite von (4) gleich  $\pm 1$ . Also ist auch die linke Seite von (4), absolut genommen, im allgemeinen kleiner als 1, höchstens gleich 1:

$$(6) \quad |\Delta n| \leq 1.$$

Wir nehmen zunächst an, daß die Ebene des Impulsmomentes im Atom (die invariable Ebene) sich beim Übergange nicht ändert.  $\Delta n$  berechnet sich dann aus der algebraischen Differenz der beiden ganzen Quantenzahlen  $n_a$  und  $n_e$ , ist also selbst notwendig ganzzahlig.

Es gibt aber nur drei ganze Zahlen, die dem Absolutwerte nach nicht größer als 1 sind, nämlich die Zahlen

$$\Delta n = +1, \quad \Delta n = 0, \quad \Delta n = -1.$$

Im Falle  $\Delta n = \pm 1$  gilt Gl. (5b); die zugehörigen Werte von  $a$ ,  $b$  und  $\gamma$  sind völlig bestimmt und bereits bei Gl. (5b) angegeben. Im Falle  $\Delta n = 0$  muß nach Gl. (4) der Zähler der rechten Seite

verschwinden. Daraus folgt für  $a$ ,  $b$  und  $\gamma$ , daß entweder  $a = 0$  oder  $b = 0$  oder  $\sin \gamma = 0$  ( $\gamma = 0$  oder  $\pi$ ) sein muß.

Wir haben also bei ganzzahligem  $\Delta n$  die folgenden drei Möglichkeiten:

$$(7) \quad \Delta n = \begin{cases} +1 & a = b \text{ und } \gamma = +\pi/2 \\ 0 & a = 0 \text{ oder } b = 0 \text{ oder } \gamma = 0 \text{ bzw. } \pi \\ -1 & a = b \text{ und } \gamma = -\pi/2. \end{cases}$$

Nach den Bemerkungen auf S. 385 des vorigen Paragraphen ist das emittierte Licht im ersten und dritten Falle links bzw. rechts zirkular polarisiert, im zweiten Falle dagegen linear polarisiert.

Somit sind wir durch eine bemerkenswert scharfe Schlußweise, die an die unerbittliche Kraft zahlentheoretischer Schlüsse erinnert, von der Erhaltung des Impulsmomentes zu einem Auswahlprinzip und zu einer Polarisationsregel gelangt.

Das Auswahlprinzip besagt: Die azimutale Quantenzahl kann bei den Konfigurationsänderungen des Atoms höchstens um eine Einheit springen. Die Polarisationsregel fordert: Ändert sich die azimutale Quantenzahl um  $\pm 1$ , so ist das Licht zirkular polarisiert, ändert sie sich nicht, so ist es linear polarisiert.

Auswahlprinzip und Polarisationsregel rühren, ebenso wie die hier befolgte Schlußweise, von A. Rubinowicz<sup>1)</sup> her.

Bei zirkularer Polarisation ( $\Delta n = \pm 1$ ) gibt es eine ausgezeichnete Strahlrichtung (Normale zur Schwingungsebene, Achse des Impulsmomentes im Äther), in der die Polarisation zirkular erscheint, während sie in den abweichenden Strahlrichtungen mehr oder minder elliptisch bis linear beobachtet wird. Auch diese ausgezeichnete Achse der Polarisation ist durch unsere Betrachtung festgelegt. Gl.(4) gilt nämlich, wie wir sagten, nicht nur der Größe, sondern auch der Richtung nach: Wegen Gleichheit der Richtung muß die Achse des Impulsmomentes  $\mathcal{N}$ , das heißt die Achse der zirkularen Polarisation zusammenfallen mit der Normalen zur invariablen Ebene des Atoms vor und nach dem Übergange.

Dagegen bleibt bei linearer Polarisation ( $\Delta n = 0$ ) die Richtung der Polarisation unbestimmt; unsere Bestimmungsgleichung (4) nimmt die Form  $0 = 0$  an und sagt über die Richtung nichts aus. Wir können, über Rubinowicz hinausgehend, versuchen,

<sup>1)</sup> Bohrsche Frequenzbedingung und Erhaltung des Impulsmomentes. Physik. Zeitschr. 19, 441 u. 465 (1918).



diesen Mangel durch eine Hilfshypothese wettzumachen, indem wir sagen: Die Verteilung der Polarisation muß in jedem wirklichen Falle völlig bestimmt sein. Kennen wir die Atombahnen vor und nach dem Übergange, und bleibt die invariable Ebene erhalten, so ist diese Ebene und ihre Normale physikalisch gegeben. Innerhalb dieser Ebene aber ist keine Richtung vor der anderen ausgezeichnet. Die Symmetrieachse der Polarisationsverteilung darf daher keine Komponente besitzen, die eine dieser Richtungen bevorzugt. Sie kann also nur senkrecht zur invariablen Ebene stehen. Die andere Möglichkeit ist die, daß im Falle  $\Delta n = 0$  überhaupt keine Ausstrahlung auftritt, daß also die von uns bemerkte Unbestimmtheit einen Hinweis enthält auf eine tatsächliche Unmöglichkeit. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten bleibt von unserem Standpunkte aus einstweilen offen. Was an dieser Schlußweise wenig befriedigt, ist, auch abgesehen von ihrem zweideutigen Ergebnis, daß sie nicht kausal-physikalisch, sondern formallogisch vorgeht nach dem sogenannten Satz vom zureichenden Grunde.

Bisher haben wir angenommen, daß das Impulsmoment  $p$  des Atoms bei der Konfigurationsänderung seine Achse beibehält. Wir wollen nun allgemeiner voraussetzen, daß sich diese Achse, also auch die invariable Ebene des Atoms (die Bahnebene des Elektrons bei den einfachen Keplerbewegungen) ändert. Dann ist  $\Delta p$  vektoriell zu konstruieren aus den Impulsmomenten  $p_a$  und  $p_e$  vor und nach dem Übergange, vgl. Fig. 88a. Sei  $\Theta$  der Winkel zwischen den Achsen der beiden Impulsmomente vor und nach dem Übergange. Aus dem Pythagoras folgt

$$\Delta p = \sqrt{p_a^2 + p_e^2 - 2p_a p_e \cos \Theta};$$

wegen des in der Figur zum Ausdruck gebrachten Zusammenhangs zwischen den  $p$ ,  $\Delta p$  und  $n$ ,  $\Delta n$  gilt daher auch:

$$(8) \quad \Delta n = \sqrt{n_a^2 + n_e^2 - 2n_a n_e \cos \Theta},$$

zugleich ist nach Euklid in dem aus den Seiten  $p_a$ ,  $p_e$  und  $\Delta p$  gebildeten Dreieck die eine Seite ( $\Delta p$ ) im allgemeinen größer als die Differenz der beiden anderen Seiten ( $p_a$  und  $p_e$ ), also

$$\Delta p \geq |p_a - p_e|,$$

wofür wir auch wegen der Proportionalität zwischen  $p$  und  $n$  schreiben können

$$\Delta n \geq |n_a - n_e|.$$

Hier gilt das Gleichheitszeichen nur dann, wenn das Dreieck in eine Doppelgerade ausartet, also  $\Theta = 0$  ist, das heißt in dem bereits erledigten Falle gleichgerichteter  $p_a$  und  $p_e$ .

Das Impulsmoment  $\mathfrak{R}$  der Kugelwelle stimmt seiner Achse nach mit der Richtung von  $\Delta p$  überein, wie in der Figur angedeutet ist. Zugleich ist die Schwingungsebene  $SS$  als Normalenebene zu dieser Richtung eingezeichnet.

Nach Gl. (6) gilt nun

$$(10) \quad \Delta n \leq 1,$$

und nach (9) um so mehr

$$(11) \quad |n_a - n_e| \leq 1.$$

$n_a - n_e$  ist aber eine ganze Zahl; nach (11) ist diese ganze Zahl wieder nur der drei Werte fähig

$$n_a - n_e = +1, \quad n_a - n_e = 0, \quad n_a - n_e = -1.$$

Unser Auswahlprinzip gilt also auch unter der jetzigen allgemeineren Voraussetzung ohne Änderung: die azimutale Quantenzahl kann bei den Konfigurationsänderungen des Atoms höchstens um eine Einheit springen.

Im ersten und dritten Falle  $n_a - n_e = \pm 1$  ist auch  $\Delta n = 1$  wegen der aus (9) und (10) folgenden Doppelungleichung

$$|n_a - n_e| \leq \Delta n \leq 1,$$

daher gilt, wie bei (9) bemerkt,  $\Theta = 0$ . Die gegenseitige Lage der Vektoren  $p_a$  und  $p_e$  wird also durch Fig. 88a tatsächlich nicht richtig dargestellt; vielmehr artet diese Figur aus in eine solche, bei der  $p_a$ ,  $p_e$ ,  $\Delta p$  und  $\mathfrak{R}$  dieselbe Richtung haben. Wir befinden uns dann wieder unter den vorher betrachteten Bedingungen, und es gilt auch unsere Polarisationsregel ungeändert: Das Licht ist zirkular polarisiert, die Schwingungsebene stimmt überein mit der invariablen Ebene vor und nach dem Übergange.

Nicht so einfach liegen die Dinge im zweiten Falle  $n_a - n_e = 0$ , der durch Fig. 88b dargestellt wird; bezeichnen wir den gemeinsamen Wert von  $n_a$  und  $n_e$  mit  $n$ , so wird nach (8)

$$(12) \quad \Delta n = n \sqrt{2(1 - \cos \Theta)} = 2n \sin \Theta/2.$$

Aus  $n_a - n_e = 0$  folgt also jetzt nicht  $\Delta n = 0$ ; wir können also zunächst nicht, wie früher in Gl. (7), schließen auf  $a = 0$  oder  $b = 0$  oder  $\gamma = 0$  bzw.  $\pi$  und haben demnach von hieraus keinen Grund zu der Behauptung, daß das Licht linear polarisiert

sei. Vielmehr müssen wir auf Grund der bisherigen Überlegungen sagen, daß hier der allgemeine Fall der elliptischen Polarisation vorliegen könnte. Fig. 88b stellt in dem Vektor  $\mathfrak{N}$  die Achse des Impulsmomentes der elliptisch polarisierten Kugelwelle dar, welche mit der Richtung von  $\Delta p$  zusammenfällt; die zugehörige Schwingungsebene  $SS$  wird dann die Symmetrieebene zwischen  $p_a$  und  $p_e$ . Für den halben Winkel zwischen der Richtung von  $p_a$  und  $p_e$  ergibt sich dabei aus (10) und (12) die Einschränkung

$$(13) \quad \sin \Theta/2 \leq \frac{1}{2n}.$$

Wir werden im § 4 nochmals auf Fig. 88b zurückkommen und zeigen, daß auch hier die tatsächlichen Verhältnisse spezieller liegen, als sie in Fig. 88b dargestellt werden. Dazu wird es aber nötig, vorerst die Lage der Bahnen im Raum zu quanteln. Indem wir von der räumlichen Quantelung der Bahnen eine etwas kühne Anwendung machen, werden wir zu der die Gl. (13) und (12) verschärfenden Forderung

$$\Theta = 0$$

und

$$\Delta n = 0$$

kommen. Um dementsprechend Fig. 88b zu berichtigen, haben wir die beiden Vektoren  $p_a$  und  $p_e$  zusammenzuklappen; wir befinden uns dann wieder unter den Bedingungen von S. 389 und schließen entweder auf lineare Polarisation ( $\mathfrak{N} = 0$ ) und auf eine Symmetrieachse derselben, die auf der gemeinsamen Lage der invariablen Ebene vor und nach dem Übergange senkrecht steht, oder aber auf die Unmöglichkeit von Übergängen  $\Delta n = 0$ . Somit reduziert sich der zuletzt vorausgesetzte allgemeinere Fall verschieden gerichteter  $p_a$  und  $p_e$  (unter Vorwegnahme der Resultate des § 4) auf den vorangestellten Fall gleichgerichteter  $p_a$  und  $p_e$ , und zwar nicht nur bei wechselnden Quantenzahlen  $n_a - n_e = \pm 1$ , sondern auch bei gleichbleibenden Quantenzahlen  $n_a - n_e = 0$ .

Im ganzen haben wir also das merkwürdige Resultat: Die invariable Ebene des atomaren Planetensystems (im einfachsten Keplerschen Falle die Bahnebene) bleibt nicht nur bei den stationären Bewegungen selbst, sondern auch bei den Übergängen aus einer solchen Bewegung in eine andere erhalten („invariabel“). Wenn bei diesen Übergängen eine Änderung der azimuthalen Quantenzahl um

eine Einheit stattfindet, ist das ausgestrahlte Licht zirkular polarisiert. Wenn die azimutale Quantenzahl ungeändert bleiben soll, haben wir lineare Polarisation oder es gibt überhaupt keine solchen Übergänge mit Ausstrahlung. Der allgemeine Fall der elliptischen Polarisation wird durch die Quantenbedingungen (bei vervollständigter räumlicher Quantelung) unterdrückt.

Vielleicht sind wir mit unserer Aussage, daß die invariable Ebene bei den Atomübergängen unter allen Umständen erhalten bleibe, etwas zu weit gegangen, vielleicht auch mit der Behauptung, daß die Differenz von  $n_a$  und  $n_e$  niemals größer als 1 werden könne. Unter Umständen mögen solche Vorgänge immerhin möglich sein. Was wir verneinen müssen, ist nur, daß sie mit monochromatischer Ausstrahlung verbunden sein können. Erst die vorausgesetzte Koppelung zwischen Atom und Äther führte uns auf unser Auswahlprinzip usw., erst das Zusammenwirken der beiden Forderungen, daß Energie und Impulsmoment auf den Äther übertragen werde, erzeugte Gl. (1) von S. 387, aus der sich unsere weiteren Schlüsse ableiteten. Vorgänge, die nichts mit monochromatischer Wellenstrahlung zu tun haben, unterliegen nicht dem Auswahlprinzip. Wir denken z. B. (vgl. S. 291) an die Elektronenstöße, durch die ein Atom aus seinem natürlichen in einen angeregten Zustand geworfen wird. Hier handelt es sich nicht um die Kombination Atom und Äther, sondern um die Kombination Atom und stoßendes Elektron. Mit dem Auswahlprinzip haben solche Vorgänge nichts zu tun.

Außer dem kräftefreien Atom müssen wir nun, um die Behandlung des Zeeman- und Starkeffektes vorzubereiten, ein Atom betrachten, das sich in einem äußeren Kraftfeld befindet. Wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, läßt sich die Polarisationsregel an einem kräftefreien Atom nicht bestätigen, da bei diesem für die Beobachtung keine Raumrichtung vor der anderen ausgezeichnet ist; erst bei einem äußeren Kraftfeld tritt unsere Polarisationsregel praktisch in Wirksamkeit.

Wir nehmen das Kraftfeld als elektrisches Feld an. Wegen der Größenordnung der Atomabmessungen kann es jedenfalls als homogen behandelt werden. Die Kraft hat also überall gleiche Größe und Richtung. Wir bestimmen das Moment der Kraft für einen festen Punkt  $O$  des Atoms, z. B. für den Kern in einem beliebigen Aufpunkte  $P$ , und stellen es durch einen Vektor dar (senkrecht auf der

Ebene durch  $O, P$  und die Krafrichtung). Dieser Vektor hat dann in der Krafrichtung die Komponente Null. Nach der Mechanik bestimmt das Kraftmoment die Änderung des Impulsmomentes; das Impulsmoment ist dabei zu berechnen als Summe der Impulsmomente aller Massenteile des Atoms in bezug auf denselben Punkt  $O$  und ist ebenfalls darzustellen durch einen Vektor. Seine Komponente nach der Krafrichtung bleibt nun wegen des Verschwindens der entsprechenden Komponente des Kraftmomentes konstant, während die Komponente in der Ebene senkrecht dazu dauernd verändert wird. Der Flächensatz gilt also in seiner speziellen Form, als Satz von der Erhaltung der Flächengeschwindigkeit, nur für die Krafrichtung selbst; nur für diese haben wir eine Flächenkonstante.

Infolgedessen können wir auch nur für diese Richtung die Erhaltung des Impulsmomentes bei der Koppelung des Atoms mit dem Äther fordern. Man erkennt dies schon daraus, daß wir für die zur Krafrichtung senkrechten Komponenten des Impulsmomentes gar keine bestimmten konstanten Beträge angeben können, die beim Emissionsvorgang vom Atom auf den Äther übertragen werden sollten. Diese Komponenten wechseln ja im Atom mit der Bewegungsphase desselben; also würde auch ihr Unterschied in der Anfangs- und Endkonfiguration abhängen von der Bewegungsphase, in der wir uns die Anfangskonfiguration abgebrochen und die Endkonfiguration aufgenommen denken. In Wirklichkeit aber muß der Ausstrahlungsvorgang ein bestimmter, von derartigen Willkürlichkeiten freier sein. Wir schließen hieraus, daß nur die nach der Krafrichtung genommene konstante Komponente des Impulsmomentes die Ausstrahlung bestimmen kann.

Diese Impulsmomentkomponente, nicht das ganze Impulsmoment, wird jetzt nach der Quantentheorie gleich  $nh/2\pi$ .  $n$  heiße nunmehr die äquatoriale Quantenzahl; die Kraftlinienrichtung nehmen wir zur  $x$ -Achse, die dazu senkrechte  $xy$ -Ebene heiße Äquatorebene. Unsere jetzige Quantenzahl  $n$  bezieht sich auf den Umlauf in der Äquatorebene, nicht wie früher auf denjenigen in der invariablen Ebene.  $\mathcal{N}$ , sei dementsprechend die Komponente des Impulsmomentes der ausgestrahlten Kugelwelle für die Krafrichtung. Ihre Darstellung durch die Amplituden- und Phasenkonstanten der Kugelwelle entnehmen wir Gl. (23) aus Zusatz 15. Da wir jetzt unser Koordinatensystem nach dem Kraftfelde orientiert haben, nicht wie

früher nach der Schwingungsebene, treten drei Amplitudenkonstanten,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , auf, von denen sich die dritte,  $c$ , auf die  $z$ -Achse bezieht, während bei der früheren Orientierung nach der Schwingungsebene diese dritte Amplitudenkonstante fortfiel; außerdem kommt in der angezogenen Gl. (23) eine Phasenkonstante  $\gamma$  vor, welche die Phasendifferenz zwischen der  $a$ - und  $b$ -Schwingung ( $x$ - und  $y$ -Komponente) bedeutet. Unsere Darstellung von  $\mathfrak{N}_z$  lautet nunmehr:

$$(14) \quad \mathfrak{N}_z = \frac{h}{2\pi} \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2 + c^2}.$$

Diese  $z$ -Komponente des Ätherimpulsmomentes muß gleich sein der Änderung der entsprechenden Atomimpulskomponente. Wir fordern also

$$(15) \quad \mathfrak{N}_z = \frac{h}{2\pi} \Delta n,$$

wo  $\Delta n$  die Änderung unserer jetzigen äquatorialen Quantenzahl, also einfach die algebraische Differenz zwischen ihrem Anfangswerte  $n_a$  und ihrem Endwerte  $n_e$  ist.

Aus (14) und (15) folgt

$$(16) \quad \Delta n = \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2 + c^2}.$$

Wir können nun ganz wie früher schließen:

Die rechte Seite von (16) ist absolut genommen notwendig  $\leq 1$ , es ist nämlich wie in (5) im allgemeinen

$$a^2 + b^2 > 2ab,$$

also um so mehr

$$a^2 + b^2 + c^2 > 2ab \sin \gamma.$$

Gleich  $\pm 1$  kann die rechte Seite von (16) hiernach nur dann werden, wenn gleichzeitig gilt

$$a = b, \quad c = 0, \quad \sin \gamma = \pm 1.$$

Demnach muß auch die linke Seite von (16) notwendig zwischen den Grenzen  $\pm 1$  liegen. Da sie als Differenz zweier ganzer Zahlen selbst ganzzahlig ist, ist sie nur der drei Werte fähig.

$$\Delta n = +1, 0, -1.$$

Für  $\Delta n = \pm 1$  ist

$$a = b, \quad c = 0, \quad \sin \gamma = \pm 1.$$

Wir haben eine (links bzw. rechts) zirkular polarisierte Kugelwelle. Ihre Schwingungsebene ist die Äquatorebene

(senkrecht zur Krafrichtung), ihre ausgezeichnete Achse fällt mit der Krafrichtung zusammen. Die Schwingungskomponente in der Krafrichtung (gemessen durch die Amplitude  $c$ ) verschwindet. Die Schwingungsellipse wird zu einem senkrecht gegen die Krafrichtung gelegenen Schwingungskreise.

Für  $\Delta n = 0$  ist nach (16) entweder  $a = 0$  oder  $b = 0$  oder  $\sin \gamma = 0$ . Wir möchten hieraus schließen, daß allein die  $x$ -Komponente des Vektorpotentials vorhanden sein kann. Dieser Schluß gründet sich (vgl. S. 391) auf die Erwägung, daß der Schwingungsvorgang in der entstehenden Kugelwelle ein ganz bestimmter sein muß und daß er keine Richtung der  $xy$ -Ebene vor der anderen auszeichnen darf. Geben wir dies zu, so folgt, daß die entstehende Kugelwelle linear polarisiert ist und daß sie die Krafrichtung zur Symmetrieachse der linearen Polarisation hat.

Wir können also auch beim Vorhandensein eines äußeren Kraftfeldes Polarisationsregel und Auswahlprinzip bestätigen mit denjenigen Abänderungen, welche durch die Existenz einer ausgezeichneten Krafrichtung gegeben sind. Die Polarisationsregel besagt, daß die Symmetrieachse der linearen bzw. die ausgezeichnete Achse der zirkularen Polarisation jetzt mit der Krafrichtung übereinstimmen sollen, während dieselben Achsen früher nur relativ zum Bewegungszustande des Atoms orientiert waren, im Raum aber jede beliebige Lage haben konnten. Das Auswahlprinzip bezieht sich jetzt lediglich auf die äquatoriale Quantenzahl, welche der Komponente des Atomimpulsmomentes nach der Kraftlinienrichtung ebenso zugeordnet ist wie die frühere azimutale Quantenzahl dem ganzen Impulsmoment. Durch diese Einschränkung auf eine Komponentenrichtung wird die Wirkung des Auswahlprinzips ersichtlich abgeschwächt. Besonders einfach sieht man dies unter den Voraussetzungen des § 4 (Limes eines Kraftfeldes von der Intensität Null) ein. Die azimutale Quantenzahl  $n$  läßt sich dort zerlegen in zwei Teile, die äquatoriale  $n_1$  und die „Breitenquantenzahl“  $n_2$ . Indem wir diese Zerlegung und den dadurch bedingten Wechsel in der Bezeichnung ( $n_1$  statt des bisherigen  $n$  für die äquatoriale,  $n$  für die azimutale Quantenzahl) übernehmen, können wir sagen: Unser Auswahlprinzip bindet nur  $n_1$  und läßt  $n_2$  frei. Dadurch wird aber auch die Bindung von  $n$  zum Teil behoben. Statt  $|\Delta n| \leq 1$

im kräftefreien Fall haben wir nämlich jetzt  $|\Delta n_1| \leq 1$ , dagegen

$$\Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2 = \begin{pmatrix} \pm 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Delta n_2.$$

Wegen der Freiheit von  $\Delta n_2$  ist also  $\Delta n$  jetzt befähigt, auch Werte oberhalb 1 (bzw. unterhalb  $-1$ ) anzunehmen.

Wir machen hiervon eine Anwendung, indem wir von dem bisher betrachteten Felde mit bekannter Kraftlinienrichtung übergehen zu einem Felde mit unbekanntem und von Atom zu Atom etwa wechselndem Kraftlinienverlauf.

Elektrisch wird ein solches Feld durch eine Entladungsröhre von hoher Stromdichte verwirklicht. Hier treten freie Ladungen auf, welche zentrische Kraftfelder von zufällig verteilter Lage bewirken. Verschiedene Atome stehen dann unter dem Einfluß von Kräften verschiedener Richtung, und dasselbe Atom unterliegt zeitlich wechselnden Kräften.

In diesem Falle ist die Komponente des Impulsmomentes nach der Kraftlinienrichtung und die zugehörige äquatoriale Quantenzahl unbeobachtbar, da ja die Kraftlinienrichtung nicht definiert ist. Nur diese äquatoriale Quantenzahl wird aber durch das Auswahlprinzip beschränkt. In der allein beobachtbaren azimutalen Quantenzahl kommt das Auswahlprinzip nicht zur Geltung. Wir gelangen so zu folgendem Schlusse, der sich in der Erfahrung vortrefflich bewährt (vgl. den folgenden Paragraphen, S. 403): Durch hohe elektrische Stromdichte in der Entladungsröhre wird das Auswahlprinzip aufgehoben.

Was wir hier von der (einseitig gerichteten) elektrischen Kraft gesagt haben, werden wir auch auf die magnetische Kraft übertragen, allerdings mit einigen Abänderungen in der Begründung, derentwegen wir auf § 5 verweisen.

Schließlich haben wir noch von einer ganz anders gearteten Gedankenreihe zu sprechen, durch die Bohr in seinen neuesten Untersuchungen<sup>1)</sup> zu denselben Ergebnissen wie wir gelangt und dieselben zum Teil noch wesentlich überholt. Bohr stellt ein allgemeines „Korrespondenzprinzip zwischen Wellentheorie und Quantentheorie“ auf, welches der Quantentheorie als etwas Fremdartiges hinzugefügt wird. Wir skizzieren es hier nur für den einfachsten Fall reiner periodischer Bahnen; seine allgemeine Formulierung tragen wir in Zusatz 16 am Schlusse des Buches nach.

<sup>1)</sup> Kopenhagener Akademie 1918 (bisher erschienen Teil 1 und 2).



Bei einem periodisch umlaufenden mechanischen System gehört zu den stationären Bahnen unendlich großer Quantenzahl eine Umlaufzahl, die übereinstimmt mit der nach der Quantentheorie berechneten Schwingungszahl beim Übergange des Elektrons aus einer solchen stationären Bahn in eine Nachbarbahn (in eine Bahn, deren Quantenzahl sich nur um eine Einheit von der ursprünglichen Quantenzahl unterscheidet). Da nach der klassischen Strahlungstheorie die Umlaufzahl eines Elektrons mit der Schwingungszahl der von ihm ausgesandten Lichtwelle übereinstimmt, und da andererseits in den atomaren Systemen vom Bohrschen Typus die Umlaufzahl mit wachsender Quantenzahl zu Null abnimmt, können wir sagen, daß im Gebiete unendlich langsamer Schwingungen klassische Theorie und Quantentheorie bezüglich der Schwingungsfrequenzen zusammenfallen — in Analogie zur Theorie der Wärmestrahlung, wo ebenfalls im Gebiete unendlich langsamer Schwingungen die Ergebnisse der klassischen Theorie von der Quantentheorie sowie von der Erfahrung bestätigt werden. Die klassische Theorie macht aber nicht nur über die Frequenz, sondern auch über Polarisation und Intensität der ausgesandten Schwingungen bestimmte Aussagen. Man wird nicht anstehen, diese Aussagen im Gebiete der unendlich langsamen Schwingungen nach dem eben Gesagten für zuverlässig zu halten. Bohr überträgt nun diese Aussagen extrapolatorisch auch auf das Gebiet der schnellen Schwingungen, also von den unendlich großen auf die endlichen Quantenzahlen. Die Berechtigung hierzu ist keineswegs einleuchtend und kann nur durch die Übereinstimmung mit der Erfahrung erwiesen werden. Diese spricht in der Tat sehr für die Bohrsche Extrapolation. Bohr leitet nämlich auf diesem Wege nicht nur die Polarisationsregel und das Auswahlprinzip, sowie die Ungültigkeit desselben beim Hinzutreten äußerer Kräfte ab, sondern er bzw. sein Schüler Kramers<sup>1)</sup> finden auch bei der in solcher Weise durchgeführten Bestimmung der Intensität der Spektrallinien eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Unser Ziel in den vorangehenden Ausführungen war das umgekehrte wie dasjenige von Bohr: Unter Verzicht auf Vollständigkeit in der Ermittlung der wellentheoretischen Bestim-

---

<sup>1)</sup> H. A. Kramers, Intensities of Spectral Lines, Kopenhagener Akademie 1919, S. 287.

mungstücke des Ausstrahlungsvorganges wollten wir Wellentheorie und Quantentheorie nach dem einleuchtenden Grundsatz der Erhaltung von Energie und Impuls aneinander angleichen und die begriffliche Verträglichkeit beider Standpunkte nachweisen. Dagegen hat Bohr in seinem Korrespondenzprinzip (er bezeichne es selbst als ein „formales“ Prinzip) einen Zauberstab gefunden, welcher ohne Wegräumung der begrifflichen Schwierigkeiten die Ergebnisse der klassischen Wellentheorie für die Quantentheorie direkt nutzbar zu machen gestattet; übrigens weist auch er bei der Diskussion seiner Resultate auf die Erhaltung des Impulsmomentes, als einer möglichen Erklärungsweise derselben, un- abhängig von und gleichzeitig mit Rubinowicz, hin. Es ist erfreulich, daß unsere und die Bohrsche Methode trotz ihre entgegengesetzten Ausgangspunkte sich in ihren wesentlichen Ergebnissen begegnen. Nur in einem Punkte zeigt sich eine Verschiedenheit: Wir fanden bei Übergängen von gleichbleibender azimuthaler Quantenzahl ( $\Delta n = 0$ ) zwei Möglichkeiten, zwischen denen wir nicht entscheiden konnten: Lineare Polarisation senkrecht zur Bahnebene oder überhaupt keine Ausstrahlung. Bohr dagegen schließt (vgl. Zusatz 16, Nr. 6) bei wasserstoffähnlichen und annähert auch bei wasserstoffunähnlichen Atomen auf das Verbot solcher Übergänge, also auf die zweite unserer beiden Möglichkeiten es sei denn, daß äußere Felder vorhanden sind, die das Auswahlprinzip durchbrechen. Bohr hat also für den kräftefreien Fall ein schärferes Auswahlprinzip als wir. Wir werden bei der folgenden Diskussion der einschlägigen Erfahrungen auf diesen Unterschied zurückkommen und werden dabei die Bohrsche verschärfte Fassung des Auswahlprinzips bestätigen. Bereits im vorigen Kap. § 4 haben wir in den punktierten Linien der Fig. 81b, 82b usw. die Regel dieses Bohrschen Auswahlprinzips angewendet.

### § 3.

#### Prüfung des Auswahlprinzips an der Erfahrung bei wasserstoffähnlichen und -unähnlichen Spektren.

Als einfachste Anwendung des Auswahlprinzips betrachten wir zunächst die Wasserstofflinien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$ . Allerdings können sie, da ihre Feinstruktur bisher experimentell nicht aufgelöst ist, nicht zur empirischen Bestätigung, sondern nur zur allgemeinen Erläuterung des Prinzips dienen.

$H_\alpha$  bedeutet den Übergang von der Quantenzahl  $m + m' = 3$  zur Quantenzahl  $n + n' = 2$ . Wir stellen diesen Übergang dar durch das Schema:

	$n'$	$n$		$m$	$m'$	
<i>I</i>	0	2	←	3	0	<i>a</i>
<i>II</i>	1	1	←	2	1	<i>b</i>
				1	2	<i>c</i>

Die Bezeichnungen *I*, *II*, *a*, *b*, *c* sind die früheren (vgl. S. 344): *I*, *II* bezieht sich auf die Endbahn und unterscheidet die beiden Dublettgruppen voneinander; *a*, *b*, *c* bezieht sich auf die Anfangsbahn und bezeichnet der Reihe nach die drei Triplettkomponenten, in die jede Dublettgruppe zerfällt.

Das Auswahlprinzip beschränkt die Übergänge der azimuthalen Quantenzahlen ( $m, n$ ), läßt aber die radialen Quantenzahlen ( $m', n'$ ) uneingeschränkt; die Differenz  $m - n$  (früher mit  $\Delta n$  bezeichnet) soll nach Bohr nur die Werte  $\pm 1$  haben können. Dieser Bedingung genügen die Übergänge *Iac* sowie *IIb*, nicht aber der Übergang *IIa*, bei dem  $m = 3$  in  $n = 1$ , also um zwei Einheiten springen würde; auch nicht die Übergänge *Ib*, *IIc*, bei denen  $m = n$  ist. Nach dem Auswahlprinzip soll also  $H_\alpha$  aus drei Linien bestehen, die in unserem Schema durch Pfeile kenntlich gemacht sind. In Fig. 81 b sind diese drei Linien ausgezogen, die übrigen drei punktiert.

Für  $H_\beta$  ( $m + m' = 4$ ,  $n + n' = 2$ ) sieht das entsprechende Schema so aus:

	$n'$	$n$		$m$	$m'$	
<i>I</i>	0	2	←	4	0	<i>a</i>
<i>II</i>	1	1	←	3	1	<i>b</i>
				2	2	<i>c</i>
				1	3	<i>d</i>

Hier sind die Übergänge *Ibd* sowie *IIc* möglich; dagegen ist der Übergang *Ia* (Kreisbahn in Kreisbahn, also nach der Verabredung über die Abstufung der Intensitäten auf S. 344 die erwartungsgemäß stärkste Linie) durch unser Auswahlprinzip verboten, ebenso die Linien *Ic*, *IIa*, *IIb* und *IIc*, weil sie eine Veränderung der azimuthalen Quantenzahl um zwei, drei oder null Einheiten bedingen würden. In Fig. 82 b sind die zugehörigen Linien punktiert eingetragen.  $H_\beta$  besteht also nicht aus 2.4

= 8 Komponenten, sondern ebenso wie  $H_a$  nur aus deren drei. Dieselbe Zahl bleibt auch bei den Linien  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  ... als Anzahl der reellen Komponenten bestehen, bei zunehmender Zahl der irrealen nach dem Auswahlprinzip ausfallenden Komponenten.

Ungleich lehrreicher und mannigfaltiger liegen die Verhältnisse bei den wasserstoffähnlichen Linien von  $\text{He}_+$ , deren Feinstruktur durch Paschen aufgedeckt ist (vgl. S. 348). Wir verweisen auf die Fig. 83b, 84 und 85, und zwar sowohl auf das theoretische Schema in den oberen Zeilen wie auf die experimentellen Aufnahmen im Gleichstrom, die darunter stehen.

Im einzelnen wird es genügen, die Liniengruppe  $\lambda = 4686$  zu betrachten, welche, entsprechend dem Übergange von  $m + m' = 4$  in  $n + n' = 3$  durch das folgende Schema dargestellt wird:

	$n'$	$n$		$m$	$m'$	
<i>I</i>	0	3		4	0	<i>a</i>
<i>II</i>	1	2		3	1	<i>b</i>
<i>III</i>	2	1		2	2	<i>c</i>
				1	3	<i>d</i>

Von dem Quartett *III* fallen drei Linien aus, die dem Übergange von  $m = 4, 3$  und  $1$  in  $n = 1$  entsprechen; von den Quartetten *II* und *I* werden je zwei Linien durch das Auswahlprinzip unterdrückt, nämlich diejenigen, die dem Übergange  $m = 4$  und  $m = 2$  in  $n = 2$  bzw. dem Übergange  $m = 3$  und  $m = 1$  in  $n = 3$  entspricht. Die betreffenden Linien sind in Fig. 83b punktiert gezeichnet. Von den  $3 \cdot 4 = 12$  Komponenten der Liniengruppe bleiben also nur 5 als real übrig.

Dieselbe Zahl realer Komponenten, nämlich 5, tritt auch bei den Liniengruppen  $\lambda = 3203$  und  $\lambda = 2733$  in Fig. 84 und 85 auf. Die Zahl der durch das Auswahlprinzip unterdrückten irrealen Komponenten wächst bei diesen Liniengruppen auf 10 bzw. 13 an.

Der Vergleich unserer theoretischen Feinstruktur mit der von Paschen ermittelten experimentellen wurde schon in Kapitel 5 durchgeführt; nicht nur die Lage der beobachteten Linien, sondern auch das Fehlen der im theoretischen Bilde punktierten Komponenten wurde dabei durch das Experiment bestätigt. (Lediglich bei den Komponenten *Id* und *III d* in Fig. 83b zeigte sich ein Unterschied; diese Komponenten haben im Experiment eine sehr schwache Intensität, während sie nach dem Auswahlprinzip

die Intensität Null haben sollten. Wir sehen in dieser geringfügigen Unstimmigkeit die beginnende Wirkung elektrischer Felder, die uns sogleich bei der Funkenanregung in voller Ausbildung entgegentreten wird.) Im ganzen liefern also die Fig. 83b, 84 und 85 eine überzeugende Bestätigung des Auswahlprinzips.

Aber auch die vollständige Durchbrechung des Auswahlprinzips in Fig. 83a, die bei großer Stromdichte in der Röhre aufgenommen ist, entspricht ganz unserer Auffassung. Die elektrischen Felder, die bei dieser Anregung mitwirken, setzen unser Auswahlprinzip, wie wir S. 398 sahen, außer Kurs. Deshalb treten hier alle bei der Liniengruppe 4686 möglichen  $3 \cdot 4 = 12$  Komponenten tatsächlich auf, und zwar etwa mit denjenigen Intensitäten, die wir nach unserer mutmaßlichen Intensitätsregel von S. 344 erwarteten.

Von einer Bestätigung der Polarisationsregel kann in den bisher betrachteten Fällen keine Rede sein. Wir wissen zwar, daß bei Änderung der azimutalen Quantenzahl um  $\pm 1$  das ausgestrahlte Licht zirkular polarisiert sein soll und daß dabei die ausgezeichnete Achse der Zirkularpolarisation senkrecht gegen die vor und nach dem Übergange übereinstimmende Bahnebene (Ebene der Keplerellipse) gerichtet ist. Aber diese Bahnebene hat keine bestimmte Orientierung im Raume, weder bei Abwesenheit eines äußeren Feldes (Gleichstromanregung) noch bei Wirkung allseitig ungeordneter Felder (Funkenanregung); infolgedessen muß das ausgestrahlte Licht, das durch Überlagerung der verschiedenen und verschieden orientierten Einzelprozesse entsteht, unpolarisiert erscheinen.

In schlagender Weise bewährt sich andererseits unser Auswahlprinzip bei den wasserstoffunähnlichen Spektren<sup>1)</sup>, sobald wir deren Deutung aus Kap. 4, § 6 zugrunde legen. Diese faßt sich folgendermaßen zusammen: Der Term der Hauptserie („p-Term“) gehört zur azimutalen Quantenzahl 2, der Term der I. Nebenserie („d-Term“) zur azimutalen Quantenzahl 3, der Term der Bergmannserie („b-Term“) zur azimutalen Quantenzahl 4. Während also die azimutale Quantenzahl in jeder Serie fest ist, ist die radiale Quantenzahl variabel, und zwar von 0 bis  $\infty$ . Diese Deutung wurde gestützt einerseits durch die untere Begrenzung für die Veränderlichkeit der Laufzahl in jeder Serie ( $m = n + n'$

<sup>1)</sup> Vgl. W. Kossel und A. Sommerfeld, Auswahlprinzip und Verschiebungssatz bei Spektrallinien. Verh. d. D. Phys. Ges., April 1919.

= 2, 3, 4 für die Hauptserie, die I. Nebenserie und die Bergmannserie), andererseits durch die Anregungsbedingungen für die einzelnen Serien, vor allem aber durch die allgemeine Rydberg-Ritzsche Form des Serienterms. Von der Betrachtung des Terms der II. Nebenserie (des „s-Terms“) hatten wir ursprünglich Abstand genommen wegen des halbzahligen Charakters seiner Laufzahl ( $m + \frac{1}{2}$  statt  $m$ , vgl. Kap. 4, S. 231), der nach den Regeln der Quantentheorie unverständlich war. Man kann aber in Zweifel ziehen, ob die Halbzahligkeit des s-Terms (außer etwa bei den Alkalien) durch die Tatsachen wirklich gefordert wird, ob sie nicht vielmehr einigermaßen konventionell den Alkalien nachgebildet ist. Um die nachfolgenden Gesetzmäßigkeiten voll zu entwickeln, müssen wir jedenfalls auch den s-Term in den Rahmen unserer Deutung einbeziehen und annehmen, daß derselbe zur azimuthalen Quantenzahl  $n = 1$  gehört. Bei beliebig gelassener radialer Quantenzahl  $n$  nimmt dann die Laufzahl  $m = n + n'$  in der II. Nebenserie alle Werte an von  $m = 1$  bis  $m = \infty$ .

Es handelt sich nun um die Frage, welche Kombinationen von Serientermen normalerweise auftreten können und welche nur durch starke elektrische Felder zu erzwingen sind.

Die Antwort auf diese Frage gibt unser Auswahlprinzip in der von Bohr verschärfte Form. Wir haben nach diesem nur solche Kombinationen des s-, p-, d-, b-Terms zu erwarten, in denen die azimuthale Quantenzahl um eine Einheit differiert.

Schreiben wir uns die Reihe der Serienterme nach wachsender azimuthaler Quantenzahl hin:

$$\begin{array}{l}
 \text{II. N. S.} \quad \left. \begin{array}{l} \curvearrowright n = 1, \\ \curvearrowright n = 2, \\ \curvearrowright n = 3, \\ \curvearrowright n = 4, \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{s-Term} \\ p- \\ d- \\ b- \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \curvearrowleft \text{H. S.} \\ \curvearrowleft \text{I. N. S.} \\ \curvearrowleft \text{B. S.} \end{array} \right\}
 \end{array}$$

Die Pfeile rechts neben den Termen markieren solche Übergänge, bei denen die azimuthale Quantenzahl um 1 abnimmt ( $n_a - n = +1$ ), diejenigen auf der linken Seite solche, bei denen diese Quantenzahl um 1 zunimmt ( $n_a - n = -1$ ).

Zum Beispiel entsteht die Hauptserie durch den an oberster Stelle stehenden Übergang rechts, entsprechend ihrem Symbol

$$\nu = (3/2, s) - (m, p), \quad m = 2, 3, 4 \dots$$

Charakteristisch ist dabei die Kombination des p-Terms ( $n_a = 2$ ) mit dem s-Term ( $n_s = 1$ ); die Größe der Zahl  $m$ , die nach unserer Auffassung durch die radiale Quantenzahl bestimmt wird

( $m = n + n'$ , im vorliegenden Falle  $m = 2 + n'$ ), bleibt frei. Offenbar läßt unser Auswahlprinzip ebensowohl die Serien

$$\nu = (5/2, s) - (m, p), \quad \nu = (7/2, s) - (m, p) \dots$$

zu, welche ebenfalls dem Übergange von  $n_a = 2$  in  $n_e = 1$  entsprechen. Sie treten als sogenannte Kombinationslinien auf; daß sie seltener und schwächer sind als die eigentliche Hauptserie, erklärt sich schon daraus, daß hier die Zahl  $m$  größer als 2 (im allgemeinen mindestens gleich 3 bzw. 4) sein muß, um ein positives  $\nu$ , also einen mit Energieabgabe vor sich gehenden Ausstrahlungsprozeß zu ermöglichen.

Die I. Nebenserie wird durch den in unserer Tabelle rechts in der Mitte stehenden Übergang gekennzeichnet, entsprechend der Serienformel

$$\nu = (2, p) - (m, d), \quad m = 3, 4, 5 \dots$$

Wesentlich ist dabei die Kombination des  $p$ -Terms mit dem  $d$ -Term ( $n_e = 2$  und  $n_a = 3$ ); statt  $(2, p)$  könnte nach unserem Auswahlprinzip auch  $(3, p)$ ,  $(4, p)$  stehen, in welchem Fall aber der Minimalwert von  $m$  sich über 3 hinaus erhöhen müßte, was mit einer Schwächung der betreffenden Linien verbunden sein würde. Tatsächlich werden auch solche Übergänge beobachtet, wenn auch seltener als die Linien der I. Nebenserie.

Der unterste Pfeil rechts führt zu dem Symbol der Bergmannserie

$$\nu = (3, d) - (m, b), \quad m = 4, 5, 6 \dots$$

oder auch zu der Bergmannserie höherer Ordnung

$$\nu = (4, d) - (m, b), \quad m = 5, 6, 7 \dots$$

Der oberste Pfeil links gehört zu der II. Nebenserie. Ihre Darstellung lautet:

$$\nu = (2, p) - (m + \frac{1}{2}, s), \quad m = 2, 3, 4.$$

Bei entsprechender Erhöhung der Minimalzahl von  $m$  kann man statt  $(2, p)$  wiederum  $(3, p)$ ,  $(4, p)$  ... schreiben.

Die beiden unteren Pfeile links führen auf Serien, die z. B. bei Na beobachtet werden, von der Form

$$\nu = (3, d) - (m, p), \quad m = 4, 5, 6 \dots$$

$$\nu = (4, b) - (m, d), \quad m = 5, 6, 7 \dots$$

Sie sind entsprechend den hier erforderlichen hohen Minimalwerten von  $m$  seltener und schwächer als die vorher behandelten bekannteren Serien.

Zusammenfassend stellen wir fest: Diejenigen Kombinationen, die unser nach Bohr verschärftes Auswahlprinzip

in erster Linie zuläßt, führen auf die häufigsten und stärksten Serien (Hauptserie, I. und II. Nebenserie, Bergmannserie). Für das seltenere Vorkommen der von unserem Prinzip außerdem zugelassenen Kombinationen lassen sich einleuchtende Gründe anführen. Wir dürfen diese Feststellung ansehen entweder als eine Bestätigung unseres Auswahlprinzips oder, wenn wir dieses als theoretisch gesichert anerkennen, als eine abermalige Bewährung unserer Deutung der verschiedenen Serienterme (einschließlich des  $s$ -Terms).

Wir kommen sodann zu solchen Kombinationen, bei denen sich die azimutale Quantenzahl nicht ändert ( $n_a - n_e = 0$ ). Sie sind nach der Bohrschen Ableitung des Auswahlprinzips nicht zugelassen. Diese Kombinationen führen auf Serien der folgenden Bauart:  $\nu = (2, p) - (m, p)$ ,  $\nu = (\frac{3}{2}, s) - (m + \frac{1}{2}, s)$ ,  $\nu = (3, d) - (m, d)$ . Die erste derselben ist als sogenannte III. Nebenserie von Lenard bei den Alkalien gefunden, beim neutralen He sind die beiden ersten Serien von Stark im elektrischen Felde beobachtet. Jedenfalls kann man sagen, daß diese Serien viel seltener und schwerer erscheinen, als die vorher behandelten. Wichtig ist insbesondere für uns die Mitwirkung eines elektrischen Feldes, die Stark bei der Erzeugung der fraglichen Heliumserien nötig hatte. Wir müssen daraus schließen, daß Übergänge von unveränderter azimutaler Quantenzahl nur durch elektrische Felder ermöglicht werden und im kräftefreien Falle verboten sind. Dies stimmt mit der Bohrschen Auffassung des Auswahlprinzips überein, während unsere Ableitung desselben an dieser Stelle eine Lücke ließ.

Es ist gerade diese generelle Erfahrung bei den wasserstoffunähnlichen Spektren, welche uns veranlaßte, die verschärfte Bohrsche Fassung des Auswahlprinzips anzunehmen. Allerdings läßt sich dieselbe in Strenge nur für die ebenen, wasserstoffähnlichen Bahnen beweisen; ihre Erweiterung auf wasserstoffunähnliche Bahnen ist nur näherungsweise möglich (vgl. Zusatz 16, Nr. 6).

Wir kommen schließlich zu solchen Kombinationen, die sowohl durch die Bohrsche wie durch unsere Fassung des Auswahlprinzips normalerweise ausgeschlossen werden. Es sind dies Fälle, in denen die azimutale Quantenzahl um zwei oder mehr Einheiten beim Übergange springen würde. Hierher gehört insbesondere der durch den oberen punktierten Pfeil der Tabelle hervorgehobene Übergang vom  $d$ -Term in den  $s$ -Term. Dieser ist von Stark beim neutralen He im intensiven elektrischen



Felde beobachtet und als „diffuse Hauptserie“ beschrieben worden; wir haben auf diese Serie bereits S. 235 hingewiesen und betont, daß sie unter gewöhnlichen Umständen, also bei schwacher elektrischer Anregung nicht in Erscheinung tritt. Vereinzelte Linien dieser Serie sind auch bei anderen Elementen gelegentlich bemerkt worden [vgl. Dunz<sup>1)</sup> bei K, Rb, Tl, Ca, Ba]. Ferner sind verschiedentlich gemessen Kombinationen zwischen dem  $b$ - und dem  $p$ -Term (bei Li, Na, K, Al, Tl, Zn, Cu, Ag), die ebenfalls dem Auswahlprinzip widersprechen; in der Tabelle sind sie durch den unteren punktierten Pfeil angedeutet. Wegen der unsicheren Definition der Anregungsbedingungen ist es aber durchaus möglich, daß auch in diesen Fällen Feldstärken kondensierter Entladungen mitgewirkt haben. Jedenfalls ist es bezeichnend, daß bei den meßbar definierten Entladungsbedingungen Starks im Falle der He-Serie ( $3/2, s$ ) — ( $m, d$ ) dieser Fall nachweisbar vorliegt. Wir haben also keinen Grund, in der gelegentlichen Durchbrechung des Auswahlprinzips einen Einwand gegen seine Stichhaltigkeit zu erblicken, ebensowenig wie wir die Paschenschen Aufnahmen der He<sub>+</sub>-Liniengruppe 4686 im Funkenstrom als Schwierigkeit empfanden.

In seinem Buch „Das Leuchten der Gase und Dämpfe“ schließt Konen an die Darstellung des Kombinationsprinzips eine Kritik desselben, in der er die verhältnismäßige Seltenheit vieler nach diesem Prinzip möglicher Kombinationen hervorhebt. Demgegenüber sehen wir hier, daß alle diejenigen Kombinationen, die durch unser Auswahlprinzip angezeigt werden, tatsächlich und als Regel vorkommen und daß wir uns nicht über das Fehlen von Kombinationen, sondern eher über das vereinzelte Vorkommen anomaler Kombinationen zu wundern haben; aber auch diese liegen im Sinne unseres Prinzips, da sie nach den Erfahrungen am He und He<sub>+</sub> gerade durch die theoretisch zu erwartenden Bedingungen hervorgerufen werden.

Unser Auswahlprinzip bildet somit eine notwendige Ergänzung und Präzisierung des Kombinationsprinzips, welche die Uferlosigkeit desselben einschränkt und seinen praktischen Wert erhöht. Der Ritzschen Fassung des Kombinationsprinzips: Jeder Serienterm kann mit jedem anderen zu einer Spek-

<sup>1)</sup> In der S. 225 genannten Tübinger Dissertation: Bearbeitung unserer Kenntnis von den Serien; 1911.

trallinie kombiniert werden, stellen wir die verschärfte Fassung gegenüber: Jeder Serienterm kann normalerweise mit jedem anderen kombiniert werden, dessen azimutale Quantenzahl sich von der des ersteren um eine Einheit unterscheidet; Kombinationen, welche dieser Einschränkung widersprechen, sind zwar prinzipiell nicht ausgeschlossen, verlangen aber besondere Anregungsbedingungen.

#### § 4.

#### Quantelung der räumlichen Lage von Keplerbahnen.

Wir haben in Kapitel 4 die Keplerbahnen nach Größe und Gestalt gequantelt, mittels der azimutalen Quantenzahl  $n$  und der radialen Quantenzahl  $n'$ . Wir wollen zeigen, daß die Quanten noch mehr können: Sie bestimmen auch die Lage im Raume, d. h. sie heben aus der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit aller möglichen Raumlagen eine diskrete Anzahl quantenhaft ausgezeichnete Bahnen heraus.

Die Möglichkeit zur räumlichen Quantelung liegt natürlich nur dann vor, wenn irgendeine Vorzugsrichtung gegeben ist, gegen die wir die Orientierung der Bahnen messen können. Eine solche Vorzugsrichtung kann entweder gegeben werden durch ein äußeres Kraftfeld oder durch ein inneres Atomfeld. Der erstere Fall ist der einfachere und soll hier betrachtet werden. Aber auch in diesem Falle haben wir, selbst wenn es sich um das reine Wasserstoffatom handelt, nicht mehr reine Keplerbahnen. Diese werden vielmehr durch das äußere Kraftfeld deformiert. Wollen wir trotzdem mit den Keplerbahnen auskommen, so müssen wir zum Limes „Kraft gleich Null“ übergehen. Bei diesem Übergange verschwindet einerseits die Störung der Bahnen durch das Kraftfeld, bleibt aber andererseits die Möglichkeit der Orientierung gegen die Kraftlinien bestehen. Der tiefere Grund hierfür liegt in folgendem: Die Störung der Bahnen ist eine mit dem Kraftfelde kontinuierlich veränderliche Erscheinung, die Orientierung der Bahnen aber ist auf gewisse diskrete Möglichkeiten eingeschränkt. Deshalb bleibt letztere im Limes bestehen, obwohl erstere verschwindet.

Die Richtung der Kraftlinien nehmen wir zur Achse eines räumlichen Polarkoordinatensystems  $r\vartheta\psi$ ; den Kern denken wir uns in Ruhe. In Fig. 89 (a. f. S.) sei  $SN$  die Kraftlinienrichtung,  $P$  die

augenblickliche Lage des Elektrons.  $OK$  heiße die Knotenlinie, sie ist der Durchschnitt der Äquatorebene  $OKQ$  mit der Bahnebene  $OKP$ . Der Großkreis  $KPAB$  ist die Spur der Bahnebene auf der Einheitskugel. Die „Breite“  $\vartheta$  wird in der Figur dargestellt durch  $PN$ , die von der Knotenlinie aus gezählte „Länge“  $\psi$  durch  $KQ$ ; daneben betrachten wir das „Bahnazimut“  $\varphi$ , welches durch  $KP$  gegeben ist.  $\alpha$  sei der Winkel zwischen der Kraftlinienrichtung  $ON$  und der Normalen zur Bahnebene  $OM$ ;  $\alpha$  erscheint in der Figur als Bogen  $MN$  und zugleich als Winkel bei  $K$  im sphärischen Dreieck  $KQP$ , welches durch Schraffierung hervorgehoben ist.

Entsprechend unseren drei Freiheitsgraden  $r\vartheta\psi$  haben wir jetzt drei Quantenbedingungen:

$$(1) \quad \begin{cases} \int p_r dr = n'h; \\ \int p_\psi d\psi = n_1 h; \\ \int p_\vartheta d\vartheta = n_2 h. \end{cases}$$

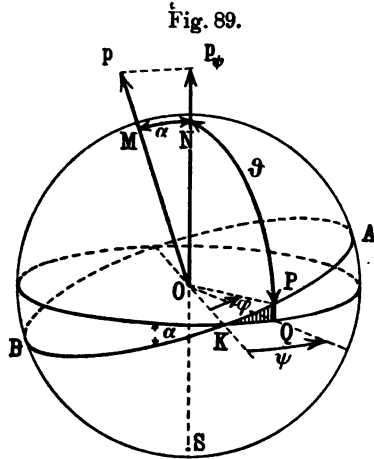


Fig. 89.

Die Integration nach  $\psi$  geht von 0 bis  $2\pi$ . Die Integration nach  $\vartheta$  erstreckt sich (vgl. S. 221) von  $\vartheta_{min} = NA$  über  $\vartheta_{max} = NB$  zurück bis  $\vartheta_{min}$ , die Integration nach  $r$  wie früher von  $r_{min}$  über  $r_{max}$  zurück bis  $r_{min}$ . Das radiale Quantenintegral ist somit von demjenigen der früheren zwei-dimensionalen Betrachtungsweise nicht verschieden. Es liefert wie in Kap. 4, § 5, S. 266:

$$(2) \quad 2\pi p \left( \frac{1}{\sqrt{1-\epsilon^2}} - 1 \right) = n'h$$

und bestimmt wie früher mittels der Exzentrizität  $\epsilon$  die Gestalt der Bahn.  $p$  ist die Flächenkonstante für das Bahnazimut  $\varphi$ ; die zugehörige Quantenbedingung lautet:

$$(3) \quad \int_0^{2\pi} p d\varphi = 2\pi p = n_1 h.$$

$n$  heiße wie früher die „azimutale“ Quantenzahl,  $n_1$  werde wie S. 397 als „äquatoriale“ Quantenzahl bezeichnet. Wir behaupten,

daß die azimutale Quantenzahl gleich ist der Summe der „äquatorialen“ Quantenzahl  $n_1$  und der „Breitenquantenzahl“  $n_2$ :

$$(4) \quad n = n_1 + n_2.$$

Der Beweis liegt in der Definition von  $p$ ,  $p_\psi$  und  $p_\vartheta$ .

Allgemein gilt [vgl. Kap. 4, § 1, Gl. (5)] bei beliebigen Koordinaten  $qp$ :

$$p = \frac{\partial E_{kin}}{\partial \dot{q}}, \quad E_{kin} = \frac{1}{2} \sum^{(k)} p_k \dot{q}_k$$

letzteres deshalb, weil  $E_{kin}$  eine homogene quadratische Form der  $\dot{q}$  ist [vgl. auch Zusatz 4 am Schlusse des Buches, Gl. (5)]. Dies ergibt in unserem Falle, je nachdem wir ebene oder räumliche Polarkoordinaten  $r\varphi$  oder  $r\vartheta\psi$  benutzen:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} (p_r \dot{r} + p \dot{\varphi}) = \frac{1}{2} (p_r \dot{r} + p_\vartheta \dot{\vartheta} + p_\psi \dot{\psi}).$$

Daraus folgt:

$$p \dot{\varphi} = p_\vartheta \dot{\vartheta} + p_\psi \dot{\psi}$$

oder nach der Zeit über die ganze Dauer eines Umganges integriert:

$$(5) \quad \int p d\varphi = \int p_\vartheta d\vartheta + \int p_\psi d\psi.$$

Die hier gemeinten Integrale sind unsere Phasenintegrale aus den Gl. (3) und (1); ihre Werte sind der Reihe nach  $nh$ ,  $n_1 h$  und  $n_2 h$ . Gl. (5) ist also mit Gl. (4) identisch.

Zwischen den Quantenzahlen  $n$  und  $n_1$  besteht aber weiter die Beziehung

$$(6) \quad n_1 = n \cos \alpha.$$

Es ist nämlich  $p$  das ganze Impulsmoment des umlaufenden Elektrons,  $p_\psi$  die Komponente desselben nach der Äquatorebene. Ersteres ist in Fig. 89 als Vektor nach der Normalen  $OM$  der Bahnebene, letztere nach der Normalen  $ON$  zur Äquatorebene aufgetragen. Wie die Fig. 89 zeigt, ist

$$(7) \quad p_\psi = p \cos \alpha.$$

$p_\psi$  ist hiernach, ebenso wie  $p$ , bei der Bewegung konstant. Die äquatoriale Quantenbedingung (1) heißt also ausgerechnet

$$(8) \quad 2\pi p_\psi = n_1 h.$$

Vermöge dieser Gleichung und der Gl. (3) erweist sich (7) als identisch mit (6).

Gl. (6) enthält bereits das merkwürdige Resultat von der quantenmäßigen Auszeichnung gewisser ganzzahlig bestimmter räumlicher Lagen der Bahnebene. Zusammen mit Gl. (4) besagt sie:

$$(9) \quad \cos \alpha = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad n_1 + n_2 = n.$$

Wir betrachten der Reihe nach die Fälle  $n = 1, 2, 3 \dots$  und stellen sie durch die Fig. 90a, b, c dar.

$n = 1$ . Hier gibt es nur zwei Möglichkeiten:

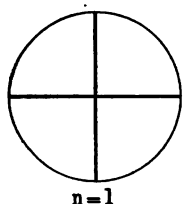
$$n_1 = 1, \quad n_2 = 0, \quad \cos \alpha = 1$$

und

$$n_1 = 0, \quad n_2 = 1, \quad \cos \alpha = 0.$$

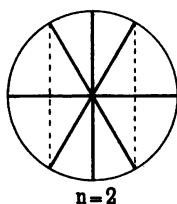
Die Bahnebene ist also entweder die Äquatorebene ( $\alpha = 0$ ) oder eine Meridianebene durch die Kraftlinienrichtung ( $\alpha = \pi/2$ ).

Fig. 90a.



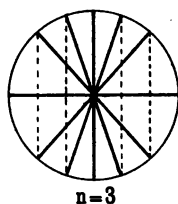
$n=1$

Fig. 90b.



$n=2$

Fig. 90c.



$n=3$

Fig. 90a stellt beide Ebenen in der Aufsicht dar. Man bemerke übrigens, daß der Winkel  $\alpha$  seiner Definition nach als Winkel zwischen zwei gleichsinnig durchlaufenen Ebenen (Bahnebene und Äquatorebene) kein stumpfer Winkel sein kann!

$n = 2$ . Wir haben drei Möglichkeiten:

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 0, \quad \cos \alpha = 1,$$

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 1, \quad \cos \alpha = \frac{1}{2},$$

$$n_1 = 0, \quad n_2 = 2, \quad \cos \alpha = 0.$$

Außer Äquatorebene ( $\alpha = 0$ ) und Meridianebene ( $\alpha = \pi/2$ ) ergibt sich als dritte mögliche Neigung der Bahnebene diejenige unter  $60^\circ$  gegen die Äquatorebene ( $\alpha = \pi/3$ ). Fig. 90b stellt diese drei Lagen in der Aufsicht dar. Die unter  $60^\circ$  verlaufende Bahnebene kann natürlich beliebig um die Kraftlinienrichtung gedreht werden; in der Figur ist dies dadurch angedeutet, daß zu der einen die spiegelbildliche Lage eingezeichnet ist.

$n = 3$ . Hier gibt es vier Möglichkeiten:

$$n_1 = 3, \quad n_2 = 0, \quad \cos \alpha = 1,$$

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 1, \quad \cos \alpha = \frac{2}{3},$$

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 2, \quad \cos \alpha = \frac{1}{3},$$

$$n_1 = 0, \quad n_2 = 3, \quad \cos \alpha = 0.$$

Diese vier Lagen der Bahnebene lassen sich, wie in Fig. 90c geschehen, konstruieren, indem man den Radius in drei gleiche Teile teilt. Die zu den Werten  $\cos \alpha = \frac{2}{3}$  und  $\frac{1}{3}$  gehörenden Lagen sind doppelt gezeichnet, um die mögliche Drehung der Bahnebene um die Kraftlinienrichtung anzudeuten.

Bei beliebigem  $n$  hat man  $n + 1$  ganzzahlig bestimmte gequantelte Lagen, die durch Teilung eines Äquatorradius in  $n$  gleiche Teile zu konstruieren sind und unter denen im besonderen stets die äquatoriale und meridionale Lage ( $\cos \alpha = 1$  und 0) enthalten ist.

Zweifellos gehört diese räumliche Quantelung der Keplerbahnen zu den überraschendsten Ergebnissen der Quantentheorie. Sie mutet uns nach der Einfachheit der Ableitung und des Ergebnisses fast wie Zauberei an.

Wir können von hieraus, wenigstens im allgemeinen Umriß, die Intensitätsregel für die wasserstoffähnlichen Feinstrukturen begründen, die wir den schematischen Zeichnungen des vorigen Kapitels (Fig. 81 bis 85) zugrunde gelegt haben. Betrachten wir z. B. den Fall des wasserstoffähnlichen Triplets  $n + n' = 3$ . Indem wir die azimutale Quantenzahl  $n$ , dem Standpunkte der räumlichen Quantelung entsprechend, weiter zerlegen in die äquatoriale Quantenzahl  $n_1$  und die Breitenquantenzahl  $n_2$ , haben wir die sämtlichen Zerlegungen der Zahl 3 nach dem Schema

$$n' + n_1 + n_2 = 3$$

ins Auge zu fassen. Wir erhalten so die folgende Übersicht:

$$n' = 0 \left\{ \begin{array}{ll} n_1 = 3 & n_2 = 0 \\ n_1 = 2 & n_2 = 1 \\ n_1 = 1 & n_2 = 2 \\ ((n_1 = 0 & n_2 = 3)) \end{array} \right\} 4 \text{ bzw. } 3 \text{ Fälle,}$$

$$n' = 1 \left\{ \begin{array}{ll} n_1 = 2 & n_2 = 0 \\ n_1 = 1 & n_2 = 1 \\ ((n_1 = 0 & n_2 = 2)) \end{array} \right\} 3 \text{ bzw. } 2 \text{ Fälle,}$$

$$n' = 2 \left\{ \begin{array}{ll} n_1 = 1 & n_2 = 0 \\ ((n_1 = 0 & n_2 = 1)) \end{array} \right\} 2 \text{ bzw. } 1 \text{ Fall.}$$

Der noch denkbare folgende Fall  $n' = 3$ ,  $n_1 = n_2 = 0$  (zu einer Keraden ausgeartete Ellipse) ist dynamisch auszuschließen (vgl. S. 270). Nach Erwägungen von Bohr<sup>1)</sup>, die wir hier nicht wiedergeben können, wäre auch jedesmal der Fall  $n_1 = 0$ , den wir in unserer Übersicht eingeklammert haben, in gewissem Sinne dynamisch unmöglich. Er entspricht dem Werte  $\cos \alpha = 0$  und wird in der Reihe der Fig. 90 jedesmal durch die vertikal gezeichnete Bahnebene dargestellt. Die Anzahl der Möglichkeiten vermindert sich auf diese Weise nach Bohr je um eine Einheit, wie in unserer Übersicht rechts angedeutet ist.

In jedem Falle haben wir, wie unsere Übersicht zeigt, eine mit zunehmender Exzentrizität abnehmende Zahl von Bahnen bzw. von Bahnstellungen.

Sehen wir jede Möglichkeit als theoretisch gleichberechtigt<sup>2)</sup> und daher als empirisch gleichhäufig mit jeder anderen an, so bemißt sich die Intensität jeder Komponente einer Feinstruktur nach der Anzahl verschiedener Quantenzustände (verschieden gestellter Bahnen), die zu jener Komponente Anlaß geben. Hiernach käme der Kreisbahn und den beiden Ellipsenbahnen unseres Triplets nach unserer Zählung die relative Intensität 4:3:2 zu; nach der Bohrschen wäre die relative Intensität 3:2:1. Dem entspricht unsere den früheren Zeichnungen zugrunde gelegte Intensitätsregel, die ebenfalls mit dem Zahlenverhältnis 3:2:1 operierte.

Unsere Betrachtung zeigt auch die Bedingung an, unter der unsere einfache Intensitätsregel allein gelten kann: es muß, damit bei einem gewissen Übergange die in der Abzählung als gleichwertig behandelten Bahnen, sei es als Anfangsbahn oder als Endbahn, wirklich vorhanden sind, durch die Wirkung elektrischer Felder das Auswahlprinzip bis zu einem gewissen Grade außer Kraft gesetzt sein (vgl. S. 397). Dies traf im Falle der Fig. 83 a ( $\text{He}_+$ ,  $\lambda = 4686$  Funkenanregung) tatsächlich zu.

<sup>1)</sup> In der S. 398 zitierten Arbeit, Kopenhagener Akademie, Teil II, S. 56. Bohr leitet die dynamische Unmöglichkeit des Falles  $n_1 = 0$  im elektrischen Felde ähnlich ab, wie wir die dynamische Unmöglichkeit des Falles  $n_1 = n_2 = 0$ , nämlich daraus, daß die Bahn mit dem Kern zusammenstoßen würde. Er überträgt sodann diese Unmöglichkeit durch eine etwas abstrakte, aber zwingende Schlußweise auf beliebige Felder.

<sup>2)</sup> Näheres hierüber in einer Note des Verf.: Zur Quantentheorie der Spektrallinien, Intensitätsfragen, Münch. Akad. 1917, S. 83. Viel eingehender und erfolgreicher ist inzwischen das Intensitätsproblem bei wasserstoffähnlichen Feinstrukturen behandelt von Kramers in der S. 399 zitierten Dissertation.

Auf die Energieberechnung der Bahnen und die daraus zu ziehenden spektralen Folgerungen hat die räumliche Quantelung ersichtlich keinen Einfluß, sofern wir bei dem Grenzfall „äußere Kraft gleich Null“ stehen bleiben. Die beiden Quantenzahlen  $n_1$  und  $n_2$  können alsdann in den Energieausdruck nur in der Summe  $n = n_1 + n_2$  eingehen; Energieausdruck und Schwingungszahl bleiben also dieselben, wie bei bloßer Quantelung in der Ebene. Anders wenn wir ein äußeres Kraftfeld von endlicher Größe oder ein inneres Atomfeld voraussetzen. Dann sind die Bahnen keine Keplerbahnen mehr und die Energien zweier Bahnen verschiedener Orientierung, aber gleicher Quantensumme  $n_1 + n_2$  sind nicht mehr gleich. —

Wir fassen noch eine andere Möglichkeit für die räumliche Quantelung ins Auge. Auch wenn kein äußeres oder inneres Kraftfeld vorhanden ist, wird bereits durch die Lage der Anfangsbahn eine Ebene im Raum ausgezeichnet. Ist es vielleicht erlaubt, die Lage der Endbahn gegen diese Ebene zu orientieren derart, daß zwar die möglichen Lagen der Anfangsbahn eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden, aber die möglichen Lagen der Endbahn in quantenmäßig diskreter Weise gegen die Lage der Anfangsbahn bestimmt sind? Wir wollen uns einmal auf diesen zweifellos etwas gewagten Standpunkt stellen, um von da aus ein einfaches und einleuchtendes Resultat zu begründen, das wir schon S. 393 vorweggenommen haben.

Wir sahen im Anschluß an Fig. 88 b, daß bei gleichbleibender azimuthaler Quantenzahl ( $n_a = n = n$ ) der Neigungswinkel  $\Theta$  zwischen Anfangs- und Endimpuls die Ungleichung befriedigen muß [vgl. Gl. (13) in § 2]:

$$(10) \quad \sin \frac{\Theta}{2} \leq \frac{1}{2n}.$$

Handelt es sich um einfache Keplerbahnen, so wird der Winkel  $\Theta$  identisch mit der Neigung der Endbahn gegen die Anfangsbahn. Wir wollten die Endbahn quantenmäßig gegen die Anfangsbahn orientieren; die Normale der Anfangsbahn tritt dann an die Stelle der Kraftlinienrichtung, von der zu Beginn dieses Paragraphen die Rede war, und die Gl. (9), welche früher die Neigung der Bahnebene gegen das Kraftfeld bestimmte, überträgt sich auf die Neigung der Endbahn gegen die Anfangsbahn. Indem wir dementsprechend die frühere Winkelbezeichnung  $\alpha$  durch



ersetzen und unter  $n_1, n_2$  die Quantenzahlen der Endbahn in ihrer Orientierung gegen die Anfangsbahn verstehen, schreiben wir die genannte Gl. (9):

$$(11) \quad \cos \Theta = 1 - 2 \sin^2 \frac{\Theta}{2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad n_1 + n_2 = n.$$

Hieraus folgt:

$$(12) \quad \sin^2 \frac{\Theta}{2} = \frac{n_2}{2n}.$$

Andererseits nach Gl. (10):

$$(13) \quad \sin^2 \frac{\Theta}{2} \leq \frac{1}{4n^2}.$$

Aus (12) und (13) folgt:

$$\frac{n_2}{2n} \leq \frac{1}{4n^2}, \quad n_2 \leq \frac{1}{2n}.$$

Nun ist  $\frac{1}{2n}$  ein echter Bruch,  $n_2$  eine ganze Zahl. Der einzige hiernach mögliche Wert von  $n_2$  ist  $n_2 = 0$ . Gl. (11) besagt dann aber:

$$\cos \Theta = 1, \quad \Theta = 0.$$

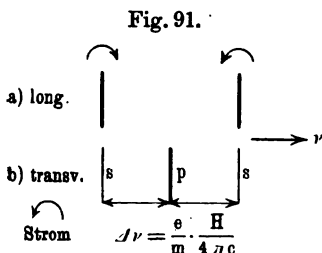
Die Ebene der Endbahn fällt mit der der Anfangsbahn zusammen.

Dieses Ergebnis ist hier abgeleitet unter der Annahme, daß beim Übergange des Elektrons die azimutale Quantenzahl gleichbleibt ( $n_a = n_e = n$ ). Andererseits haben wir bereits in § 2 gesehen, daß bei einem Wechsel der azimutalen Quantenzahl ( $n_a - n_e = \pm 1$ ) ebenfalls die Bahnebene (dort allgemeiner als invariable Ebene bezeichnet) erhalten bleibt. Unser Resultat beansprucht also theoretisch allgemeine Gültigkeit, sofern wir unsere jetzige räumliche Quantelung der Endbahn gegen die Anfangsbahn zulassen; eine praktische Bedeutung können wir ihm indessen nach dem empirischen Befunde des vorigen Paragraphen (vgl. insbesondere S. 406) im Falle  $n_a = n_e$  nicht beilegen. Vielmehr haben wir uns dort zwischen den beiden Möglichkeiten (Ausstrahlung linear polarisierten Lichtes und Ausstrahlungsverbot) auf Grund der Erfahrung bei wasserstoffunähnlichen Spektren für die zweite Möglichkeit entschieden.

## § 5.

## Zeemaneffekt.

Im Jahre 1896 fand Zeeman, daß die Linien der Serienspektren magnetisch zu beeinflussen sind. Statt einer Linie erscheinen im einfachsten Falle bei longitudinaler Beobachtung, d. h. wenn der Strahl in Richtung der magnetischen Kraftlinien verläuft, zwei Linien (Zeemandublett, Längseffekt), bei



transversaler Beobachtung, d. h. wenn der Strahl senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien geht, drei Linien (Zeemantriplett, Quereffekt); von diesen drei Linien liegt eine am Ort der ursprünglichen unzerlegten Linie, die beiden anderen sind um das gleiche Stück nach größeren und kleineren Wellen-

längen verschoben und befinden sich am gleichen Ort des Spektrums, wie die beiden Linien des Dubletts im Längseffekt (vgl. Fig. 91a und b). Die Verschiebung beträgt in Schwingungszahlen:

$$(1) \quad \Delta\nu = \frac{e}{m} \frac{H}{4\pi c} = 4,70 \cdot 10^{-5} \cdot H, \quad \lambda$$

$H$  = Stärke des Magnetfeldes in absoluten Einheiten (Gauß). Wollen wir  $\nu$  in  $\text{sec}^{-1}$  messen, so haben wir rechterhand unter  $e$  die elektrostatisch gemessene Ladung des Elektrons zu verstehen; messen wir aber, wie in der Spektroskopie üblich,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$  (als reziproke Wellenlänge oder „Wellenzahl“), so ist rechterhand  $e$  die elektromagnetisch gemessene Elektronenladung, also  $e/m = 1,77 \cdot 10^7$  die ebenso gemessene spezifische Ladung des Elektrons. Der Zahlenwert  $4,70 \cdot 10^{-5}$  in Gl. (1) bezieht sich auf die letztere Art der Messung von  $\nu$ , bestimmt also die Verschiebung  $\Delta\nu$  in der Skala der Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Bei den ersten Beobachtungen Zeemans war eine vollständige Trennung der Linien wegen zu geringer Auflösung und zu großer Linienbreite noch nicht erreicht. Mit Sicherheit konnte aber das Vorhandensein polarisierten Lichtes an den äußersten Rändern des Liniengebildes festgestellt werden. Die Art der Polarisation ist in unserer Figur angedeutet. Im transversalen Schema bedeutet s „linear polarisiert senkrecht zu den

Kraftlinien“,  $p$  „linear polarisiert parallel dazu“; und zwar ist es die Schwingungsrichtung der elektrischen Kraft im Beobachtungspunkte (nach älterer Ausdrucksweise auch die Schwingungsrichtung des erregenden Elektrons in der Lichtquelle), welche durch das Schema unserer Figur gekennzeichnet werden soll. (Für die durch den Nicol angezeigte Lage der Polarisations ebene wäre die Bezeichnung  $s$  und  $p$  umzukehren.) Entsprechend bedeuten die Kreis Pfeile im longitudinalen Schema, daß Zirkularpolarisation beobachtet wird, und zwar in den beiden Linien des Dubletts solche von entgegengesetztem Sinn. Allgemein erweist sich in der kurzwelligeren Komponente der Sinn der Zirkularpolarisation gleichgerichtet mit dem positiven Strom, der in der Wickelung des Elektromagneten das Magnetfeld erzeugt, in der langwelligeren Komponente also umgekehrt gerichtet. In der Figur ist angenommen, daß der zur Beobachtung gelangende Lichtstrahl sich im Sinne der positiven Kraftlinien fortpflanzt; die Ströme in der felderzeugenden Wickelung bilden dann mit den positiven magnetischen Kraftlinien eine Rechtsschraube und erscheinen aus der Richtung dieser Kraftlinien gesehen als linksdrehend. Deshalb verläuft der Kreis Pfeil bei der kurzwelligeren Komponente des Zeemadubletts in unserer Figur entgegen dem Uhrzeigersinne, bei der langwelligeren Komponente im Uhrzeigersinne.

Wir betonen zunächst, daß unsere beiden Figuren  $a$  und  $b$  denselben Sachverhalt nur unter verschiedenen Umständen der Beobachtung ausdrücken. Die  $p$ -Komponente des Quereffekts muß im Längseffekt unwirksam sein, weshalb in Fig. 91a am Orte der transversalen  $p$ -Komponente keine Linie auftritt. In der Tat entsteht diese  $p$ -Komponente aus einem Schwingungsvorgang, welcher die Kraftlinienrichtung zur Symmetrielinie der Intensität hat (nach der älteren Ausdrucksweise aus der Schwingung eines Elektrons, welches sich in der Kraftlinienrichtung bewegt). Ein solcher Schwingungsvorgang strahlt aber in Richtung seiner Symmetrielinie, das heißt in longitudinaler Richtung, kein Licht aus, und zwar nicht nur nach der klassischen Theorie, sondern auch nach unserer quantentheoretischen Auffassung, bei der wir ja für die Vorgänge im Äther die Ergebnisse der Maxwell'schen Gleichungen übernehmen. Andererseits entstehen die im Längseffekt auftretenden zirkularen Komponenten aus einem Schwingungsvorgange, dessen Schwingungsebene senkrecht zu den

Kraftlinien steht (nach der älteren Ausdrucksweise aus der Schwingung eines Elektrons, welches in dieser Ebene einen Kreis beschreibt). Ein solcher Schwingungsvorgang sendet aber (und zwar sowohl quantentheoretisch wie klassisch) senkrecht zu seiner ausgezeichneten Achse, d. h. in transversaler Richtung linear polarisiertes Licht aus, dessen elektrische Kraft in der Schwingungsebene, also senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien schwingt. Deshalb entsprechen den zirkularen Komponenten des longitudinalen Schemas die  $s$ -Komponenten des transversalen. Hiernach genügt es, den Zeemaneffekt nur in einer Richtung, z. B. in der für die Beobachtung bequemeren transversalen, zu studieren; das Bild, welches sich bei longitudinaler Beobachtung ergeben muß, läßt sich daraus ohne weiteres ableiten.

Die bisher geschilderten Tatsachen werden vollständig wiedergegeben durch die Lorentzsche Theorie des Zeemaneffekts. Dieselbe fußt auf der Annahme des quasi-elastisch gebundenen Elektrons, welches den Äther zu Schwingungen erregt, die synchron und zwangsläufig mit den Schwingungen des Elektrons verlaufen (vgl. den Schluß von § 1). Genauer gesagt: Das Elektron soll derart an eine Ruhelage im Atom gebunden sein, daß es bei einer Entfernung aus dieser mit einer Kraft proportional dieser Entfernung nach der Ruhelage zurückstrebt, und zwar mit der gleichen Kraft für alle Richtungen der Elongation. Wir wissen heutzutage, daß dieses Bild zu einfach ist und daß es den Atomvorgängen Zwang antut. Nichtsdestoweniger hat es sich bei der Erklärung des typischen Zeemaneffektes vorzüglich bewährt.

Stellen wir uns nämlich die Bewegung eines solchen Elektrons im magnetischen Felde vor. Wie sie auch im einzelnen beschaffen sein möge, wir können sie uns zerlegen in eine lineare Komponente, welche in der Richtung der magnetischen Kraftlinien erfolgt, und in zwei zirkulare, die senkrecht dazu mit entgegengesetztem Umlaufsinne verlaufen. Die erstere Komponente wird durch das Magnetfeld nicht beeinflußt, weshalb ihre Schwingungsfrequenz dieselbe ist wie ohne Magnetfeld. Daher die  $p$ -Komponente am Orte der ursprünglichen feldlosen Linie bei transversaler Beobachtung. Die beiden anderen Komponenten werden durch das Magnetfeld teils verzögert, teils beschleunigt. Daher die beiden zirkularen Komponenten bei longitudinaler beziehungsweise die beiden  $s$ -Komponenten bei transversaler Beobachtung mit Verschie-

bungen  $\Delta\nu$  gegen die feldlose Linie, die entgegengesetzt gleich und dem Magnetfelde  $H$  proportional sind. Gl. (1), welche diesen Sachverhalt quantitativ zum Ausdruck bringt, ergibt sich als unmittelbare Folge aus der Lorentz'schen Theorie des Vorganges; der Wert (1) wird daher weiterhin als Lorentz'sche Schwingungsdifferenz oder Lorentz'sche Verschiebung bezeichnet werden. Seine Ableitung setzt außer der Vorstellung des quasi-elastisch gebundenen Elektrons nur die anerkannten Gesetze über die Einwirkung der magnetischen Kraft auf bewegte Ladungen (Biot-Savart) voraus. Auch der Sinn der zirkularen Polarisation in der einen oder anderen Komponente des Zeemandubletts folgt aus der Lorentz'schen Theorie unter Berücksichtigung des negativen Vorzeichens der Elektronenladung.

Indessen umfaßt die Lorentz'sche Theorie lange nicht den ganzen Tatsachenkomplex der magneto-optischen Erscheinungen; sie ist vielmehr beschränkt auf Linien einfachster Struktur, auf einfache oder (vgl. unten) merklich einfache Linien.

Neben dem bisher beschriebenen normalen Fall der Zeemanzerlegungen gibt es sogenannte komplizierte Zeemantypen. Diese bestehen im allgemeinen aus mehr als drei Linien und treten immer dann auf, wenn die feldlose Linie nicht einfach, sondern Glied eines Dubletts oder Tripletts ist oder wenn sie Satelliten (schwache Begleiter) besitzt. Die hierbei auftretenden Linienverschiebungen gegen die feldlose Linie erweisen sich bemerkenswerterweise als ganze Vielfache einer Grundschwingungsdifferenz  $\Delta\nu_r$ , die ein Bruchteil der in (1) angegebenen normalen Lorentz'schen Schwingungsdifferenz  $\Delta\nu$  ist, derart, daß die „Rungesche Regel“ gilt:

$$\Delta\nu_r = \frac{\Delta\nu}{r}.$$

$r$  heißt die Rungesche Zahl des Zeemantypus.

Wir geben in Fig. 92 und 93 die beiden bekanntesten Beispiele von komplizierten Zeemanzerlegungen im Quereffekt wieder, den  $D$ -Linientypus, der bei den Dubletts der Alkalien auftritt, und den zuerst von Runge und Paschen<sup>1)</sup> bei den Hg-Tripletts beobachteten Typus. Von den beiden  $D$ -Linien zerlegt sich die schwächere langwelligere ( $D_1$ ,  $\lambda = 5896 \text{ \AA}$ ) in ein Quartett, die stärkere kurzwelligere ( $D_2$ ,  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ) in ein Sextett,

<sup>1)</sup> Berliner Akademie, Februar 1902.

teils von  $p$ -, teils von  $s$ -Komponenten. In der Figur sind die beiden  $D$ -Linien, trotz ihrer etwas verschiedenen Wellenlängen, übereinander gezeichnet. Die Abstände der Komponenten, in die sie sich zerlegen, von der zugehörigen ursprünglichen Linie aus gezählt, sind sämtlich Vielfache von  $1/3$  der normalen Lorentz'schen Aufspaltung; die größte Aufspaltung ist  $2/3$  der normalen.

Fig. 92.

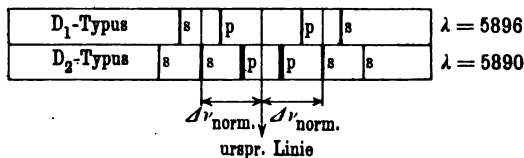
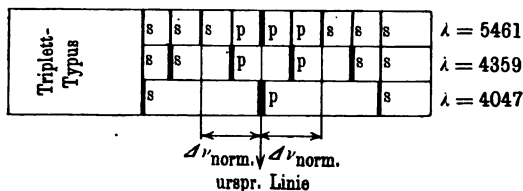


Fig. 93.



Während die Rungesche Zahl hier gleich 3 ist, beträgt sie bei den Hg-Tripletts 2. Die drei Hg-Linien, bei denen dieser Typus ursprünglich beobachtet wurde, sind

$$\lambda = 5461, \quad \lambda = 4359, \quad \lambda = 4047.$$

Die größte Aufspaltung beträgt bei allen drei Linien das Doppelte der normalen. Die Art der Polarisierung, sowie die Stärke der Linien ist in unseren Figuren wiederum durch die Zeichen  $p$  und  $s$  und durch die Stärke der betreffenden Striche angedeutet.

Die Rungesche Zahl und das Gesamtbild der Zeemanzerlegung ist identisch bei verwandten Elementen, die zur gleichen Gruppe des periodischen Systems gehören, und bei verwandten Serienlinien, die aus gleichen Serientermen gebildet sind. Zum Beispiel ist der Zeemantypus der gleiche bei allen Linien verwandter Elemente der Hauptserie und der II. Nebenserie (Kombination von  $s$ -Term und  $p$ -Term). Dagegen ist er verschieden von dem Zeemantypus in der I. Nebenserie (Kombination von  $p$ -Term und  $d$ -Term); die Rungesche Zahl für die Alkalien ist bei letzteren nicht 3, wie in der Hauptserie und II. Nebenserie, sondern bei den verschiedenen Linien des hier auftretenden so-

genannten vollständigen Dubletts 5 beziehungsweise 15<sup>1)</sup>. Die Beschaffenheit des Zeemaneffektes bildet hiernach ein wertvolles Hilfsmittel zur Feststellung des Seriencharakters und zur Einordnung zweifelhafter Linien in das Serienschema. Sie zeigt überdies an, daß es mit der einfachen Lorentzschen Theorie nicht getan ist, sondern daß an deren Stelle eine eindringende Berücksichtigung der Atomstruktur treten muß. Die komplizierten Zeemanzerlegungen sind so mannigfach und dabei so gesetzmäßig, daß man von ihnen die tiefsten Aufschlüsse über den Atombau erwarten darf. Besonders überzeugend wird dies aus Zusatz 17 am Schlusse des Buches hervorgehen, wo wir eine wunderbare Regelmäßigkeit in den Rungeschen Zahlen der komplizierten Zeemaneffekte behandeln werden, eine Regelmäßigkeit, die aus einer naheliegenden Anwendung des Kombinationsprinzipes und einem daraus fließenden allgemeinen Satze dem „magneto-optischen Zerlegungssatz“ folgt. In dem Auftreten der Rungeschen Zahl, wie in allen ganzzahligen Verhältnissen der Spektroskopie, hat man ohne allen Zweifel das verborgene Wirken von Quantengesetzen zu erblicken. Es fehlt nicht viel daran, daß wir diese Gesetze entziffern können. Der erste Schritt dazu wird der sein, daß wir die normale Zeemanzerlegung vom Boden der Quantentheorie aus verstehen lernen. Diesen Schritt werden wir hier machen; das Fortschreiten zu den komplizierten Zeemantypen müssen wir der Zukunft überlassen.

Der normale Zeemaneffekt nimmt eine besondere Stellung innerhalb der Magnetooptik ein, weil er derjenige Typus ist, dem bei starken Magnetfeldern auch die komplizierten Zeemanzerlegungen zustreben. Man denke zum Beispiel an den Fall eines Dubletts. Wir haben dann zwischen den beiden Linien 1 und 2 des Dubletts eine gewisse ursprüngliche oder feldlose Schwingungsdifferenz  $\Delta\nu_1$ , und einen dem betreffenden Dublett zugehörenden Zeemantypus von einer gewissen maximalen Aufspaltung, die von der normalen Lorentzschen Aufspaltung  $\Delta\nu$  in Gl. (1) zwar verschieden ist, aber, soweit es nur auf Größenordnungsfragen ankommt, in ihrer Abhängigkeit vom Magnetfelde durch diese hinreichend genau charakterisiert werden kann. Dieser Zeemantypus tritt aber nur bei schwachen Feldern auf, das heißt nur so lange, als sich die aus jeder der beiden Dublettkomponenten

<sup>1)</sup> Vgl. S. Popow, Ann. d. Phys. 45, 172 (1914).

hervorgehenden Zerlegungen nicht störend überdecken und beeinflussen. Die Bedingung dafür, daß ein Feld in diesem Sinne und für dieses Liniengebilde als schwaches Feld gelten könne, ist hiernach:

$$\Delta\nu < \Delta\nu_{12}.$$

Da in dieser Ungleichung die links stehende Lorentzsche Verschiebung nach Gl. (1) mit  $H$  proportional ist, so bedeutet unsere Ungleichung in der Tat eine obere Schranke für die magnetische Feldstärke.

Wir betrachten andererseits den Fall eines starken Feldes und charakterisieren es durch die Bedingung:

$$\Delta\nu > \Delta\nu_{12}.$$

Die Bedingung fordert also, daß die vom Felde bewirkte Aufspaltung, wie sie im normalen Zeemaneffekte auftreten würde, groß sei gegen die ursprüngliche Dublettdifferenz, setzt also eine gewisse untere Schranke für die Feldstärke fest. Paschen und Back<sup>1)</sup> haben nun gefunden, daß sich, unabhängig von der Natur des ursprünglichen Liniengebildes, bei starken Feldern der normale Zeemaneffekt einstellt, also bei transversaler Beobachtung ein scharfes Triplet mit den Linienabständen  $\Delta\nu$  im Sinne der Gl. (1). Dieses Resultat ist äußerst einleuchtend und einfach: Gegenüber einem im oben definierten Sinne starken Felde kommt es auf die ursprüngliche Trennung des Liniengebildes nicht an; dieses wirkt als „merklich einfache“ Linie und zeigt daher den normalen Zeemaneffekt.

Der Übergang von dem komplizierten Zeemantypus bei schwachen Feldern zu dem normalen Zeemantypus bei starken Feldern ist natürlich ein gradueller und gesetzmäßiger. Bei den Dubletts der Alkalien ist er experimentell genau untersucht und auch formelmäßig [von W. Voigt<sup>2)</sup>] festgelegt. Die einfache Lorentzsche Theorie reicht, ebensowenig wie zum Verständnis der komplizierten Zeemaneffekte, zur Erklärung ihres Überganges in den Normaltypus aus. Daher weist auch die von Paschen und

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **39**, 897 (1912), vgl. auch Nachtrag dazu **40**, 960 (1913), letzteren insbesondere wegen der Anomalien der Wasserstofflinien.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. **41**, 403 (1913) und **42**, 210 (1913). Vgl. auch die vom Verf. herrührende Vereinfachung der Voigtschen Formeln in den Göttinger Nachrichten, März 1914.



**Back** entdeckte fundamentale Tatsache auf die Notwendigkeit **hin**, die magnetooptische Theorie durch Eingehen auf die wirkliche Atomstruktur zu vertiefen.

Wir betrachten die einfachste Atomstruktur, die des Wasserstoffs, also einen einfach geladenen Kern und ein Elektron im Magnetfelde. Im vorigen Paragraphen haben wir bereits die Bahnen dieses Elektrons (bei der Kernmasse  $\infty$ ) räumlich gequantelt für ein Magnetfeld von der Intensität Null. Auf diesen Fall können wir die Wirkung eines beliebigen homogenen Feldes  $H$  zurückführen. Wir behaupten nämlich mit Larmor: Das hinzukommende Feld  $H$  läßt die Form der Bahnen, ihre Neigung gegen die magnetischen Kraftlinien und die Bewegung in der Bahn ungeändert und fügt lediglich eine gleichförmige „Präzession“ der Bahn um die Richtung der Kraftlinien hinzu, von der Präzessionsgeschwindigkeit

$$(2) \quad \omega = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{H}{c}.$$

Voraussetzung für die Gültigkeit des Satzes ist, daß die dem Elektron durch die Präzessionsbewegung allein erteilte Geschwindigkeit klein sei gegen die Geschwindigkeit, die das Elektron ohne Präzessionsbewegung in seiner Bahn besitzen würde, was unter den Verhältnissen unseres Atommodells selbst bei den erreichbar stärksten Magnetfeldern der Fall ist. Der Beweis des Satzes gründet sich auf den Begriff der Coriolisschen Kraft, der aus der Mechanik der Relativbewegungen (zum Beispiel von den Verhältnissen auf der rotierenden Erde her) bekannt ist.

Wir betrachten, indem wir die besonderen Bedingungen des Wasserstoffatoms etwas verallgemeinern, die Bewegung eines Massenpunktes  $m$  unter dem Einfluß von Kräften, die um eine gewisse Achse  $A$  symmetrisch verteilt sind, die also zum Beispiel von Kraftzentren auf dieser Achse herrühren, zunächst in einem ruhenden Bezugssystem. Sodann denken wir uns den Massenpunkt dieselbe Bahn im gleichen Zeitmaße durchlaufen, aber relativ zu einem Bezugssystem, welches um die Achse  $A$  mit der gleichförmigen Geschwindigkeit  $\omega$  umgedreht wird. Die Bewegung des Massenpunktes ist in diesem Falle keine natürliche oder freie Bewegung mehr; zur Aufrechterhaltung derselben sind vielmehr außer den Kräften bei ruhendem Bezugssystem Zusatzkräfte

erforderlich, welche die Trägheitswiderstände der Umdrehung gerade aufheben. Diese Trägheitswiderstände sind erstens die gewöhnliche Zentrifugalkraft

$$(3) \quad Z = m\omega^2\rho,$$

unter  $\rho$  den jeweiligen Abstand des Massenpunktes von der Achse  $A$  verstanden; zweitens aber die zusammengesetzte Zentrifugalkraft oder Coriolissche Kraft

$$(4) \quad C = 2m[\mathbf{v}\boldsymbol{\omega}],$$

wo  $\mathbf{v}$  die Geschwindigkeit des Massenpunktes in der gedrehten Bahn und  $[\mathbf{v}\boldsymbol{\omega}]$  das Vektorprodukt aus  $\mathbf{v}$  und dem nach der Achse  $A$  aufgetragenen Vektor der Drehgeschwindigkeit  $\boldsymbol{\omega}$  bedeutet (vgl. Zusatz 1 am Schlusse des Buches). Durch Gl. (4) ist nicht nur die Größe, sondern auch die Richtung von  $C$  bestimmt, die letztere als gemeinsame Normale auf den Richtungen von  $\mathbf{v}$  und  $A$ . Andererseits ist die Kraft, die ein Magnetfeld  $H$  auf die mit  $\mathbf{v}$  bewegte Elektronenladung ( $-e$ ) ausübt, nach den Grundsätzen des Elektromagnetismus

$$(5) \quad K = -\frac{e}{c}[\mathbf{v}H].$$

Diese Kraft hebt die Coriolissche Kraft gerade auf, wenn einerseits die Richtung der Kraftlinien mit der Richtung der Achse  $A$  übereinstimmt und wenn andererseits für die Größe des Magnetfeldes gilt (Gleichsetzung von  $C$  mit  $K$ ):

$$(6) \quad 2m\boldsymbol{\omega} = \frac{e}{c}H, \quad \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{H}{c}.$$

Sehen wir von der gewöhnlichen Zentrifugalkraft  $Z$  zunächst ab, so ist also ein Magnetfeld von passend gewählter Größe gerade imstande, die Trägheitswirkung des Elektrons in seiner gedrehten Bahn ins Gleichgewicht zu setzen. Diese gedrehte Bahn ist also im Magnetfelde  $H$  eine natürliche Bahn oder, anders ausgedrückt, das Elektron beschreibt im Magnetfelde dieselbe Bahn wie ohne Magnetfeld, aber relativ zu einem Bezugssystem, welches mit der durch die Gl. (2) oder (6) bestimmten Geschwindigkeit  $\boldsymbol{\omega}$  umgedreht wird.

Was nun die gewöhnliche Zentrifugalkraft  $Z$  betrifft, so überzeugen wir uns auf Grund der beim Larmorschen Satz gemachten

Einschränkung leicht, daß sie gegen  $C$  vernachlässigt werden kann. Unsere Einschränkung lautete in den jetzt benutzten Zeichen:

$$\rho v \ll v.$$

Sie ist, wie sich aus den Ausdrücken (3) und (4) ergibt, identisch mit

$$Z \ll C.$$

Wir kehren nunmehr wieder zum Wasserstoffatom zurück. Die Gesamtheit seiner Bahnen ohne Magnetfeld ist uns bekannt (gewöhnliche Keplerbahnen); nach dem eben Bewiesenen kennen wir auch die Gesamtheit seiner Bahnen mit Magnetfeld (Keplerbahnen mit Präzession um die Kraftlinienrichtung). Wir beherrschen also die mechanischen Möglichkeiten der Bahnkurven vollständig. Es kommt nun darauf an, die quantentheoretischen Möglichkeiten daraus auszusondern. Für den feldlosen Fall ist dies im vorigen Paragraphen geschehen: es ergaben sich Keplerbahnen von bestimmter Gestalt und bestimmter Neigung gegen die Kraftlinienrichtung. Für die gequantelten Bahnen mit Feld liegt es nahe anzunehmen, daß diese sich aus den gequantelten feldlosen Bahnen ebenso ergeben, wie die Gesamtheit der mechanisch möglichen Bahnen mit Feld aus der Gesamtheit der mechanisch möglichen feldlosen Bahnen, nämlich durch bloße Hinzufügung der Präzessionsgeschwindigkeit  $v$ . In der Tat sind ja die Bahnen mit Magnetfeld, vom Standpunkte des präzessierenden Bezugssystems aus beurteilt, feldlose Bahnen. Übertragen wir also die Quantelung der feldlosen Bahnen von dem Ruhesystem auf das präzessierende Bezugssystem, so ergeben sich als gequantelte Bahnen mit Feld dieselben Bahnen im präzessierenden Bezugssystem, wie ohne Feld im Ruhesystem. Nach dieser Vorschrift setzen wir die Quantenbedingungen im Magnetfeld ebenso an wie im vorigen Paragraphen für das „Feld Null“:

$$(7) \quad \int p_r dr = n' h, \quad \int p_\vartheta d\vartheta = n_2 h, \quad \int p_\psi d\psi = n_1 h$$

und schließen daraus, wie in den Gl. (2), (3), (4), (9) und (8) daselbst:

$$(8) \quad \begin{cases} 2\pi p \left( \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) = n' h, & 2\pi p = (n_1 + n_2) h, \\ \cos \alpha = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, & 2\pi p_\psi = n_1 h. \end{cases}$$

Hier sind die Größen  $\varepsilon$  und  $\vartheta$  ihrer Bedeutung nach unabhängig davon, ob wir sie auf das ruhende oder das gedrehte System beziehen. dagegen sind die Größen  $p$  und  $p_\psi$  sinngemäß in dem mit der Geschwindigkeit  $\sigma$  gedrehten Bezugssystem zu messen. Wir verstehen also unter  $\psi$  ausdrücklich die geographische Länge des jeweiligen Elektronenortes in dem gedrehten Bezugssystem und unterscheiden sie von der geographischen Länge  $\chi$  in dem ruhenden Bezugssystem. Der Zusammenhang beider Größen ist ersichtlich

$$(9) \quad \dot{\chi} = \dot{\psi} + \sigma, \quad \chi = \psi + \sigma t.$$

Wir können das Verhältnis zwischen den beiderlei Quantenbahnen genetisch auch folgendermaßen beschreiben: Wir gehen aus von der Quantenbahn ohne Feld und schalten das Feld allmählich, d. h. in unendlich kleinen Schritten, ein. Dann entsteht nach mechanisch-elektromagnetischen Gesetzen aus der ursprünglichen Keplerellipse mit fester Bahnebene die gleiche Keplerellipse mit präzessierender Bahnebene, und zwar bei jeder Feldstärke diejenige mit der zugehörigen, dem Felde proportionalen Präzessionsgeschwindigkeit  $\sigma$ . Diese präzessierende Keplerellipse haben wir nach dem Vorangehenden als die Quantenbahn im Magnetfelde anzusehen. Wir können also sagen: Die Quantenbahn ohne Feld wird bei allmählichem Einschalten des Feldes auf mechanischem Wege in die Quantenbahn mit Feld übergeführt.

Die Beschränkung auf ein allmählich, d. h. unendlich langsam anwachsendes Feld ist dabei nicht willkürlich, sondern notwendig. Die präzessierende Bahn entsteht aus der ursprünglichen mit fester Bahnebene nur dann, wenn wir für die nötige Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons in der Präzessionsrichtung (senkrecht zu den Kraftlinien) sorgen. Beim plötzlichen Einschalten des Feldes wird die momentane Geschwindigkeit des Elektrons nicht beeinflusst; damit eine Geschwindigkeitsänderung zustande kommen kann, ist es nötig, daß das Elektron seine Bahn ein- oder mehrmals durchläuft während der Zeit, in der eine merkliche Änderung der magnetischen Feldstärke eintritt. Nur in diesem Falle kann man die Elektronenbahn wie einen gewöhnlichen Strom behandeln und von einem magnetischen Kraftfluß durch die Bahn sprechen. Die Änderung desselben erzeugt dann jeweils die erforderliche Präzessionsgeschwindigkeit des Elektrons, und die Elektronenbahn wird, ohne Änderung ihrer Gestalt oder

Neigung, in dem Maße, wie das Feld anwächst, in stetig anwachsende Präzession versetzt. Unendlich langsames Anwachsen des Feldes heißt hiernach: unendlich langsam im Vergleich zur Umlaufzeit des Elektrons. Wie wir sahen, ist dies unendlich langsame Anwachsen erforderlich, damit sich die Bahn jederzeit mit dem Felde ins Präzessionsgleichgewicht setzen kann.

Die vorangehende Betrachtung ist auf die Verhältnisse beim Zeemaneffekt spezialisiert. Sie liefert aber zugleich ein lehrreiches Beispiel für ein allgemeines Prinzip, welches P. Ehrenfest<sup>1)</sup> unter dem Namen Adiabatenhypothese in die Quantentheorie eingeführt hat. Wir formulieren dasselbe im engen Anschluß an unser Beispiel folgendermaßen: Es handle sich um ein beliebiges mechanisches System und um einen beliebigen ursprünglichen Bewegungszustand desselben, welcher richtig gequantelt sei. Wir ändern den Zustand unendlich langsam ab, indem wir ein beliebiges äußeres Kraftfeld allmählich einschalten oder indem wir die innere Beschaffenheit des Systems (Maße, Ladung, Bindungen) allmählich verändern. Dabei wird der ursprüngliche Bewegungszustand auf mechanischem Wege in einen neuen Bewegungszustand übergeführt. Dieser neue Bewegungszustand ist für die neuen Bedingungen des Systems ein quantenmäßig ausgezeichnete Zustand, wenn es der ursprüngliche Zustand unter den ursprünglichen Bedingungen war; er ist denselben Quantenzahlen  $n_1, n_2, \dots$  zugeordnet, wie dieser.

In unserem besonderen Beispiel ist die Gültigkeit des Prinzips nach dem Vorangehenden wohl ohne weiteres einleuchtend. Das allgemeine Zutrauen zu dem Prinzip beruht aber letzten Endes auf der Übereinstimmung seiner Ergebnisse mit den Anforderungen der Erfahrung. Insbesondere ist hervorzuheben, daß es nach einer Untersuchung von J. M. Burgers<sup>2)</sup> bei „bedingt periodischen Systemen“ zu denselben Quantenbahnen und Quantenbedingungen führt, wie die Methode der Separation der Variablen (vgl. Zusatz 8, Nr. 2), und daß es sich daher, ebenso wie die Ergebnisse dieser Methode, bei allen einschlägigen Problemen, die sich mit der Erfahrung vergleichen lassen, bewährt.

Die Bezeichnung „Adiabatenhypothese“ ist der Thermodynamik entnommen. So wie bei einer adiabatischen Zustandsänderung

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 51, 327 (1916).

<sup>2)</sup> Ebenda 52, 195 (1917).

in der Thermodynamik die die Wärmebewegung bestimmenden Koordinaten nicht direkt angegriffen, sondern unter Ausschluß von Wärmezufuhr nur indirekt, durch Abänderung der Bedingungen des Systems (z. B. des Volumens, der Lage im Schwerfeld usw.) beeinflußt werden, ebenso wird bei den Anwendungen der Adiabatenhypothese auf die Quantentheorie die Bewegung des Systems nicht direkt durch äußeren Eingriff kontrolliert; wie in der Thermodynamik eine adiabatische Zustandsänderung als Aneinanderreihung von thermischen Gleichgewichtszuständen aufzufassen ist, ebenso geschieht in der Quantentheorie die Überführung aus dem ursprünglichen in den endgültigen Quantenzustand unendlich langsam, das heißt durch Vermittelung von lauter Bewegungsgleichgewichten. Größen, welche bei dieser Überführung unverändert bleiben, heißen adiabatische Invarianten. Die Quantenzahlen, welche den ursprünglichen Zustand festlegen, sind nach der Adiabatenhypothese selbst solche Invarianten. Alle anderen adiabatischen Invarianten müssen sich durch diese einfachsten Invarianten ausdrücken lassen.

Die besondere Einfachheit unseres Beispiels beruht darauf, daß hier die Bahn bei der adiabatischen Zustandsänderung überhaupt nicht verändert wird, sofern wir sie vom präzessierenden Bezugssystem aus beurteilen. Infolgedessen sind hier alle auf dieses System bezogenen Bahnelemente ohne weiteres adiabatische Invarianten und als Funktion der Quantenzahlen durch dieselben Ausdrücke gegeben, wie in dem ursprünglichen Quantenzustand, das heißt wie beim Felde  $H = 0$ .

Nach dieser Abschweifung kehren wir zum Problem des Zeemaneffekts zurück und wenden uns zur Berechnung der Energie.

Wir bilden also den Ausdruck der kinetischen Energie des Elektrons, einmal mit Magnetfeld,  $E_{kin}(H)$ , das andere Mal ohne Magnetfeld,  $E_{kin}(0)$ . Der letztere Ausdruck lautet:

$$(10) \quad E_{kin}(0) = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi}^2);$$

er bedeutet zugleich die kinetische Energie des Elektrons mit Magnetfeld, bezogen auf unser gedrehtes Bezugssystem. Die kinetische Energie mit Magnetfeld, bezogen auf unser ruhendes Bezugssystem, lautet infolgedessen (Vertauschung von  $\psi$  und  $\chi$ ):

$$(10a) \quad E_{kin}(H) = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\chi}^2).$$

Indem wir aus (9) einsetzen, ergibt sich:

$$(10b) \quad E_{kin}(H) = \frac{m}{2} (r^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi}^2 + 2 r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi} \dot{\vartheta} + \dots).$$

Das hier nicht ausgeschriebene Glied ist quadratisch in  $\dot{\vartheta}$  und daher nach der Gültigkeitsbeschränkung des Larmorschen Satzes zu vernachlässigen. Beachten wir noch die Bedeutung von  $p_\psi$

$$p_\psi = \frac{\partial E_{kin}(0)}{\partial \dot{\psi}} = m r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi},$$

sowie den Ausdruck von  $E_{kin}(0)$  in Gl. (10), so können wir statt (10b) auch schreiben:

$$(10c) \quad E_{kin}(H) = E_{kin}(0) + p_\psi \cdot \dot{\vartheta}.$$

Schließlich führen wir die Bezeichnung

$$\Delta E_{kin} = E_{kin}(H) - E_{kin}(0)$$

ein, als die durch das Magnetfeld  $H$  bewirkte Änderung der kinetischen Energie des Elektrons, und drücken  $p_\psi$  nach Gl. (8) durch die Quantenzahl  $n_1$  aus. Damit ergibt sich aus (10c)

$$(11) \quad \Delta E_{kin} = \frac{n_1}{2\pi} \dot{\vartheta} h.$$

Andererseits gilt bezüglich der potentiellen Energie

$$(11a) \quad \Delta E_{pot} = 0.$$

Die potentielle Energie der Coulombschen Anziehung  $-e^2/r$  erleidet nämlich, da ja der Abstand  $r$  in der präzessierenden und der ursprünglichen Bahn innerhalb der Genauigkeitsgrenzen unserer Rechnung derselbe bleibt, beim Einschalten des Magnetfeldes keine Änderung.

Aus (11) und (11a) folgt hiernach für die magnetische Änderung der Gesamtenergie  $W$  des Elektrons:

$$(12) \quad \Delta W = \frac{n_1}{2\pi} \dot{\vartheta} h;$$

ebenso ergibt sich für den Unterschied der Gesamtenergie in der Anfangs- und Endbahn des Elektrons:

$$(13) \quad \Delta W_a - \Delta W_e = \frac{n_{1a} - n_{1e}}{2\pi} \dot{\vartheta} h.$$

So wie sich nun die Schwingungszahl  $\nu$  der ausgesandten Spektrallinie aus der Oszillatorbedingung

$$h\nu = W_a - W_e$$

bestimmt, ebenso berechnet sich die magnetische Beeinflussung  $\Delta\nu$  derselben aus der Bedingung

$$h\Delta\nu = \Delta W_a - \Delta W_e.$$

Gl. (13) besagt hiernach:

$$h\Delta\nu = \frac{n_{1a} - n_{1e}}{2\pi} \nu h$$

oder, wenn wir die Bedeutung von  $\nu$  aus (6) einsetzen:

$$(14) \quad \Delta\nu = (n_{1a} - n_{1e}) \frac{e}{m} \frac{H}{4\pi c}.$$

Wir bemerken zunächst: Das Wirkungsquantum  $h$  hat sich beim Übergang von (13) zu (14) charakteristischerweise herausgehoben. In unserer Schlußformel (14) ist die Quantentheorie gewissermaßen latent geworden, indem hier ihr eigentliches Merkmal, die Größe  $h$ , verschwunden ist. Darin haben wir den Grund zu erblicken, weshalb es möglich war, die Magnetooptik in der Lorentzschen Theorie bis zu einem gewissen Grade auf klassischer, vor-quantentheoretischer Grundlage zu entwickeln. Bei der Elektrooptik (Starkeffekt) und bei der allgemeinen Optik der Spektrallinien war dies von vornherein aussichtslos, weil daselbst das Wirkungsquantum  $h$  nicht nur eine latente, sondern eine explizite Rolle spielt.

Wir bemerken sodann: Unsere Schlußformel (14) stimmt nicht nur in der allgemeinen Bauart, sondern auch in fast allen Einzelheiten mit dem Ergebnis der Lorentzschen Theorie, der Gl. (1) und Fig. 91 vom Anfang dieses Paragraphen überein. Um dies einzusehen, haben wir nur noch unser Auswahlprinzip heranzuziehen. Dieses betrifft, wie wir sogleich sehen werden, im Magnetfelde lediglich die äquatoriale Quantenzahl  $n_1$  und lautet:

$$(15) \quad n_{1a} - n_{1e} = \pm 1 \text{ oder } 0.$$

Aus Gl. (14) wird daher:

$$(16) \quad \Delta\nu = \pm \frac{e}{m} \frac{H}{4\pi c} \text{ oder } \Delta\nu = 0.$$

In dieser Form stimmt unser quantentheoretisches Resultat vollkommen überein mit dem Ergebnis der Lorentzschen Theorie: Wir haben nicht nur die beiden um  $\Delta\nu$  nach größeren und kleineren Schwingungszahlen verschobenen Linien des Zeemanschen Triplets, sondern auch die unverschobene Linie  $\Delta\nu = 0$  vor uns. Im Gegensatz zu (15) würde unsere ursprüngliche Formel (14) überzählige Komponenten der



Aufspaltung erwarten lassen, die um das Zweifache, Dreifache usw. der normalen Aufspaltung verschoben sind. Darin, daß solche Komponenten normalerweise<sup>1)</sup> nicht beobachtet werden, kann man eine sehr scharfe Bestätigung unseres Auswahlprinzips in seiner Übertragung auf den magnetischen Fall erblicken.

Aber nicht nur die Verschiebung der Zeemankomponenten, sondern auch ihre Polarisation wird durch unsere Theorie richtig wiedergegeben.

Wir stellen uns nochmals die Bahn des Elektrons vor Augen, wie sie durch das Magnetfeld mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\nu$  umgedreht wird. Sieht man zunächst vom Impuls der Umdrehung ab, so wäre der Vektor des Impulsmomentes als Normalpfeil zur augenblicklichen Lage der Bahnebene zu konstruieren und würde bei fortschreitender Zeit einen Kreiskegel um die Kraftlinienrichtung mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\nu$  beschreiben. In Wirklichkeit kommt zu dem „Impulsmoment ohne Umdrehung“ hinzu das „Impulsmoment der Umdrehung selbst“, welches bei wechselndem Abstand des Elektrons vom Kern nach Größe und Richtung veränderlich ist. Der wirkliche vom Impulsmomentenpfeil beim Bewegungsablauf beschriebene Kegel ist also strenge genommen kein Kreiskegel und die Projektion des Pfeiles auf die Kraftlinienrichtung ist nicht genau konstant (der Flächensatz wird durch die Wirkung des Magnetfeldes auch für die Kraftlinienrichtung strenge genommen aufgehoben).

Trotzdem besteht ein großer Unterschied in der Inkonstanz dieser Komponente nach der Kraftlinienrichtung gegenüber derjenigen nach der Äquatorebene: Die Kraftlinienkomponente zeigt nur kurze Schwankungen (von der Periode des Elektronenumlaufes); die Komponente senkrecht dazu macht außerdem einen langsamen Umlauf in der Äquatorebene (von der Periode der Präzessionsdauer). Für den Grenzfall eines „schwachen“ Feldes (ein solches

---

<sup>1)</sup> In der Reproduktion einer Aufnahme des Wasserstoff-Zeemaneffektes von Paschen-Back, Ann. d. Phys. 39, Tafel VIII, Fig. 4, erkannte Bohr die Linien der doppeltnormalen Aufspaltung schwach angedeutet und führte sie auf die gleichzeitige ungewollte Wirkung eines elektrischen Feldes zurück. Auf der Originalaufnahme sind auch die Linien dreifach-normaler Aufspaltung zu sehen. So wie die Linien normaler Aufspaltung eine Bestätigung des Auswahlprinzipes, bilden die Linien doppelter und dreifacher Aufspaltung ein eindrucksvolles Beispiel für die Durchbrechung des Auswahlprinzips durch elektrische Felder.

wird bei uns nach S. 423 grundsätzlich angenommen, das Wort natürlich in anderem Sinne gemeint als S. 421) verschwindet die Inkonstanz in der Kraftlinienkomponente; diejenige in der dazu senkrechten Komponente wird zwar unendlich verzögert, bringt aber bei hinreichendem Zuwarten eine vollständige Umstellung der betreffenden Impulskomponente mit sich.

Wir schließen hieraus, wie S. 395 im Falle eines elektrischen Feldes, daß wir nur für die Kraftlinienrichtung die Erhaltung des Impulsmomentes bei der Koppelung des Atoms mit dem Äther fordern können. Also ist auch nur die auf den Umlauf um die Kraftlinienrichtung bezügliche äquatoriale Quantenzahl  $n_1$  an die Auswahlbedingung gebunden. Hieraus ergibt sich die schon benutzte Gl. (15). Gleichzeitig folgt durch Vergleich mit dem auf den Äther übertragenen Impulsmoment genau so wie S. 396:

Die beiden äußeren Komponenten des Zeemaneffektes sind bei longitudinaler Beobachtung zirkular polarisiert, und zwar zueinander entgegengesetzt; die Schwingungsebene steht senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien. Bei transversaler Beobachtung folgt daraus für diese Komponenten lineare Polarisation senkrecht zu den Kraftlinien. Die mittlere Komponente des Zeemaneffektes ist linear polarisiert; daß sie parallel zu den Kraftlinien polarisiert ist, begründen wir in derselben Weise wie im elektrischen Falle (S. 397).

Als Verfasser im Jahre 1916 den Zeemaneffekt auf quantentheoretischer Grundlage untersuchte<sup>1)</sup>, glaubte er in einer Schlußbemerkung hervorheben zu müssen, daß „die Bohrsche Energiegleichung  $h\nu = W_a - W_b$  als skalare Gleichung niemals die Polarisationen werde erklären können“. Wir sehen nunmehr, daß diese Lücke inzwischen (wenigstens zum größeren Teile) ausgefüllt werden konnte, indem nur zu der Energiegleichung die Gleichung für das Impulsmoment hinzugenommen zu werden braucht. Wie schon im Eingange dieses Paragraphen bemerkt wurde, ging die Beobachtung der Polarisation der quantitativen Feststellung der Aufspaltung historisch voran und übertraf sie an Sicherheit des Nachweises. Dementsprechend ist auch die Quantentheorie des Zeemaneffektes erst als vollgültig anzusehen, seitdem sie die Polarisationserscheinungen in sich eingeordnet hat bzw. wenn sie dieses in vollständiger Weise zu leisten imstande sein wird.

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 17, 491 (1916). Vgl. auch die etwas frühere Arbeit von Debye, ebenda, S. 507, oder Göttinger Nachr., Juni 1916.

Wir haben uns hier auf das Wasserstoffatom beschränkt. Darüber hinaus gelten, wie man sich leicht überzeugt, unsere Betrachtungen bei wasserstoffähnlichen Atomen ohne Änderung. Auf wasserstoffunähnliche Atome aber finden sie keine direkte Anwendung. Was wir von unserem Standpunkte aus über ihren Zeemaneffekt sagen können, ist mehr eine Umschreibung des experimentellen Befundes als eine wirkliche, auf das Modell gestützte Theorie.

Die wasserstoffunähnlichen Atome zeigen den normalen Zeemaneffekt bei einfachen Linien und streben ihn auch bei mehrfachen Linien an in der Grenze für sehr starke Felder. Man möchte daraus schließen, daß in diesen beiden Fällen die Energie- und Bahnverhältnisse ebenso liegen wie bei dem einfachen Vorbilde des Wasserstoffatoms. Die wasserstoffunähnlichen Atome zeigen andererseits in schwachen Feldern komplizierte Zeemaneffekte bei Dubletts oder Triplets, und zwar dieselben Zeemantypen bei gleichem Liniencharakter und gleicher Termkombination. Nun hängt der Liniencharakter ab von der Anzahl der äußeren Elektronen im Atom (vgl. den Anhang zu Kap. IV über den spektroskopischen Verschiebungssatz). Indem die Anzahl der äußeren Elektronen in jeder Vertikalreihe des periodischen Systems dieselbe ist, wird auch der Zeemantypus derselbe für jede Vertikalreihe des periodischen Systems bei entsprechend aufgebauten Linien. Man möchte daraus schließen, daß es die äußeren Elektronen des Atoms sind, welche den Charakter des Zeemantypus bedingen, insbesondere die magnetischen Felder derselben, sofern sie nicht neben dem äußeren Magnetfelde zu vernachlässigen sind (Paschen-Backeffekt). Das sind aber nur allgemeine und unbestimmte Vermutungen. Eine wirkliche Theorie des Zeemaneffektes bei wasserstoffunähnlichen Atomen ist so lange aussichtslos, als nicht der Grund für die Vielfachheit der Spektrallinien geklärt ist. Hiervon sind wir, wie am Schlusse des Anhanges zum vierten Kapitel bemerkt wurde, noch weit entfernt.

Man könnte erwarten, den theoretischen Mechanismus des Paschen-Backeffektes schon am Modell des Wasserstoffatoms studieren zu können, wenn man dieses nach den Gesetzen der relativistischen Mechanik behandelt. Dann sind ja die Wasserstofflinien keine einfachen Linien mehr, sondern bestehen aus feinen Dubletts, die von noch feineren, vom zweiten Term der Balmerserie herrührenden Strukturen überlagert sind. Es wäre aber grundsätzlich verkehrt, diese Feinstrukturen in Parallele zu setzen mit

den Dublett- oder Triplettssystemen der wasserstoffunähnlichen Spektren. Die Feinstrukturen der Wasserstofflinien entsprechen nicht den Linienmultiplizitäten der wasserstoffunähnlichen Atome, sondern vielmehr den verschiedenen Serientypen derselben (vgl. hierzu insbesondere Zusatz 10 am Schlusse des Buches), in die sie durch das innere Atomfeld auseinandergezogen werden. Infolgedessen zeigt auch die relativistische Theorie des Wasserstoff-Zeemaneffektes keinen Paschen-Backeffekt an. Sie ergibt kein Verschmelzen der verschiedenen Komponenten zum normalen Triplett und keine gegenseitige Störung derselben. Sie behauptet vielmehr für alle Feldstärken die glatte Überlagerung der aus den einzelnen feldlosen Komponenten herauswachsenden normalen Zeemanschen Triplets. Ob sie sich darin in Übereinstimmung mit der Erfahrung befindet, läßt sich noch nicht sicher entscheiden. Messungen von Erochin<sup>1)</sup> an der  $p$ -Komponente von  $H_\alpha$  scheinen eine mit wachsendem Feld zunehmende Verschmelzung der beiden Dublettlinien anzuzeigen. Aufnahmen von Paschen und Back (vgl. das Zitat auf S. 422) weisen bei kleinen Feldern Abweichungen vom normalen Zeemaneffekt auf; nach Croze<sup>2)</sup> treten diese indessen nur auf, wenn die Röhrenachse senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien gestellt ist und fehlen bei paralleler Stellung. Wahrscheinlich sind sie (vgl. die Anm. zu S. 431) nicht als magnetischer, sondern als elektrischer Einfluß (Starkeffekt) zu deuten. Die Messungen scheinen also bisher nicht so eindeutig zu sein, daß sie die theoretische Aussage bezüglich des Paschen-Backeffektes beim Wasserstoff widerlegen könnten.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die Quantentheorie des Zeemaneffektes ebenso weit reicht wie die klassische Theorie, aber nicht weiter: sie kann das normale Triplett einschließlich seiner Polarisationsverhältnisse erklären; aber sie ist bisher nicht imstande, die komplizierten Zeemantypen und ihre Vereinfachung im Paschen-Backeffekt zu verstehen. Der eigentümliche Sachverhalt, daß wir offenbar (in der Voigtschen Theorie, vgl. S. 422) bereits die richtigen Formeln zur genauen Darstellung dieser Verhältnisse besitzen, reizt besonders zur weiteren Nachforschung an. Die Bauart dieser Formeln, obwohl sie als formale Erweiterung der klassischen Theorie entstanden sind, weist deutlich auf

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 42, 1054 (1913).

<sup>2)</sup> Annales de phys. 1, 35 (1914).

ein Modell äquidistant umlaufender Elektronen und auf scharfe Einstellung von Elektronenbahnen gegen das Magnetfeld hin, zeigt also, daß die endgültige Lösung des allgemeinen Zeemanproblems nur auf dem Boden der Quantentheorie zu suchen ist.

## § 6.

**Starkeffekt.**

Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Emission der Balmerlinien ist von J. Stark<sup>1)</sup> im Jahre 1913 entdeckt und in den folgenden Jahren in mustergültiger Weise experimentell bis in alle Einzelheiten der Feinstruktur<sup>2)</sup> und der Polarisationen verfolgt worden, nicht nur beim Wasserstoff, sondern auch bei einer Reihe anderer Elemente, He, Li usw. Es war ein glückliches Zusammentreffen, daß im gleichen Jahre 1913 die Bohrsche Spektraltheorie entstanden war und in den folgenden Jahren so weit ausgebaut wurde, um dem Problem der elektrischen Zerlegung der Wasserstofflinien gewachsen zu sein. Die Lösung des Problems gelang gleichzeitig und auf wesentlich dem gleichen Wege K. Schwarzschild<sup>3)</sup> und P. Epstein<sup>4)</sup> im Jahre 1916, sie war in so vollkommener Übereinstimmung mit den Feinstrukturbeobachtungen Starks, daß ein Zweifel an der Richtigkeit und Eindeutigkeit der gefundenen Lösung fürder nicht mehr möglich war. Während beim Zeemaneffekt die klassische Theorie teils dasselbe, teils sogar (in Hinsicht auf die Polarisationen) etwas mehr ergab wie die Quantentheorie, versagte die klassische Theorie beim Starkeffekt völlig; die Quantentheorie dagegen gibt hier alle die reichhaltigen Einzelheiten der Beobachtung (neuerdings einschließlich der Polarisationsfragen) wieder.

Die experimentellen Schwierigkeiten des Problems wollen wir nur kurz andeuten. Es handelte sich darum, den Wasserstoffatomen während ihrer Emission ein starkes elektrisches Feld von beispielsweise 100 000 Volt/cm aufzuzwingen. Mit der gewöhnlichen Anordnung des Geißlerrohres, in dem die Wasserstofflinien

1) Berliner Sitzungsber., November 1913, Ann. d. Phys. 43, 965 und 983 (1914).

2) Göttinger Nachr., November 1914.

3) K. Schwarzschild, Zur Quantentheorie, Berliner Sitzungsber., April 1916, ausgegeben am 11. Mai, dem Todestage Schwarzschilds.

4) P. S. Epstein, Zur Theorie des Starkeffektes, Ann. d. Phys. 50, 489 (1916).

sonst erzeugt wurden, war dies nicht möglich. Das Geißlerrohr ist ein verhältnismäßig guter Leiter; ein elektrisches Feld bricht in ihm zusammen. Stark benutzt daher statt des Geißlerrohres das Leuchten eines Kanalstrahlrohres in einer Schicht unmittelbar hinter der durchlöcherten Kathode. Durch Anordnung einer zur Kathode benachbarten parallel gestellten Gegenelektrode konnte hier in einem Zwischenraum von wenigen Millimetern ein besonderes Spannungsfeld gleichförmig und meßbar erzeugt werden. Die Kürze des Zwischenraumes zwischen den Elektroden dieses Zusatzfeldes begünstigt nicht nur die Größe des entstehenden Spannungsfalles, sondern verhindert auch (nach den eigentümlichen Gesetzen der Ausbildung des Dunkelraumes in Entladungsröhren) das Auftreten einer selbständigen Entladung zwischen den Elektroden. Das Spannungsfälle ist stark genug, um die in üblicher Weise durch die durchlöcherte Kathode hindurchfliegenden Kanalstrahl-Ionen wirksam zu beeinflussen und die in ihnen sich vollziehenden Elektronenbahnen merklich zu verzerren.

Im Gegensatz zu Stark benutzt Lo Surdo<sup>1)</sup> zur Beeinflussung des Leuchtvorganges kein besonderes Zusatzfeld, sondern das Feld der Entladungsröhre selbst, und zwar innerhalb des Kathodendunkelraumes. Sein Verfahren verzichtet damit auf quantitative Definiertheit und Homogenität des Feldes, hat aber für Zwecke der qualitativen Beobachtung besondere Vorzüge.

Die experimentellen Ergebnisse Starks bzw. Lo Surdos waren allgemein gesprochen die folgenden:

1. Jede Balmerlinie wird in eine Anzahl von Komponenten aufgespalten.

2. Die Komponentenzahl wächst mit der Seriennummer der Linie.

3. Die Komponenten sind linear polarisiert bei transversaler Beobachtung (Quereffekt), und zwar teils parallel zum Felde, teils senkrecht dazu ( $p$ - und  $s$ -Komponenten, in gleicher Bedeutung wie beim Zeemaneffekt genommen, also die Richtung der elektrischen Schwingung bezeichnend).

4. Bei longitudinaler Beobachtung (Längseffekt) sind die  $p$ -Komponenten unsichtbar, die  $s$ -Komponenten erweisen sich als unpolarisiert.

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei 23, 83, 117, 143, 252, 326 (1914)

5. Die starken  $p$ -Komponenten liegen im allgemeinen außen, die starken  $s$ -Komponenten innen, umgekehrt wie beim Zeeman'schen Triplett.

6. Aufspaltung und Polarisierung sind beim Wasserstoff nach beiden Seiten von der ursprünglichen Linie symmetrisch, bei anderen Atomen vielfach unsymmetrisch verteilt.

7. Die Abstände der Komponenten von der Mitte sind beim Wasserstoff ganze Vielfache eines kleinsten Linienabstandes, und zwar, in der Skala der Schwingungszahlen gemessen, desselben Linienabstandes für die verschiedenen Wasserstofflinien.

8. Die Aufspaltung, insbesondere dieser kleinste Linienabstand, wächst mit dem Felde proportional an.

Den unter 1. bis 7. angeführten experimentellen Befund stellt für den Quereffekt Fig. 96 dar; sie gibt zugleich ein gutes Bild von der Vollständigkeit und Sicherheit der Stark'schen Messungen. Wir besprechen die Figur zusammen mit den Ergebnissen der Theorie am Ende dieses Paragraphen.

Eine allgemeine theoretische Vorstellung von dem Ursprung des Starkeffektes haben wir uns bereits im 4. Kapitel, S. 269, gebildet. Wir sprachen dort von den verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten einer und derselben Balmerlinie durch Kreis- oder Ellipsenbahnen von der gleichen Quantensumme  $n + n'$ , sei es im Anfangs- oder Endzustande des Emissionsvorganges. Diese verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten fallen zwar in eine Linie zusammen, soweit die Kreis- oder Ellipsenbahnen sich ungestört im Sinne der klassischen Mechanik ausbilden können. Aber schon die relativistische Massenveränderlichkeit bewirkt ein geringes Auseinanderfallen der Einzelkomponenten. Eine viel stärkere Aufspaltung wird durch ein kräftiges elektrisches Feld hervorgerufen.

Der Starkeffekt bedeutet also die künstliche Auseinanderlegung der in einer Balmerlinie ursprünglich zusammenfallenden Erzeugungsmöglichkeiten von Anfangs- und Endbahn, hervorgerufen durch den äußeren Eingriff eines elektrischen Feldes. Dabei kommt es, genauer gesprochen, nicht auf die verschiedenen Zerlegungsmöglichkeiten der Quantensummen  $n + n'$  in die beiden Quantenzahlen  $n$  und  $n'$  an (azimutales und radiales Quantum), sondern mit Rücksicht auf die räumliche Lage der Bahnen vielmehr auf die Zusammensetzung derselben Quantensumme  $n + n' = n_1 + n_2 + n_3$  aus drei Quantenzahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$ . Man versteht dies leicht [daraus,

daß die Wirkung des elektrischen Feldes auf die Bahnen des Wasserstoffelektrons nicht nur von der Gestalt und Größe (zwei Quantenzahlen), sondern auch von der räumlichen Lage der Bahn gegen die elektrischen Kraftlinien (dritte Quantenzahl) abhängen wird. Diese Bahnen sind im elektrischen Felde natürlich nicht mehr Kreis- oder Ellipsenbahnen, sondern kompliziertere Kurven. Es wird darauf ankommen, aus der Gesamtheit der mechanisch möglichen Bahnen die quantentheoretisch ausgezeichneten durch drei geeignet zu wählende Quantenzahlen  $n_1, n_2, n_3$  herauszuheben und die Bahnenergie als Funktion dieser Quantenzahlen darzustellen. Jedem solchen Quantentripel  $n_1, n_2, n_3$  in der Anfangs- und Endbahn entspricht im allgemeinen eine andere Komponente in den Starkschen Feinstrukturen. Die in der Reihe der Linien  $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma \dots$  zunehmende Komponentenzahl wird von hieraus unmittelbar verständlich: indem die Quantensumme der Anfangsbahn schrittweise wächst, nimmt auch die Zahl der Quantentripel, in die sie sich zerlegen läßt, zu, und mit dieser Zahl wächst die Komponentenzahl des zugehörigen Zerlegungsbildes im Starkeffekt.

Neben der elektrischen Zerlegung der Balmerlinien werden wir von ihrer relativistischen Zerlegung ganz absehen dürfen. Dies rechtfertigt sich dadurch, daß wir es praktisch stets mit „starken“ elektrischen Feldern zu tun haben. Als „stark“ soll dabei ein Feld gelten, wenn die von ihm hervorgerufene Aufspaltung  $\Delta\nu$ , gemessen an irgendeiner Komponente des Zerlegungsbildes, groß ist, gegen die relativistische Aufspaltung  $\Delta\nu'$ , welche letztere zum Beispiel durch die Größe des Wasserstoffdubletts [Gl. (1) von S. 342]

$$\Delta\nu' = \frac{\alpha^2 N}{2^4}$$

gemessen werden kann. Die Bedingung für ein starkes elektrisches Feld, die beim Starkeffekt stets erfüllt ist, lautet also

$$\Delta\nu > \Delta\nu'.$$

Unter dieser Bedingung dürfen wir die ursprünglichen Balmerlinien als einfach ansehen. Das bedeutet aber, daß wir beim Starkeffekt nach der klassischen Mechanik rechnen dürfen. Die Feinheiten der relativistischen Mechanik würden nur bei „schwachen“ elektrischen Feldern zur Geltung kommen und sind daher praktisch ohne Interesse. Wir verzichten auf ihre



Darstellung um so lieber, als die hierbei auftretenden mathematischen Schwierigkeiten bisher nicht völlig überwunden sind.

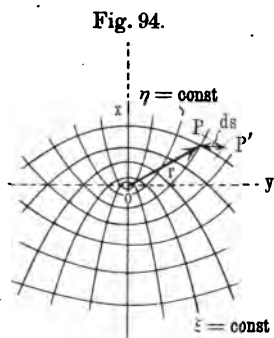
Mit Rücksicht auf die beim Zeemaneffekt mitgeteilten Erfahrungen können wir uns auch so ausdrücken: Bei schwachen Feldern haben wir gewisse „komplizierte Starkeffekte“ zu erwarten, die von den Besonderheiten der ursprünglich vorliegenden Linienstruktur abhängen. Bei starken Feldern gehen diese komplizierten Starkeffekte nach Analogie mit dem Paschen-Backeffekt über in den „normalen Starkeffekt“ der Wasserstofflinien und wird der Einfluß der ursprünglichen Linienstruktur durch das elektrische Feld aufgehoben. Wir wollen und dürfen uns hier auf den normalen Starkeffekt beschränken.

Wir betrachten zunächst das mechanische Problem: Wie bewegt sich ein Elektron unter dem Einfluß einer festen Kernladung  $E$  (beim Wasserstoffatom ist  $E = e$ ) und unter der gleichzeitigen Wirkung eines homogenen äußeren elektrischen Kraftfeldes von der Stärke  $F$ ? Dieses Problem ist enthalten in dem etwas allgemeineren: Wie bewegt sich ein Massenpunkt unter dem Einfluß zweier beliebiger und beliebig gelegener fester Newton-Coulombscher Anziehungszentren? Die geeigneten Koordinaten zur Behandlung dieses verallgemeinerten Problems sind (nach Jacobi) die Parameter der Scharen konfokaler Ellipsen und Hyperbeln, die man um die beiden Zentren als Brennpunkte beschreibt, zusammen mit dem um die Verbindungslinie der Zentren herum gezählten Winkel. Läßt man das eine Zentrum ins Unendliche rücken bei entsprechender Steigerung seiner Anziehungsstärke, so geht das allgemeine Problem in unser spezielleres über; zugleich gehen die Systeme konfokaler Ellipsen und Hyperbeln über in zwei Scharen konfokaler Parabeln, welche das feste zweite Zentrum, den Kern, zum Brennpunkt und die durch ihn verlaufende Feldrichtung zur gemeinsamen Achse haben. Die Parameter dieser beiden Parabelsysteme nennen wir  $\xi$  und  $\eta$ . Sie bilden zusammen mit dem um die Achsenrichtung gezählten Winkel  $\psi$  die Koordinaten, in denen wir unser spezielles Problem anzusetzen haben werden.

In Fig. 94 stellt  $O$  den Kern,  $x$  die Kraftlinienrichtung dar. Die Parabeln  $\xi = \text{const}$  bzw.  $\eta = \text{const}$  haben die Gleichung:

$$(1) \quad \frac{y^2}{\xi^2} + 2x = \xi^2, \quad \frac{y^2}{\eta^2} - 2x = \eta^2.$$

Zu jedem Punkte  $P(x, y)$  der Ebene berechnet man aus diesen Gleichungen die Parameter  $\xi, \eta$  der beiden Parabeln, welche sich in  $P$  schneiden. Diese beiden Parameter können an Stelle von  $xy$  zur Bezeichnung des Punktes  $P$ , also auch zur Bestimmung der jeweiligen Lage des Elektrons innerhalb der Zeichenebene



(„Meridianebene“) dienen. Um die Lage im Raum festzulegen, geben wir als dritte Koordinate den Winkel  $\psi$  an, den die durch den augenblicklichen Ort des Elektrons hindurchgelegte Meridianebene jeweils gegen eine beliebige feste Meridianebene bildet.

In der Figur sind auch die Längen  $OP = r$  und  $PP' = ds$  eingezeichnet. Aus ihnen berechnet sich die potentielle und kinetische Energie des Elektrons. Wir geben die Ableitung dieser Ausdrücke sowie die naturgemäße Einführung der parabolischen Koordinaten, die zu den Gleichungen (1) führt, im Zusatz 16 am Schlusse des Buches und schreiben hier sogleich den Ausdruck der Gesamtenergie  $W$  hin. Indem wir diesen Ausdruck als Funktion der Lagenkoordinaten  $\xi, \eta, \psi$  und der zugehörigen Impulskoordinaten  $p_\xi, p_\eta, p_\psi$  bilden, bezeichnen wir ihn als Hamiltonsche Funktion  $H$  (vgl. 4. Kap., § 1, S. 213):

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} W = H &= \frac{1}{2m_0(\xi^2 + \eta^2)} \left\{ p_\xi^2 + p_\eta^2 + \left( \frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2} \right) p_\psi^2 \right. \\ &\quad \left. - 4m_0eE + m_0eF(\xi^4 - \eta^4) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Den Zusammenhang zwischen den Impulskoordinaten  $p$  und den Geschwindigkeitskoordinaten  $\dot{\xi}, \dot{\eta}, \dot{\psi}$  gibt das erste Tripel der Hamiltonschen Gleichungen, der Gl. (4) von S. 213:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_\xi} = \frac{p_\xi}{m_0(\xi^2 + \eta^2)}, & \frac{d\eta}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_\eta} = \frac{p_\eta}{m_0(\xi^2 + \eta^2)}, \\ & & \frac{d\psi}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_\psi} = \frac{p_\psi}{m_0\xi^2\eta^2}. \end{aligned} \right.$$

Das zweite Tripel der Hamiltonschen Gleichungen sagt dann aus, wie sich die  $p$  dynamisch verändern:

$$(4) \quad \frac{dp_\xi}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \xi}, \quad \frac{dp_\eta}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \eta}, \quad \frac{dp_\psi}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \psi} = 0.$$

Die letzte dieser Gleichungen zeigt, daß  $p_\psi$  eine Konstante ist. Dies ist uns nichts Neues, wir sahen vielmehr schon S. 394, daß im homogenen elektrischen Felde stets (auch bei allgemeinerer Konfiguration des Atoms) das Impulsmoment um die Kraftlinienrichtung konstant sein muß; dementsprechend ist  $p_\psi$  die „äquatoriale“ Flächenkonstante; ihr Wert berechnet sich etwa aus dem anfänglichen Bewegungszustande des Elektrons.

Zum Zwecke der Integration verbinden wir nun die beiden ersten Gleichungen (4) mit den beiden ersten Gleichungen (3) in solcher Weise, daß dabei die Differentiation nach  $t$  herausfällt und durch eine Differentiation nach  $\xi$  und  $\eta$  ersetzt wird, nach dem Schema:

$$\frac{dp_\xi}{d\xi} = \frac{dp_\xi}{dt} \cdot \frac{d\xi}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \xi} : \frac{\partial H}{\partial p_\xi},$$

$$\frac{dp_\eta}{d\eta} = \frac{dp_\eta}{dt} \cdot \frac{d\eta}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \eta} : \frac{\partial H}{\partial p_\eta}.$$

Setzen wir aus (2) und (3) ein, so ergibt sich nach einigen Zusammenziehungen, bei denen man den Energiesatz  $H = W$  zu benutzen hat:

$$(5) \quad \begin{cases} p_\xi \frac{dp_\xi}{d\xi} = 2m_0 W \xi + \frac{p_\psi^2}{\xi^3} - 2m_0 e F \xi^3, \\ p_\eta \frac{dp_\eta}{d\eta} = 2m_0 W \eta + \frac{p_\psi^2}{\eta^3} + 2m_0 e F \eta^3. \end{cases}$$

Bemerkenswerterweise sind die rechten Seiten von (5) reine Funktionen von  $\xi$  und  $\eta$ . Wir können also integrieren und erhalten  $p_\xi$  als Funktion von  $\xi^2$ ,  $p_\eta$  als Funktion von  $\eta^2$ , nämlich

$$(6) \quad \begin{cases} p_\xi = \sqrt{f_1(\xi)}, \quad f_1(\xi) = 2m_0 W \xi^2 - \frac{p_\psi^2}{\xi^2} - m_0 e F \xi^4 + 2m_0(eE + \beta), \\ p_\eta = \sqrt{f_2(\eta)}, \quad f_2(\eta) = 2m_0 W \eta^2 - \frac{p_\psi^2}{\eta^2} + m_0 e F \eta^4 + 2m_0(eE - \beta). \end{cases}$$

$\beta$  ist die Integrationskonstante. Zunächst würden wegen der Integration nach  $\xi$  und  $\eta$  zwei Integrationskonstanten auftreten, sie reduzieren sich aber wegen der Energiegleichung  $H = W$  auf die eine Konstante  $\beta$ . Etwas kürzer und ungekünstelter werden die Gl. (6) im Zusatz 16 nach der Methode der Separation der Variablen abgeleitet werden. Als wesentliches Resultat unserer bisherigen Behandlung heben wir hervor: Die parabolischen Impulskoordinaten sind Quadratwurzeln aus einfachen rationalen Funktionen der parabolischen Lagenkoordinaten.

Aus diesem Satz läßt sich ein allgemeiner Schluß auf die Gestalt der Bahnkurven ohne weitere Rechnung ziehen. Zunächst sehen wir aus (6), daß  $\xi$  bei der Bewegung auf solche Werte beschränkt ist, für die  $f_1 > 0$  ist, da ja  $p_\xi$  reell sein muß. Die äußersten Werte, die  $\xi$  annehmen kann, sind also die Wurzeln von  $f_1 = 0$ . Wir bezeichnen sie mit  $\xi_{min}$  und  $\xi_{max}$ . Im Falle  $F = 0$ , wo  $f_1 = 0$  eine quadratische Gleichung in  $\xi^2$  wird, gibt es nur zwei positive Wurzeln. Im Falle  $F \neq 0$  wächst eine dritte Wurzel aus dem Unendlichen heraus, die aber nicht für uns in Betracht kommt; unter  $\xi_{min}$  und  $\xi_{max}$  verstehen wir hier diejenigen beiden Wurzeln, die sich aus denjenigen im Falle  $F = 0$  stetig entwickeln.

Wir zeigen weiter, daß im Verlaufe der Bewegung  $\xi$  von  $\xi_{min}$  bis  $\xi_{max}$  fortgesetzt zunehmen muß. Würde nämlich  $\xi$  seinen Fortschreitungsinn ändern, so müßte  $\dot{\xi} = 0$  sein. Dann aber wäre nach (3)  $p_\xi = 0$ .  $p_\xi$  kann aber nach (6) nur verschwinden, wenn  $f_1 = 0$ , das heißt wenn  $\xi = \xi_{max}$  oder  $\xi_{min}$  ist.  $\xi$  ändert also von  $\xi = \xi_{min}$  kommend, zum erstenmal an der Stelle  $\xi = \xi_{max}$  die Richtung seines Fortschreitens. Während bisher  $p_\xi > 0$  war, gilt von nun ab das negative Vorzeichen der Quadratwurzel; mit  $p_\xi < 0$  wird nach (3) auch  $\dot{\xi} < 0$ .

Die Abnahme von  $\xi$  hält jetzt an bis  $\xi = \xi_{min}$  und geht an dieser Stelle in eine Zunahme über usf. Man sieht, daß  $\xi$  bei der Bewegung auf das Gebiet zwischen  $\xi_{min}$  und  $\xi_{max}$  eingeschränkt ist und dieses fortgesetzt in abwechselndem Sinne durchläuft. Das gleiche gilt von  $\eta$ ; auch hier bilden die Wurzeln  $\eta_{min}$  und  $\eta_{max}$  von  $f_2(\eta) = 0$  die Umkehrpunkte oder „Librationsgrenzen“ für den Fortschritt der  $\eta$ -Koordinate. Zugleich haben wir in diesem Verhalten von  $\xi$  und  $\eta$  ein typisches Beispiel für den allgemeinen Bewegungsverlauf bei allen „bedingt periodischen Systemen“ (vgl. Zusatz 8, Nr. 2 am Schlusse des Buches); die fortgesetzte Libration der Koordinaten wird im allgemeinen Falle gerade so bewiesen, wie in unserem speziellen Beispiele.

Die Gestalt der Bahnkurve beim Starkeffekt ist nunmehr in großen Zügen klar. Wir zeichnen in Fig. 95 das Kurvenviereck, welches aus den Parabeln  $\xi = \xi_{min}$ ,  $\xi = \xi_{max}$ ,  $\eta = \eta_{min}$  und  $\eta = \eta_{max}$  gebildet wird. Zwischen diesen Grenzen ist die Bahnkurve eingeschlossen; sie berührt abwechselnd eine  $\xi$ - und eine  $\eta$ -Grenze und erfüllt im Verlaufe der Zeit das Kurvenviereck überall dicht. Unsere Figur stellt nur

die Verhältnisse in der Meridianebene, d. h. in einer Ebene  $\psi = \text{const}$  dar. Außer der Bewegung in dieser Ebene findet eine Drehung der Ebene im Raume um die Kraftlinienrichtung statt, von konstanter Größe des Impulsmomentes  $p_\psi$  und daher [vgl. Gl. (3)] von innerhalb gewisser Grenzen variabler Größe der Drehgeschwindigkeit  $\dot{\psi}$ . Die in der Figur gezeichnete ebene Bahnkurve geht dabei in eine die Kraftlinienrichtung fortgesetzt umschlingende räumliche Bahnkurve über. Nur in dem Sonderfalle  $p_\psi = 0$ , in dem auch  $\dot{\psi} = 0$  wird, steht die Meridianebene still und beschreibt das Elektron in ihr eine ebene Bahnkurve. Es gibt noch andere Sonderfälle der Bewegung, dadurch gekennzeichnet, daß von den Grenzparabeln zwei oder mehr zusammenfallen [Doppelwurzeln der Gl.  $f_1(\xi) = 0$  bzw.  $f_2(\eta) = 0$ ], wobei es vorkommen kann, daß sich die Bahnkurve in der Meridianebene auf einen Punkt, im Raume auf einen Kreis um die Kraftlinienrichtung zusammenzieht. Doch wollen wir hier auf solche Einzelheiten nicht eingehen.

Nachdem wir nunmehr die mechanische Seite des Problems in seinen wesentlichen Zügen besprochen haben, wenden wir uns zur quantentheoretischen Seite. Es handelt sich darum, durch geeignete Quantenbedingungen die bevorzugten oder gequantelten Bahnen aus der Gesamtheit der mechanischen Bahnen auszuscheiden. Ersichtlich werden wir die Quantenbedingungen in unseren Koordinaten  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\psi$  anzusetzen haben. Wir verlangen also, unter  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  ganze Zahlen verstanden:

$$(7) \quad \oint p_\xi d\xi = n_1 h, \quad \oint p_\eta d\eta = n_2 h, \quad \int_0^{2\pi} p_\psi d\psi = n_3 h.$$

$n_3$  nennen wir die äquatoriale Quantenzahl. Die Integration nach  $\psi$  erstreckt sich über alle Umlaufwinkel  $\psi$  der Meridianebene von 0 bis  $2\pi$ . Da  $p_\psi$  konstant ist, ergibt sie

$$(8) \quad 2\pi p_\psi = n_3 h, \quad p_\psi = n_3 \frac{h}{2\pi}.$$

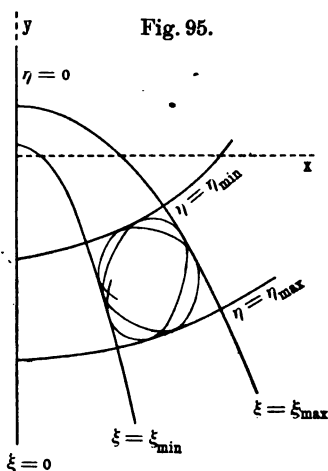


Fig. 95.

$n_1$  und  $n_2$  mögen parabolische Quantenzahlen heißen. Die Integration nach  $\xi$  und  $\eta$  erstreckt sich über den ganzen Wertebereich dieser Variablen, also in  $\xi$  von  $\xi_{\min}$  über  $\xi_{\max}$  bis zurück nach  $\xi_{\min}$  und entsprechend in  $\eta$ . In den Gl. (7) ist dieser geschlossene Integrationsweg durch das Zeichen  $\circ$  angedeutet. Er kann auch ersetzt werden durch das Doppelte des Hinweges von  $\xi_{\min}$  bis  $\xi_{\max}$  bzw. von  $\eta_{\min}$  bis  $\eta_{\max}$ . Besser aber ist es, diejenigen Vereinfachungen auszunutzen, die die Geschlossenheit des Integrationsweges mit sich bringt. Dies geschieht in Zusatz 7 am Schlusse des Buches unter f). Wir verweisen auf die dortige Ausrechnung und diskutieren hier lediglich das Ergebnis derselben.

Denkt man sich in den beiden ersten Gl. (7)  $\sqrt{f_1(\xi)}$  und  $\sqrt{f_2(\eta)}$  für  $p_\xi$  und  $p_\eta$  eingesetzt, so treten auf den linken Seiten von (7) nur zwei Unbekannte auf: die Energiekonstante  $W$  und die Integrationskonstante  $\beta$ . Diese beiden Konstanten werden durch die Gl. (7) mit den beiden Quantenzahlen  $n_1$  und  $n_2$  in Beziehung gesetzt und lassen sich einzeln durch diese berechnen; da auch  $p_\psi$  in den Ausdrücken für  $f_1$  und  $f_2$  vorkommt und da nach (8)  $p_\psi$  mit  $n_3$  proportional ist, werden die zu gewinnenden Darstellungen von  $W$  und  $\beta$  von allen drei Quantenzahlen  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  abhängen. Uns interessiert lediglich der Ausdruck von  $W$ . Man findet dafür in Zusatz 16 am Schlusse dieses Buches, wenn man nach aufsteigenden Potenzen der Feldstärke  $F$  entwickelt und mit der ersten Potenz abbricht:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} -W &= \frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{h^2} \frac{1}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} \\ &+ \frac{3h^2 F}{8\pi^2 m_0 E} (n_2 - n_1)(n_1 + n_2 + n_3). \end{aligned} \right.$$

Der erste Term rechts bedeutet die feldfreie Energie des Elektrons und hat denselben Wert wie bei der Keplerbewegung, Gl. (20) von S. 267. Wir bezeichnen ihn mit  $-W_0$  und können schreiben:

$$(10) \quad -W_0 = \frac{N h (E/e)^2}{(n_1 + n_2 + n_3)^2}.$$

Der einzige Unterschied gegen früher besteht darin, daß die Quantensumme des Nenners jetzt zerlegt erscheint in die drei Quantenzahlen  $n_1 + n_2 + n_3$ , früher in die zwei Quantenzahlen  $n + n'$  bzw. bei räumlicher Quantelung in die von den jetzigen

verschiedenen Quantenzahlen  $n_1 + n_2 + n'$ . Diese verschiedene Zerlegung hat ihren Grund ersichtlich in der Benutzung verschiedener Koordinaten bei der Aufstellung der Quantenbedingungen, hier parabolischer, früher ebener oder räumlicher Polarkoordinaten. Die hierdurch gegebene Willkür hat aber, wie man aus (10) erkennt, keinen Einfluß auf die Energiekonstante der Bewegung, wenn nur die Quantensumme bei den verschiedenen Behandlungsarten gleich genommen wird. Dies ist erfreulich; wir sehen daraus, daß bei sogenannten „entarteten Systemen“ (vgl. hierzu Zusatz 8, Nr. 10, und Zusatz 9), wo die Koordinatenwahl mehrdeutig wird, die Energieberechnung und die hieraus zu ziehenden spektralen Folgerungen trotzdem eindeutig ausfallen, daß also besondere Vorsichtsmaßregeln bei den entarteten Systemen praktisch überflüssig sind.

Der zweite Term rechts in Gl. (9) stellt die Energieänderung im elektrischen Felde dar. Wir bezeichnen ihn mit  $-\Delta W$  und haben

$$(11) \quad -\Delta W = \frac{3 h^2 F}{8 \pi^2 m_0 E} (n_2 - n_1) (n_1 + n_2 + n_3).$$

Aus der Energieänderung berechnet sich die Änderung der Schwingungszahl oder die Aufspaltung nach der Formel

$$h \Delta \nu = \Delta W_a - \Delta W_e.$$

Die Quantenzahlen  $n_1, n_2, n_3$  mögen zum Endzustande  $e$ , die Quantenzahlen  $m_1, m_2, m_3$  zum Anfangszustande  $a$  gehören. Als dann ergibt sich

$$(12) \quad \Delta \nu = \frac{3 h F}{8 \pi^2 m_0 E} \{ (n_2 - n_1) (n_1 + n_2 + n_3) - (m_2 - m_1) (m_1 + m_2 + m_3) \}$$

Damit sind wir zum Schlußresultat unserer ganzen Betrachtung gelangt. Wir behaupten, daß in dieser Gl. (12) die ganze Fülle der experimentellen Tatsachen enthalten ist, welche die Untersuchungen Starks beim Wasserstoff zutage gefördert haben. Natürlich ist Gl. (12) zu ergänzen durch unser Auswahlprinzip und unsere Polarisationsregel, wie sie für den Fall eines elektrischen Feldes S. 396 und 397 gesprochen wurde. Unser Resultat ist insofern noch etwas allgemeiner, als es außer Wasserstoff auch die wasserstoffähnlichen Atome umfaßt. Beim Wasserstoff selbst ist  $E = e$  zu setzen.

Genauer betrachten wir  $H_\alpha$ . Bei  $H_\alpha$  ist  $n_1 + n_2 + n_3 = 2$ ,  $m_1 + m_2 + m_3 = 3$ . Schreiben wir (12) abkürzend

$$(13) \quad \Delta\nu = C(N - M),$$

so bedeutet

$$(14) \quad C = \frac{3hF}{8\pi^2 m_0 e}, \quad N = 2(n_2 - n_1), \quad M = 3(m_2 - m_1).$$

Zunächst geben wir eine Übersicht der sämtlichen Quantenzahlen, die bei der Zerlegung der Quantensummen 2 und 3 auftreten können. Die Reihenfolge dieser Zerlegungen bezeichnen wir im Anschluß an unsere Verabredungen auf S. 344 für den ersten Term mit I, II, III..., für den zweiten mit a, b, c, d... Bei jeder Zerlegung notieren wir den Wert von  $N$  bzw.  $M$ . Zerlegungen von verschwindender äquatorialer Quantenzahl sind von den übrigen durch einen Strich abgesondert; sie sind nach einer Überlegung von Bohr (vgl. S. 413) als Bewegungszustände verboten.

	$n_3$	$n_2$	$n_1$	$N$		$m_3$	$m_2$	$m_1$	$M$
I. . . . .	2	0	0	0	a . . . . .	3	0	0	0
II . . . . .	1	1	0	2	b . . . . .	2	1	0	3
III . . . . .	1	0	1	-2	c . . . . .	2	0	1	-3
IV . . . . .	0	1	1	0	d . . . . .	1	1	1	0
V . . . . .	0	2	0	4	e . . . . .	1	2	0	6
VI . . . . .	0	0	2	-4	f . . . . .	1	0	2	-6
					g . . . . .	0	2	1	3
					h . . . . .	0	1	2	-3
					i . . . . .	0	3	0	9
					k . . . . .	0	0	3	-9

Es handelt sich nun um die möglichen Kombinationen zwischen den Quantenzahlen  $n$  und  $m$ . Um diese von vornherein zu beschränken, ziehen wir unser Auswahlprinzip heran. Dasselbe besagt: Die äquatoriale Quantenzahl kann sich höchstens um eine Einheit ändern. Es muß also sein: entweder  $m_3 - n_3 = 0$  oder  $m_3 - n_3 = \pm 1$ . Im ersten Falle ist das ausgestrahlte Licht linear polarisiert in Richtung der Kraftlinien. Man beobachtet  $\hat{p}$ -Komponenten im Quereffekt, man beobachtet keine Emission im Längseffekt. Im zweiten Falle ist das ausgestrahlte Licht zirkular polarisiert in der Ebene senkrecht zu den Kraftlinien. Man beobachtet im Quereffekt  $s$ -Komponenten; im Längseffekt beobachtet man nicht, wie beim Zeemaneffekt, wo das Magnetfeld



die beiden verschiedenen Umlaufsrichtungen unterscheidet und sie an getrennte Stellen des Spektrums verlagert, zirkulares Licht, sondern durch Überlagerung der beiderlei zirkularen Schwingungen, die beim Starkeffekt an die gleiche Stelle des Spektrums fallen, unpolarisiertes Licht.

Nach diesen beiden Fällen sondern wir die Gesamtheit der möglichen Kombinationen in zwei Gruppen und nennen sie, indem wir an den Quereffekt denken,  $p$ - und  $s$ -Komponenten. Neben die Bezeichnung der Kombination, die derjenigen bei den relativistischen Feinstrukturen entspricht, schreiben wir den zugehörigen Wert von  $N - M$ . Je zwei Kombinationen, die zu entgegengesetzt gleichen Werten von  $N - M$  führen, setzen wir nebeneinander<sup>1)</sup>. Diejenigen Kombinationen, in denen Zustände von verschwindender äquatorialer Quantenzahl vorkommen, sind wieder durch einen Trennungsstrich als unreal von den übrigen abge sondert; es sind dies alle die Kombinationen, die mit den Zeichen IV, V, VI oder g, h, i, k gebildet werden (s. Tabelle unten und a. f. S.).

Wir stellen zunächst fest: Das Zerlegungsbild ist symmetrisch gegen die Mitte; zu jedem positiven  $\Delta\nu = C(N - M)$  gibt es ein negatives von entsprechendem Ursprung. Sodann sehen wir: Eine Anzahl von Komponenten wird auf mehrfache Weise erzeugt; wir schließen hieraus, ohne übrigens der Intensitätsfrage näher treten zu wollen, auf eine besondere Stärke solcher Komponenten. Vor allem aber: Sämtliche Abstände  $\Delta\nu$  sind ganze

Erste Gruppe,  $m_s - n_s = 0$ ,  $p$ -Komponenten.

	$N - M$		$N - M$
(I b) . . . . .	0 - 3 = - 3	(I c) . . . . .	0 + 3 = + 3
(II d) . . . . .	2 - 0 = + 2	(III d) . . . . .	- 2 - 0 = - 2
(II e) . . . . .	2 - 6 = - 4	(III f) . . . . .	- 2 + 6 = + 4
(II f) . . . . .	2 + 6 = + 8	(III e) . . . . .	- 2 - 6 = - 8
(IV g) . . . . .	0 - 3 = - 3	(IV h) . . . . .	0 + 3 = + 3
(IV i) . . . . .	0 - 9 = - 9	(IV k) . . . . .	0 + 9 = + 9
(V g) . . . . .	4 - 3 = + 1	(VI h) . . . . .	- 4 + 3 = - 1
(V h) . . . . .	4 + 3 = + 7	(VI g) . . . . .	- 4 - 3 = - 7
(V i) . . . . .	4 - 9 = - 5	(VI k) . . . . .	- 4 + 9 = + 5
(V k) . . . . .	4 + 9 = + 13	(VI i) . . . . .	- 4 - 9 = - 13

<sup>1)</sup> Scheinbar wird hierdurch die Systematik der Aufzählung gestört; tatsächlich aber erzielen wir so die beste Übersicht.

Zweite Gruppe,  $m_s - n_s = \pm 1$ ,  $s$ -Komponenten.

	$N - M$		$N - M$
(Ia) . . . . .	0 - 0 = 0	(Id) . . . . .	0 - 0 = 0
(Ie) . . . . .	0 - 6 = - 6	(If) . . . . .	0 + 6 = + 6
(IIb) . . . . .	2 - 3 = - 1	(IIIc) . . . . .	- 2 + 3 = + 1
(IIc) . . . . .	2 + 3 = + 5	(IIIb) . . . . .	- 2 - 3 = - 5
(IIg) . . . . .	2 - 3 = - 1	(IIIh) . . . . .	- 2 + 3 = + 1
(IIh) . . . . .	2 + 3 = + 5	(IIIg) . . . . .	- 2 - 3 = - 5
(IIi) . . . . .	2 - 9 = - 7	(IIIk) . . . . .	- 2 + 9 = + 7
(IIk) . . . . .	2 + 9 = + 11	(IIIi) . . . . .	- 2 - 9 = - 11
(IVe) . . . . .	0 - 6 = - 6	(IVf) . . . . .	0 + 6 = + 6
(Ve) . . . . .	4 - 6 = - 2	(VI f) . . . . .	- 4 + 6 = + 2
(Vf) . . . . .	4 + 6 = + 10	(VI e) . . . . .	- 4 - 6 = - 10
(Vd) . . . . .	4 - 0 = + 4	(VI d) . . . . .	- 4 - 0 = - 4
(IVd) . . . . .	0 - 0 = 0		

Vielfache eines kleinsten unter ihnen; mit wachsendem Felde nehmen die Abstände nach der Bedeutung von  $C$  in (14) proportional der Feldstärke zu.

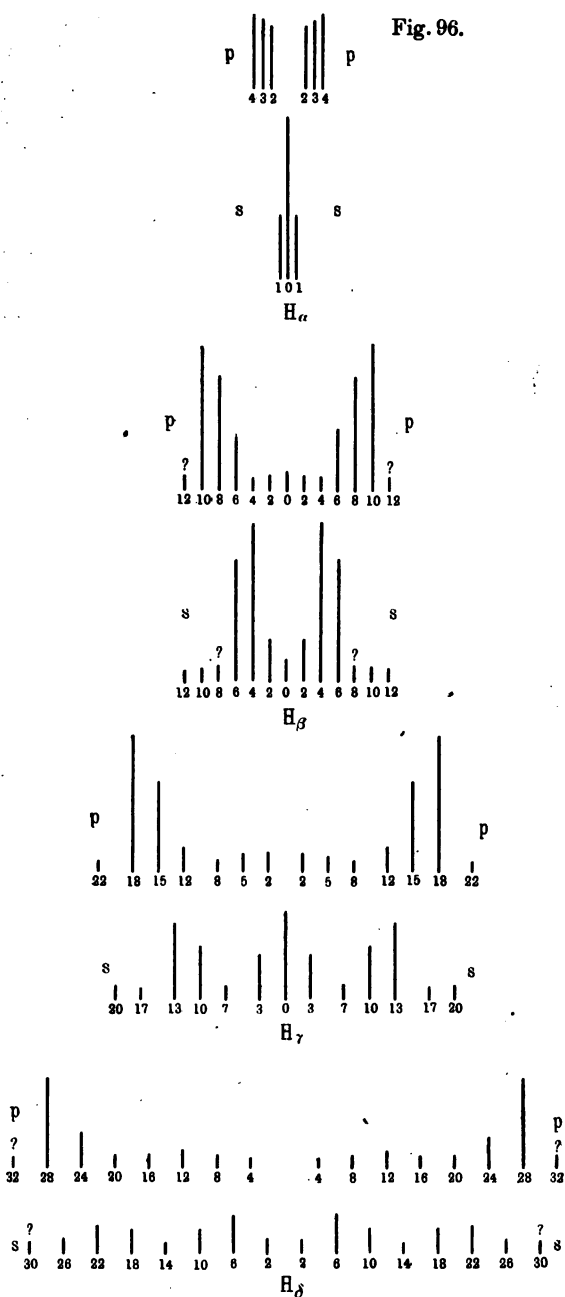
Um den Vergleich mit der Erfahrung zu erleichtern, geben wir den vorangehenden Tabellen noch eine übersichtlichere Form. Wir schreiben auf je einer Zahlengeraden diejenigen Ziffern aus, die nach der Theorie bei den  $p$ - oder  $s$ -Komponenten als Abstandsvielfache auftreten, und deuten die fehlenden durch einen Punkt an. Die eingeklammerten Ziffern sind solche, die nach dem Bohrschen Verbot der verschwindenden äquatorialen Quantenzahl als unreal abgesondert wurden.

$$\begin{array}{cccccccccccccccc}
 p) & . & (1) & \underline{2} & \underline{3} & \underline{4} & (5) & . & (7) & 8 & (9) & . & . & . & (13) & . \\
 s) & & \underline{0} & \underline{1} & . & . & (4) & 5 & 6 & (7) & . & . & (10) & (11) & . & . & .
 \end{array}$$

Hiermit vergleichen wir das Ergebnis der Beobachtungen von Stark. Fig. 96 ist eine etwas abgeänderte Wiedergabe der Stark'schen Originalfigur (umgezeichnet aus der Skala der  $\Delta\lambda$  in die der  $\Delta\nu$ ). Die Länge der Striche deutet die von Stark geschätzte Intensität der Zerlegungskomponenten an. Ein Fragezeichen bedeutet, daß die Existenz der betreffenden Komponente unsicher ist. Die beigefügten Zahlen geben die Aufspaltung (in Schwingungszahlen) als Vielfache der kleinsten vorkommenden Grundeinheit an.

In unserem vorangehenden Ziffernbilde der  $p$ ) und  $s$ ) haben wir diejenigen Stellen unterstrichen, welche nach Ausweis der Fig. 96 als Abstandsvielfache der Grundeinheit wirklich beobachtet werden; durch doppelte Unterstreichung haben wir be-

Fig. 96.



sonders große Intensitäten hervorgehoben. Wir sehen nun: Am Anfange unseres Ziffernbildes stimmt die theoretische Erwartung mit der Beobachtung von  $H_\alpha$  vollkommen überein. Die Stellen 0 und 1 zum Beispiel sind von  $p$ -Komponenten frei und von  $s$ -Komponenten besetzt, umgekehrt die Stellen 2, 3 und 4, und zwar sowohl nach der Theorie wie nach der Erfahrung, sofern wir uns Bohrs Verbot der eingeklammerten Größen anschließen. Allerdings gibt die Theorie noch einige Komponenten größerer Aufspaltung an, 8 als  $p$ -Komponente, 5 und 6 als  $s$ -Komponente, die von der Erfahrung nicht angezeigt wurden.

Liegt hierin irgendein Grund, die Theorie zu verdächtigen? Keineswegs. Solange wir die Frage der Intensitäten in die Theorie nicht eingeordnet haben<sup>1)</sup>, besagt die Nichtbeobachtung einer theoretischen Komponente nicht viel; auch die Theorie könnte ja die fragliche Intensität als sehr schwach ergeben. Andererseits läßt Stark insbesondere bei  $H_\alpha$  die Möglichkeit ausdrücklich offen, daß neben den beobachteten noch andere schwächere Komponenten vorhanden sein mögen.

Sollte aber bei  $H_\alpha$  noch ein Zweifel übrig geblieben sein, so wird derselbe durch das Gesamtbild der Zerlegungen von  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  beseitigt. Sie geben einen überzeugenden Eindruck von der Treffsicherheit der Theorie. Zum Beispiel:

Bei  $H_\beta$  und  $H_\delta$  treten nur gerade Abstandsvielfache auf, und zwar sowohl in der Erfahrung wie in der Theorie (theoretischer Grund: der bei  $H_\beta$  und  $H_\delta$  gemeinsame Teiler 2 der Quantensumme im ersten und zweiten Term ihrer Serierdarstellung muß auch in der Größe  $N - M$  auftreten).

Bei  $H_\beta$  sind die Komponenten partiell polarisiert, bei  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  vollkommen, wiederum sowohl in der Erfahrung wie in der Theorie. (Die Theorie drückt dies so aus, daß in dem Schema von  $H_\beta$  die Ziffern der  $p$ - und  $s$ -Reihe an gleichen Stellen, bei den übrigen Linien alternierend auftreten.)

Die Zahlenfolge in unserem Ziffernbilde und ebenso die Komponentenfolge in unserer Figur wird in der Reihenfolge der Linien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  immer weniger dicht. Der Abstand benachbarter Ziffern oder Komponenten beträgt bei  $H_\alpha$  1, bei  $H_\beta$  2, bei  $H_\gamma$  abwechselnd 3 oder 4, bei  $H_\delta$  ausnahmslos

<sup>1)</sup> Dies ist inzwischen geschehen, im Anschluß an das Bohrsche Korrespondenzprinzip; vgl. die S. 399 zitierte Dissertation von Kramers.

4 Grundeinheiten. Zugleich wächst die Ausdehnung unseres Ziffernbildes sowie die Gesamtaufspaltung in dem Beobachtungsbilde in demselben Maße in die Breite. (Siehe Tabelle 30 a. f. S., in die der Übersicht wegen das vorher besprochene Schema für  $H_a$  übertragen ist.)

Bei  $H_\gamma$  ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ausnahmslos für alle Komponenten vorhanden: Die von der Theorie vorausgesagten Abstände sind sämtlich beobachtet (in unserem Ziffernbilde unterstrichen), die eingeklammerten oder durch Punkte angedeuteten, also von der Theorie verbotenen Abstände sind sämtlich nicht beobachtet. Bei  $H_\beta$  und  $H_\delta$  treten nur ganz vereinzelt Widersprüche auf: Bei  $H_\delta$  ist die theoretisch mögliche Komponente  $p)0$  nicht beobachtet; bei  $H_\beta$  sind die theoretisch eingeklammerten Komponenten  $s)0$  und  $s)8$  mit schwacher Intensität beobachtet, ebenso die Komponenten  $p)4$  und  $p)12$ , wobei übrigens Stark selbst die Beobachtung von  $s)8$  und  $p)12$  als zweifelhaft bezeichnet. In bezug auf die Komponenten großer Intensität besteht nirgends ein Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung.

Es erscheint nun fast als selbstverständlich, daß außer den Abstandsverhältnissen der Komponenten auch die absoluten Werte der Abstände von der Theorie richtig wiedergegeben werden. Die absolute Größe der Aufspaltung ist durch unsere Konstante  $C$  in Gl. (13) gegeben und hängt von dem Felde  $F$  ab. Dieses ist experimentell nicht sehr genau zu bestimmen (schwerlich auf 1 Proz. genau). Man kann daher, wie es Epstein tut, die gemessene Feldstärke durch die aus der Aufspaltung berechnete korrigieren und, im begründeten Vertrauen auf die absolute Richtigkeit der Theorie, die Aufspaltung im Starkeffekt als ein Mittel zur genauen Ausmessung eines elektrischen Feldes benutzen, ähnlich, wie man gelegentlich die Aufspaltung im Zeemaneffekt zur Ausmessung eines Magnetfeldes verwertet hat. Die so gefundene korrigierte Feldstärke weicht dann von der durch Stark gemessenen nur wenig ab (107 000 gegen 104 000 Volt/cm).

In historischer Hinsicht sei noch bemerkt, daß unsere Diskussion bezüglich der Realität oder Irrealität der Komponenten von der ursprünglichen Epsteinschen etwas abweicht. Wir stützten uns auf unser theoretisch begründetes Auswahlprinzip zusammen mit dem Bohrschen Verbot der verschwindenden äquatorialen Quantenzahlen. Epstein dagegen benutzte ein (vom

Tabelle 30.

$H_\alpha$	$\left\{ \begin{array}{l} p \\ s \end{array} \right\}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
$H_\beta$	$\left\{ \begin{array}{l} p \\ s \end{array} \right\}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
$H_\gamma$	$\left\{ \begin{array}{l} p \\ s \end{array} \right\}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
$H_\delta$	$\left\{ \begin{array}{l} p \\ s \end{array} \right\}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40

Verfasser früher vertretene (jetzt fallen gelassenes) mehr empirisches Auswahlprinzip. Was die Polarisationsregel betrifft, so ist diese von Epstein ursprünglich empirisch auf Grund der Stark'schen Messungen formuliert. Es bedeutet einen wesentlichen Fortschritt, daß sich nunmehr auch die Polarisationsverhältnisse theoretisch verstehen lassen.

Wir haben hier, um auf eine Gegenüberstellung vom Anfange dieses Kapitels zurückzukommen, nicht nur eine Theorie der Schwingungszahlen für den Zeeman- und Starkeffekt, sondern auch eine Theorie der Schwingungsformen entwickelt. Die Schwingungszahlen insbesondere der elektrischen Aufspaltungen wurden mit außerordentlicher Sicherheit und Vollständigkeit nach den Prinzipien der Bohrschen Theorie des Wasserstoffatoms und seiner Quantenemission gewonnen. Aber auch die Schwingungsformen, die *p*- und *s*-Polarisationen der Komponenten, konnten bei sinnmäßiger Ausgestaltung der Theorie fast lückenlos erklärt werden. Die Kluft, die sich ursprünglich zwischen der Quantentheorie und der Wellentheorie der Spektrallinien aufzutun schien,

konnte somit in wesentlichen Punkten bereits überbrückt werden; es fehlt nicht viel, bis sie endgültig ausgefüllt sein wird. Insofern gehört die Theorie des Zeemaneffektes und ganz besonders die des Starkeffektes zu den eindrucksvollsten Leistungen unseres Gebietes und bildet einen schönen Schlußstein im Gebäude der Atomphysik.

Es hat den Anschein, als ob sich in absehbarer Zeit neben dem Gebäude der Atomphysik ein nicht minder stolzer Neubau, der der Kernphysik erheben wird. Das erste Anzeichen hierfür sehen wir in der Abspaltung von Wasserstoffkernen aus dem Stickstoffatom durch Rutherford mittels schneller  $\alpha$ -Strahlen. Vgl. den letzten Zusatz am Schlusse des Buches. Wir haben in unserer Darstellung die Probleme der Kernphysik nur eben gestreift; wie sie sich auswachsen werden, können wir heute noch nicht übersehen. Nur so viel scheint sicher zu sein: Der Aufbau der Kerne aus elementaren Bausteinen muß sich nach denselben Konstruktionsprinzipien, den Gesetzen der Quantentheorie, vollziehen, wie der Aufbau der Atome aus Kernen und Elektronen. Diese Prinzipien haben ihre Tragfähigkeit erwiesen, bei den Gesetzen der Serienspektren, bei den Feinstrukturen der wasserstoffähnlichen Linien, zuletzt bei den Feinstrukturen des Starkeffektes. Sie werden sich auch beim Aufbau der Kernphysik bewähren.

---

# Mathematische Zusätze und Ergänzungen.

## 1. Energieausstrahlung nach der klassischen Elektrodynamik.

(Zu S. 28 und 38.)

Die Formeln (1) des Textes stellen das Feld einer Kugelwelle dar auf Grund der Maxwell-Lorentz'schen Gleichungen. Sie werden zum Beispiel abgeleitet bei Abraham, Theorie der Elektrizität I, § 79, Gl. (246). Der Energiefluß  $\mathfrak{S}$  ist, wenn  $\mathfrak{E}$  elektrostatisch,  $\mathfrak{H}$  elektromagnetisch, beide in gewöhnlichen CGS-Einheiten, gemessen werden, allgemein gegeben durch

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}],$$

wo  $[\mathfrak{E} \mathfrak{H}]$  das Vektorprodukt aus  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  bedeutet. Die Größe dieses Vektors ist bekanntlich gleich dem Parallelogramm aus den beiden Vektoren  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$ , also gleich

$$|\mathfrak{E}| \cdot |\mathfrak{H}| \cdot \sin(\mathfrak{E}, \mathfrak{H}).$$

Stehen  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  aufeinander senkrecht, so ergibt sich die Formel (2) des Textes. Als Richtung des Vektorproduktes sehen wir die Normale auf der Ebene des Parallelogramms an, und zwar diejenige Seite derselben, welche mit der Drehrichtung von  $\mathfrak{E}$  nach  $\mathfrak{H}$  eine Rechtsschraube bildet. — Die Integration über die Kugel (Oberflächenelement  $d\sigma = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ) ergibt

$$\begin{aligned} \int \mathfrak{S} d\sigma &= \frac{e^2 \dot{v}^2}{4\pi c^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= \frac{e^2 \dot{v}^2}{2c^3} \int_\pi^0 (1 - \cos^2 \vartheta) d(\cos \vartheta) = \frac{e^2 \dot{v}^2}{2c^3} \left( 2 - \frac{2}{3} \right) = \frac{2}{3} \frac{e^2 \dot{v}^2}{c^3}, \end{aligned}$$

wie in Gl. (3) des Textes angegeben.

Die Gl. (14) des Textes (Feld einer Kugelwelle, deren Ursprung mit der Geschwindigkeit  $\beta c$  fortschreitet) wird abgeleitet bei Abraham, Theorie der Elektrizität II, § 14, Gl. (73), (73a) und (78).



Der Übergang im Text von Gl. (15) zu (16) ergibt sich so:

Es ist

$$\bar{\mathcal{E}} = \int \mathcal{E} dt = \int \mathcal{E} \left( \frac{dt}{dt'} \right) dt'.$$

Hier bedeutet  $t$  die Zeit, zu der die Strahlung im Beobachtungspunkte ankommt,  $t'$  die Zeit, zu der sie vom Elektron ausgesandt wurde. Wegen  $t - t' = r/c$  wird [vgl. Abraham, l. c. Gl. (75)]

$$\frac{dt}{dt'} = 1 - \beta \cos \vartheta, \quad \text{also } \bar{\mathcal{E}} = \frac{e^2 \sin^2 \vartheta}{4\pi c^3 r^2} \int_{\beta}^0 \frac{\dot{v}^2 dt'}{(1 - \beta' \cos \vartheta)^5};$$

$\beta$  mißt die Anfangsgeschwindigkeit,  $\beta'$  die abnehmende Geschwindigkeit während der Bremsung. Bei konstanter Verzögerung  $\dot{v}$  ist

$$d\beta' = \frac{\dot{v}}{c} dt', \quad \text{also } \bar{\mathcal{E}} = \frac{e^2 \dot{v} \sin^2 \vartheta}{4\pi c^2 r^2} \int_{\beta}^0 \frac{d\beta'}{(1 - \beta' \cos \vartheta)^5}.$$

Durch Ausführung der Integration entsteht Gl. (16) des Textes und durch Entwicklung nach  $\beta$  bei Vernachlässigung höherer Potenzen Gl. (17).

## 2. Zerstreuung durch gebundene Elektronen. (Zu S. 35.)

Werden die Elektronen des Radiators nicht als frei angenommen, sondern sind sie durch die rücktreibende Kraft  $-fx$  an die Ruhelage  $x = 0$  gebunden, so tritt an Stelle von Gl. (5) des Textes, wenn die Bewegungsrichtung zur  $x$ -Richtung genommen wird,

$$(a) \quad m\ddot{x} + fx = -e\mathcal{E}_p.$$

Für die Integration muß man jetzt  $\mathcal{E}_p$  und  $x$  spektral zerlegen. Es sei (kontinuierliches Spektrum)

$$\mathcal{E}_p = \int E e^{i\omega t} d\omega,$$

$$x = \int \xi e^{i\omega t} d\omega.$$

Ferner sei  $\sqrt{\frac{f}{m}} = \omega_0$  die Eigenfrequenz der Bindung. Wir nehmen an, daß sie etwa im ultravioletten Schumanngebiet liege. Dann folgt aus (a)

$$\xi(\omega_0^2 - \omega^2) = -\frac{e}{m} E, \quad x = -\frac{e}{m} \int \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} E e^{i\omega t} d\omega,$$

$$(b) \quad \dot{v} = \ddot{x} = \frac{e}{m} \int \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} E e^{i\omega t} d\omega.$$

Im Röntgengebiet  $\omega \gg \omega_0$  hat man also

$$\dot{v} = -\frac{e}{m} \int E e^{i\omega t} d\omega = -\frac{e}{m} \mathcal{E}_p,$$

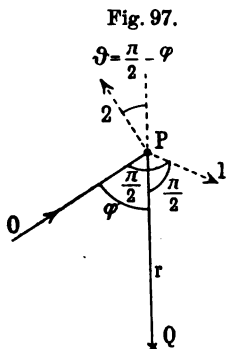
wie in Gl. (5) des Textes angegeben.

Im sichtbaren Gebiet  $\omega \ll \omega_0$  müßte man (b) dagegen umgekehrt annähern durch

$$\dot{v} = -\frac{e}{m\omega_0^2} \int \omega^2 E e^{i\omega t} d\omega.$$

Um hier zu einer mit der Erfahrung vergleichbaren Zerstreungsformel zu gelangen, verfährt man am einfachsten folgendermaßen: Man beschränke sich auf monochromatisches Licht von der Frequenz  $\omega = 2\pi c/\lambda$ ; unabhängig von der Höhe der Frequenz gilt dann jedenfalls:

$$(c) \quad \dot{v} = -\omega^2 x = -\omega^2 \xi e^{i\omega t}.$$



Die ebene, einfallende Welle, Richtung  $OP$  in Fig. 97 möge als unpolarisiert vorausgesetzt werden. Wir betrachten eine bestimmte von  $P$  ausgehende Richtung  $PQ$  der zerstreuten Strahlung ( $P$  zerstreues Teilchen,  $Q$  Beobachtungsort, Länge  $PQ = r$ ) und zerlegen die einfallende Welle in zwei Komponenten  $P1$  und  $P2$ , die eine senkrecht zur Ebene  $OPQ$ , die andere in dieser Ebene senkrecht zu  $OP$ . Die erstere bildet mit  $r$  den Winkel  $\vartheta = \pi/2$ , die andere  $P2$  den Winkel  $\vartheta = \pi/2 + \varphi$ , wo  $\varphi$  den Winkel  $OPQ$  zwischen einfallendem und zerstreutem Strahl bedeutet.

Setzt man (c) in Gl. (2) des Textes von S. 28 ein und geht zum zeitlichen Mittelwerte über, so ergibt sich

$$\overline{\mathcal{S}} = \frac{\omega^4}{4\pi c^3 r^2} \frac{\sin^2 \vartheta}{2} (e\xi)^2.$$

Nun ist für die Komponente  $P1$   $\vartheta = \pi/2$ ,  $\sin \vartheta = 1$ , für die Komponente  $P2$   $\vartheta = \pi/2 + \varphi$ ,  $\sin \vartheta = -\cos \varphi$ . Daher folgt in der Summe für beide Komponenten, und zwar als Wirkung eines einzelnen zerstreuen Teilchens

$$(d) \quad \overline{\mathcal{S}} = \frac{\omega^4}{4\pi c^3 r^2} \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} (e\xi)^2.$$

Unter den Verhältnissen der Optik schwingen die Elektronen, die zur gleichen Molekel gehören, kohärent; es überlagert sich daher nicht ihre Energiestrahlung  $\mathcal{S}$ , sondern ihre Amplitude  $\xi$ . Statt  $(e\xi)^2$  hat man daher in (d), wenn man zur ganzen Molekel übergeht und unter  $S$  die Summation über alle Elektronen der einzelnen Molekel versteht, zu schreiben  $(Se\xi)^2$ . Dagegen schwingen die zu verschiedenen Molekeln gehörenden Elektronen inkohärent, so daß bei der Summation über verschiedene Molekeln nicht die Amplituden, sondern

die Energien zu überlagern sind. Für die von der Volumeinheit zerstreute Strahlung erhält man so, wenn man noch  $\omega = 2\pi c/\lambda$  setzt:

$$(e) \quad \bar{\mathcal{E}}_1 = \frac{4\pi^3 c}{\lambda^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \sum (Se\xi)^2.$$

Das Zeichen  $\sum$  bedeutet die Summation über alle Molekeln der Volumeinheit;  $\sum Se\xi$  ist also das elektrische Moment der Volumeinheit und dieses ist nach Definition des Brechungsindex  $n$  in einem hinreichend dünnen Gase, welches von einer Lichtwelle der elektrischen Amplitude  $E$  durchsetzt wird, gleich  $\frac{n^2 - 1}{4\pi} E$ . (In einem dichten Gase oder einer Flüssigkeit tritt  $\frac{3(n^2 - 1)}{n^2 + 2}$  an Stelle von  $n^2 - 1$ .) Aus  $\sum Se\xi = \frac{(n^2 - 1)}{4\pi} E$  folgt, unter  $L$  die Loschmidtsche Zahl für die Volumeinheit verstanden,

$$Se\xi = \frac{n^2 - 1}{4\pi L} E, \quad \sum (Se\xi)^2 = \frac{(n^2 - 1)^2}{16\pi^2 L} E^2.$$

Somit aus (e)

$$\bar{\mathcal{E}}_1 = \frac{\pi c}{\lambda^4 r^2} E^2 \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \frac{(n^2 - 1)^2}{4L}.$$

Die einfallende Energie ist nach Gl. (2) des Textes im Zeitmittel und in der Summe für beide Polarisationsrichtungen gerechnet

$$\bar{\mathcal{E}}_0 = \frac{c}{4\pi} E^2.$$

Somit

$$(f) \quad \frac{\bar{\mathcal{E}}_1}{\bar{\mathcal{E}}_0} = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \frac{(n^2 - 1)^2}{L}.$$

Gl. (f) ist identisch mit der Rayleighschen Formel für die Intensität des zerstreuten Himmelslichtes. Der Faktor  $1/\lambda^4$  erklärt das Überwiegen der kurzen Wellenlängen, d. h. die blaue Farbe des Himmels. Die Formel kann zur Bestimmung der Loschmidtschen Zahl dienen. Die besten und neuesten Beobachtungen, 1916 auf dem Pik von Teneriffa angestellt<sup>1)</sup>, ergaben

$$L = 2,89 \cdot 10^{19},$$

während Planck aus der Strahlungstheorie findet

$$L = 2,76 \cdot 10^{19}.$$

Die vorstehende Betrachtung aus dem optischen Gebiete ist geeignet, die Gültigkeitsgrenzen zu beleuchten, an die die Gleichungen (4) bis (10)

<sup>1)</sup> Vgl. Dember, Ann. d. Phys. 49, 609 (1916).

des Textes (S. 35) gebunden sind. Für optische Zwecke durften wir bei den Elektronen einer Molekel nicht ihre Strahlung (Intensität), sondern ihr Feld (Amplitude) überlagern. Das Interesse der früheren Rechnung im Röntgengebiet bestand darin, daß sie uns die Gesamtzahl  $Z$  der Elektronen eines Atoms lieferte, wobei wir die Intensität dieser  $Z$  Elektronen superponierten. Im optischen Falle ist die Wellenlänge groß gegen die Abstände der innermolekularen Elektronen, weshalb diese kohärent schwingen. Im Röntgengebiete muß die Wellenlänge klein sein, wenn man mit voller Inkohärenz der Wellen, also mit Superposition der Intensitäten, rechnen will. Unsere Rechnungsweise gilt also nur für hinreichend harte Röntgenstrahlen.

Indessen gibt es auch für harte Röntgenstrahlen ein Gebiet, nämlich einen um die verlängerte Einfallrichtung der primären Strahlen beschriebenen Kegel, in dem die Kohärenz der zerstreuten Strahlung berücksichtigt werden muß und daher Interferenzen auftreten können. Bei zunehmender Weichheit der Strahlen erweitert sich dieser Kegel und wird daher Gl. (4) des Textes merklich fehlerhaft. Im optischen Falle wird die Kegelöffnung gleich  $\pi$ , der ganze Raum gehört zum Innern des Kegels. Die für das Röntgengebiet hierdurch angezeigten Interferenzen in der Nähe der verlängerten Einfallrichtung sind zuerst von W. Friedrich bei Wachs beobachtet<sup>1)</sup> und dann von P. Debye<sup>2)</sup> systematisch untersucht worden. Debye<sup>3)</sup> hat auch die hier nur angedeutete Theorie dieser Interferenzerscheinungen voll entwickelt.

Hiermit hängt ein scheinbarer Widerspruch zusammen, in dem sich unsere Berechnung der zerstreuten Röntgenenergie mit den Tatsachen der Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen (vgl. den nächsten Zusatz) befindet: Im ersteren Falle superponiert man die ausgestrahlte Intensität der  $Z$  Elektronen des Atoms, im letzteren Falle ihre Amplitude. Man bestätigt nämlich aus den röntgenometrischen Kristallaufnahmen, daß jedes Atom des Kristalles einen Beitrag zum Streufelde, also zur Amplitude der gestreuten Strahlung, leistet, der seiner Ordnungszahl  $Z$  proportional ist. Der Widerspruch klärt sich durch unsere obige Bemerkung von der Existenz eines um den primären Strahl beschriebenen Kegels, innerhalb dessen die Interferenzen der von den einzelnen Atomelektronen ausgesandten Felder berücksichtigt werden müssen. Die bei der Kristallanalyse abgelenkten oder gestreuten Strahlen bilden keinen sehr großen Winkel mit dem primären Strahl und liegen daher im allgemeinen innerhalb jenes kritischen Kegels, zumal dann, wenn die primäre Strahlung nicht sehr hart ist. Das Auftreten der Friedrich-Debyeschen Interferenzen innerhalb jenes Kegels zeigt unmittelbar, daß

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 14, 317 (1913).

<sup>2)</sup> Göttinger Nachrichten, 18. Dezember 1915.

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys. 43, 49 (1914).

hier die Felder, d. h. die Amplituden, zu superponieren sind. Für die Gesamtstrahlung des Atoms, die zum größeren Teil ins Äußere jenes Kegels entsandt wird, kann deshalb trotzdem im wesentlichen die Superposition der Intensitäten Platz greifen.

Unverständlich bleibt es, daß bei  $\gamma$ -Strahlen, wo die Voraussetzungen des Textes am besten erfüllt sein sollten, sich für  $s/\rho$  [Gl. (10) des Textes] etwa der Wert 0,04 ergibt statt des hier zu erwartenden Wertes 0,2 [Gl. (12) des Textes]<sup>1)</sup>.

### 3. Die einem beliebigen Kristallgitter zugehörige quadratische Form.

(Zum 3. Kapitel, § 1 und 2.)

Bei der Darstellung der Laueschen Theorie für das reguläre System sahen wir, daß hier die quadratische Form

$$Q = \frac{1}{a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$$

( $a$  = Gitterkonstante,  $h_1, h_2, h_3$  = Ordnungszahlen des Interferenzvorganges) in charakteristischer Weise hervortrat, und daß sie bei einem rhombischen Gitter zu ersetzen war durch

$$Q = \frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2}$$

[s. z. B. Gl. (12) und (13) auf S. 128 des Textes]. Wir wollen zeigen, daß auch einem beliebigen Kristallgitter eine quadratische Form der  $h_1 h_2 h_3$  zugeordnet ist, die sämtliche Fragen der Kristallinterferenzen beherrscht. Daß man umgekehrt in der Zahlentheorie einer quadratischen Form mit Vorteil ein Gitter zuordnet, wolle man z. B. bei F. Klein<sup>2)</sup> nachlesen.

Wir betrachten ein triklines Gitter vom Bravais'schen Typus (reines Parallelgitter), welches durch die drei Translationsvektoren  $a, b, c$  erzeugt wird;  $a, b, c$  bedeuten nach Richtung und Größe die Abstände eines Punktes  $O$  von seinen Nachbarn, z. B.  $OP = a$ . Neben diesen schiefwinkligen Achsen benutzen wir ein beliebiges rechtwinkliges Achsen-system  $xyz$ . Die Komponenten von  $a$  nach den Achsen  $xyz$  seien  $a_x, a_y, a_z$ ; entsprechend  $b_x$  usw. In der Fig. 98 haben wir  $a_x = OQ$ ,  $a_z = QR$ ,  $a_y = RP$  eingezeichnet.

Neben diesem „ursprünglichen“ Gitter betrachten wir das zu ihm „reziproke“. Dieses wird durch die „reziproken“ Vektoren  $\bar{a} \bar{b} \bar{c}$  in der-

<sup>1)</sup> Vgl. Rutherford und Richardson, Phil. Mag. 26, 324 (1912), Ishino, ebenda 33, 129 (1917), sowie W. Kohlrausch, Wiener Berichte 126, Abt. IIa, Heft 4 u. 6, der für den gesamten Schwächungskoeffizienten (wahrer Absorptionskoeffizient + Zerstreuungskoeffizient) einen Wert kleiner als 0,2 findet.

<sup>2)</sup> Autographierte Vorlesung über Zahlentheorie, 1896, ausgearbeitet von A. Sommerfeld und Ph. Furtwängler; s. auch Minkowski, Geometrie der Zahlen.

selben Weise erzeugt, wie das „ursprüngliche“ Gitter durch die „ursprünglichen“ Vektoren  $a\ b\ c$ . Und zwar sollen die „reziproken Vektoren“  $\bar{a}\ \bar{b}\ \bar{c}$  folgendermaßen definiert werden:  $\bar{a}$  stehe senkrecht auf  $b$  und  $c$ ,  $\bar{b}$  senkrecht auf  $c$  und  $a$ ,  $\bar{c}$  senkrecht auf  $a$  und  $b$ , so daß das Dreikant der  $\bar{a}\ \bar{b}\ \bar{c}$  polar zum Dreikant der  $a\ b\ c$  ist. Dem entspricht die folgende Definition der  $\bar{a}\ \bar{b}\ \bar{c}$ , die auch Größe und Sinn der reziproken Vektoren festlegt:

$$(1) \quad \bar{a} = \frac{[bc]}{(abc)}, \quad \bar{b} = \frac{[ca]}{(abc)}, \quad \bar{c} = \frac{[ab]}{(abc)}.$$

Im Zähler stehen die Vektorprodukte je zweier der ursprünglichen Vektoren, im Nenner der Inhalt des aus allen dreien gebildeten Parallelepipeds.

Wir betrachten nun irgendeinen Gitterpunkt  $h_1\ h_2\ h_3$  des reziproken Gitters, indem wir vom Nullpunkt ausgehend  $h_1$ -mal den Vektor  $\bar{a}$ ,  $h_2$ -mal den Vektor  $\bar{b}$ ,  $h_3$ -mal den Vektor  $\bar{c}$  aneinander setzen. Der Vektor vom Nullpunkte nach diesem Gitterpunkte<sup>1)</sup> ist

$$(2) \quad \bar{r} = h_1 \bar{a} + h_2 \bar{b} + h_3 \bar{c};$$

das Abstandsquadrat

$$|\bar{r}|^2 = |h_1 \bar{a} + h_2 \bar{b} + h_3 \bar{c}|^2$$

definiert also eine quadratische Form der drei ganzzahligen Veränderlichen  $h_1\ h_2\ h_3$ , die wir mit  $Q$  bezeichnen:

$$(3) \quad \begin{cases} Q(h_1, h_2, h_3) = \sum_i \sum_k Q_{ik} h_i h_k, \\ Q_{11} = (\bar{a}\bar{a}) = \bar{a}^2, & Q_{22} = (\bar{b}\bar{b}) = \bar{b}^2, \\ Q_{12} = (\bar{a}\bar{b}) = |\bar{a}| \cdot |\bar{b}| \cos(\bar{a}\bar{b}), & Q_{23} = (\bar{b}\bar{c}) = |\bar{b}| \cdot |\bar{c}| \cos(\bar{b}\bar{c}) \end{cases}$$

$Q$  ist die unserem Gitter zugeordnete quadratische Form. Ihre Koeffizienten  $Q_{ii}$  und  $Q_{ik}$  sind die Quadrate und (skalaren) Produkte aus den reziproken Vektoren  $\bar{a}\ \bar{b}\ \bar{c}$ . In die  $Q_{ik}$  gehen außer den Längen auch die Richtungswinkel zwischen den reziproken Vektoren ein. Im Falle des rhombischen Gitters mit den Gitterkonstanten  $|a| = a$ ,  $|b| = b$ ,  $|c| = c$  sind die  $\bar{a}\ \bar{b}\ \bar{c}$  der Richtung nach den  $a\ b\ c$  gleich  $[\cos(a, \bar{a}) = 1$  usw.] und der Größe nach zu ihnen reziprok  $[\bar{a} = 1/a$  usw., vgl. Gl. (1)], also

$$Q_{11} = \frac{1}{a^2}, \quad Q_{22} = \frac{1}{b^2}, \quad Q_{33} = \frac{1}{c^2}, \quad Q_{12} = Q_{23} = \dots = 0$$

und

$$(3a) \quad Q(h_1, h_2, h_3) = \frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{b^2} + \frac{h_3^2}{c^2},$$

<sup>1)</sup> In dem Laueschen Enzyklopädie-Artikel (Bd. V, Art. 24, Nr. 47, S. 461) wird er mit  $\mathfrak{h}$  bezeichnet.

wie oben angegeben. Der Fall des tetragonalen und des regulären Gitters folgt hieraus als Spezialfall, ebenso wie die quadratische Form des monoklinen Gitters als Spezialfall aus der allgemeinen triklinen Form (3) folgt. Beim hexagonalen und rhomboedrischen System führt man der größeren Symmetrie wegen, wie in der gewöhnlichen Kristallographie, vier Grundvektoren ein, von denen einer überzählig ist. Allgemein gilt folgende Bemerkung: Dem reinen Punktgitter entspricht als arithmetisches Gegenbild nicht sowohl die einzelne quadratische Form als vielmehr die „Klasse quadratischer Formen“, d. i. die Gesamtheit aller Formen, die sich durch ganzzahlige lineare Substitutionen ineinander überführen lassen. Dagegen ist das geometrische Gegenbild der einzelnen quadratischen Form das auf bestimmte Gitterstäbe aufgereichte Punktgitter.

Wir kommen nun zu den kristallographischen Anwendungen unserer quadratischen Form  $Q$ .

Eine fundamentalste Tatsache der Wellenoptik besagt, daß bei jedem Wellenausbreitungsvorgang die Orte gleicher Phase sich zu Wellenflächen holonom zusammenschließen. Will man also in einem von Röntgenstrahlen getroffenen Kristall den Gangunterschied der von zwei benachbarten Gitterpunkten ( $O$  und  $P$  in der Figur) abgebeugten Strahlen bestimmen, so kann man die Punkte  $O$  und  $P$  durch einen beliebigen Linienzug ( $OQR$  in der Figur) verbinden und die Gangunterschiede für die einzelnen Teile des Linienzuges berechnen.

Seien  $\alpha, \beta, \gamma$  bzw.  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  die Richtungskosinusse des gebeugten bzw. des einfallenden Strahles gegen die  $xyz$ -Achse. Die Gangunterschiede für die Endpunkte der Strecken  $OQ, QR, RP$  sind nach dem Vorbilde, der Gl. (3) von S. 122

$$a_x(\alpha - \alpha_0), \quad a_x(\gamma - \gamma_0), \quad a_y(\beta - \beta_0).$$

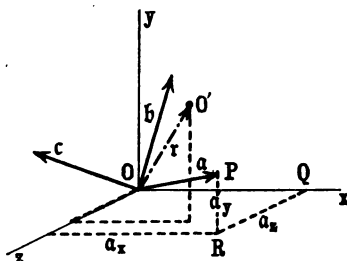
Daher der Gangunterschied für die Strecke  $OP = a$

$$a_x(\alpha - \alpha_0) + a_y(\beta - \beta_0) + a_x(\gamma - \gamma_0).$$

Dieser muß ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  sein, wenn sich die in  $O$  und  $P$  abgebeugten Strahlen durch Interferenz verstärken sollen, ebenso der Gangunterschied für die Strecken  $b$  und  $c$ ; also

$$(4) \quad \begin{cases} a_x(\alpha - \alpha_0) + a_y(\beta - \beta_0) + a_x(\gamma - \gamma_0) = h_1 \lambda, \\ b_x(\alpha - \alpha_0) + b_y(\beta - \beta_0) + b_x(\gamma - \gamma_0) = h_2 \lambda, \\ c_x(\alpha - \alpha_0) + c_y(\beta - \beta_0) + c_x(\gamma - \gamma_0) = h_3 \lambda. \end{cases}$$

Fig. 98.



Durch Auflösung ergibt sich

$$(5) \quad \begin{cases} \alpha - \alpha_0 = (a^x h_1 + b^x h_2 + c^x h_3) \lambda, \\ \beta - \beta_0 = (a^y h_1 + b^y h_2 + c^y h_3) \lambda, \\ \gamma - \gamma_0 = (a^z h_1 + b^z h_2 + c^z h_3) \lambda. \end{cases}$$

Hier bedeuten  $a^i, b^i, c^i$  die Unterdeterminanten der  $a_i, b_i, c_i$ , geteilt durch die Determinante derselben, z. B.

$$a^x = \frac{\begin{vmatrix} b_y & c_y \\ b_z & c_z \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix}}.$$

Dies ist aber nichts anderes als die  $x$ -Komponente des durch (1) definierten reziproken Vektors  $\bar{a}$ ; die entsprechende Bedeutung hat  $a^y, \dots, c^z$ .

Durch Quadrieren der Gl. (5) ergibt sich, mit Rücksicht auf die Definition der  $Q_{ik}$  in Gl. (3):

$$(6) \quad (\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 = \lambda^2 Q(h_1, h_2, h_3).$$

Bezeichnet man den Beugungswinkel, d. h. den Winkel zwischen dem einfallenden Strahl  $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$  und dem gebeugten Strahl  $\alpha \beta \gamma$  mit  $2\vartheta$ , so wird  $\cos 2\vartheta = \alpha \alpha_0 + \beta \beta_0 + \gamma \gamma_0$  und die linke Seite von Gl. (6) rechnet sich um in

$$\begin{aligned} (\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 &= 2 - 2(\alpha \alpha_0 + \beta \beta_0 + \gamma \gamma_0) \\ &= 2 - 2 \cos 2\vartheta = 4 \sin^2 \vartheta, \end{aligned}$$

so daß man Gl. (6) auch schreiben kann

$$(7) \quad 4 \sin^2 \vartheta = \lambda^2 Q(h_1, h_2, h_3).$$

Führen wir die teilerfremden „Indices“  $h_1^* h_2^* h_3^*$  ein, indem wir setzen  $h_1 = n h_1^*, h_2 = n h_2^*, h_3 = n h_3^*$ , so wird

$$Q(h_1 h_2 h_3) = n^2 Q(h_1^* h_2^* h_3^*).$$

Durch Wurzelziehen aus Gl. (7) folgt also

$$(8) \quad \frac{2 \sin \vartheta}{\sqrt{Q(h_1^* h_2^* h_3^*)}} = n \lambda.$$

Vergleichen wir dieses Resultat mit der Gl. (3) von S. 136, welche, wie ihre Ableitung zeigte, für ein beliebiges Kristallsystem Gültigkeit hat, so folgt für den Abstand benachbarter Netzebenen von den Indices  $h_1^* h_2^* h_3^*$

$$(9) \quad d = \frac{1}{\sqrt{Q(h_1^* h_2^* h_3^*)}}.$$

Diese Formel begreift die Gl. (9) und (13) von S. 124 und 128 als Spezialfall unter sich. Sie spricht ein rein geometrisches Resultat aus, das hier



auf dem Umwege über physikalische Überlegungen gewonnen ist, sich aber natürlich auch direkt ableiten läßt<sup>1)</sup>.

Daß die  $h_1^* h_2^* h_3^*$  auch im allgemeinen triklinen Falle die Indices der reflektierenden Netzebene darstellen, d. h. derjenigen Ebene  $MM$  (Fig. 31), welche den Winkel zwischen dem einfallenden und gebeugten Strahl halbiert, zeigt eine analoge Betrachtung zu der S. 134 durchgeführten.

Wir wollen auch die Formeln (6) und (12) von S. 123 und 128 verallgemeinern, welche für die Zwecke der Laueschen Anordnung die in jedem Fleck vertretene Wellenlänge durch die Richtung  $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$  des primären Strahles ausdrücken. Zu dem Ende entnehmen wir aus den Gl. (5) die Ausdrücke für die  $\alpha, \beta, \gamma$ , quadrieren und addieren sie. Es ergibt sich, ähnlich wie in Gl. (6) von S. 123

$$(10) \quad \begin{aligned} 1 &= 1 + P\lambda + Q\lambda^2, \\ \lambda &= -2\frac{P}{Q}. \end{aligned}$$

Hier bedeutet  $Q = Q(h_1, h_2, h_3) = \sum Q_{ik} h_i h_k$  unsere quadratische Form Gl. (3). Die Bedeutung von  $P$  ist zunächst

$$(11) \quad \begin{cases} P = \alpha_0 (a^x h_1 + b^x h_2 + c^x h_3) \\ \quad + \beta_0 (a^y h_1 + b^y h_2 + c^y h_3) \\ \quad + \gamma_0 (a^z h_1 + b^z h_2 + c^z h_3) \\ \quad = P_1 h_1 + P_2 h_2 + P_3 h_3 \end{cases}$$

mit den Abkürzungen

$$(12) \quad \begin{cases} P_1 = \alpha_0 a^x + \beta_0 a^y + \gamma_0 a^z, \\ P_2 = \alpha_0 b^x + \beta_0 b^y + \gamma_0 b^z, \\ P_3 = \alpha_0 c^x + \beta_0 c^y + \gamma_0 c^z. \end{cases}$$

Um den inneren Zusammenhang der Linearform  $P$  mit der quadratischen Form  $Q$  zu übersehen, ist es nötig, die Richtungskosinus  $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$ , die ursprünglich im rechtwinkligen  $xyz$ -System definiert waren, zu beziehen auf das schiefwinklige System der drei Vektoren  $a, b, c$ .

Wir wählen dazu die skalaren Produkte des Vektors

$$(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$$

mit den drei Achsenvektoren

$$a, \quad b, \quad c$$

und bezeichnen sie mit  $g_1, g_2, g_3$ , setzen also

$$(13) \quad \begin{cases} g_1 = a_x \alpha_0 + a_y \beta_0 + a_z \gamma_0, \\ g_2 = b_x \alpha_0 + b_y \beta_0 + b_z \gamma_0, \\ g_3 = c_x \alpha_0 + c_y \beta_0 + c_z \gamma_0. \end{cases}$$

<sup>1)</sup> Vgl. den S. 460 zitierten Enzyklop.-Art. von Laue, Nr. 49, Gl. (190a).

Durch Auflösung nach  $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$  folgt, ebenso wie beim Übergange von (4) zu (5)

$$(14) \quad \begin{cases} \alpha_0 = a^x g_1 + b^x g_2 + c^x g_3, \\ \beta_0 = a^y g_1 + b^y g_2 + c^y g_3, \\ \gamma_0 = a^z g_1 + b^z g_2 + c^z g_3. \end{cases}$$

Hiernach gehen die Gl. (12) über in

$$(15) \quad \begin{cases} P_1 = (\bar{a}\bar{a})g_1 + (\bar{a}\bar{b})g_2 + (\bar{a}\bar{c})g_3 = \sum Q_{1k} g_k, \\ P_2 = (\bar{a}\bar{b})g_1 + (\bar{b}\bar{b})g_2 + (\bar{b}\bar{c})g_3 = \sum Q_{2k} g_k, \\ P_3 = (\bar{a}\bar{c})g_1 + (\bar{b}\bar{c})g_2 + (\bar{c}\bar{c})g_3 = \sum Q_{3k} g_k, \end{cases}$$

wo die  $Q_{ik}$  die Koeffizienten der quadratischen Form (3) sind. Nach Gl. (11) wird also

$$(16) \quad P = \sum \sum Q_{ik} h_i g_k = \frac{1}{2} \sum^{(k)} \frac{dQ}{dh_k} g_k.$$

Die Bilinearform

$$P = P(h_1 h_2 h_3, g_1 g_2 g_3)$$

erweist sich als Polare der quadratischen Form  $Q$ ; es hängt also  $P$  algebraisch einfach und kovariant mit  $Q$  zusammen und unsere Darstellung (10) für die Wellenlänge ist wiederum auf die unserem Gitter zugeordnete quadratische Form zurückgeführt. In den Zählern der Gl. (6) und (12) von § 1 des Textes erkennt man unmittelbar die Form unserer Polarenbildung. Z. B. wird beim rhombischen System  $g_1 = a\alpha_0$ ,  $g_2 = b\beta_0$ ,  $g_3 = c\gamma_0$  und daher wegen (3a)

$$P = \frac{\alpha_0 h_1}{a} + \frac{\beta_0 h_2}{b} + \frac{\gamma_0 h_3}{c}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (12) von S. 128.

Noch einfacher gestaltet sich der Ausdruck der beiden Intensitätsfaktoren, des Lorentzschen und des Debyeschen Faktors, durch unsere Form  $Q$ . Der Lorentzsche Faktor (L.F.) gibt an, wie die Intensität der Flecke eines Lauebildes wegen der Auflösungskraft des Raumgitters mit zunehmenden Ordnungszahlen der Interferenz abnimmt, der Debyesche Faktor (D.F.) trägt der Wärmebewegung der Gitteratome Rechnung und zeigt, wie sich die Intensität der Flecke mit zunehmender Temperatur vermindert. Wegen der Ableitung dieser Faktoren für ein beliebiges Gitter sei auf den Enzyklopädie-Artikel von Laue verwiesen. Hier genüge es, die endgültigen Ausdrücke anzuschreiben. Es ergibt sich

$$(17) \quad \begin{cases} \text{L. F.} = \frac{1}{Q}, \\ \text{D. F.} = e^{-\frac{kT}{T} Q}. \end{cases}$$

$T$  ist die absolute Temperatur,  $k$  die Boltzmannsche Konstante (die Gaskonstante pro Molekel =  $R/L$ , wo  $R$  und  $L$  Gaskonstante und

Loschmidtsche Zahl pro Mol sind),  $f$  mißt die Festigkeit der Bindung, die jedes Kristallatom in seine Ruhelage zurückzieht, ist also eine für jeden Kristall charakteristische und aus seiner spezifischen Wärme zu entnehmende Konstante. Von Fleck zu Fleck veränderlich ist nur die quadratische Form  $Q$ ; diese kennzeichnet auch für Intensitätsfragen die Wirkung des Kristallgitters vollständig.

An letzter Stelle besprechen wir den Strukturfaktor <sup>1)</sup> (S.F.), welcher den verschiedenen Bestandteilen des Kristalles und ihrer gegenseitigen Stellung im Gitter Rechnung trägt (z. B. der Stellung von Na gegen Cl beim Steinsalz, aber auch der Stellung von Na gegen Na und von Cl gegen Cl in den beiden flächenzentrierten Gittern, aus denen sich Steinsalz aufbaut). Es sei mit Bezug auf Fig. 98 das Gitter  $O(abc)$  mit Atomen einer ersten Art besetzt. Der Punkt  $O' = xyz$  sei Gitterpunkt eines kongruenten, gegen das erste um  $r = OO'$  verschobenen Gitters, welches von Atomen einer zweiten (von der ersten verschiedenen oder mit ihr gleichen) Art besetzt ist. Wir haben dann zwei ineinander gestellte Gitter; der Fall mehrerer (verschiedener oder gleicher) Atomarten und mehrerer ineinander gestellter Gitter kann nachträglich leicht erledigt werden.

Die allgemeine Form des Strukturfaktors für zwei ineinander gestellte Gitter wird nun:

$$(18) \quad \text{S.F.} = 1 + Ae^{i\Phi} = 1 + Ae^{\frac{2\pi i}{\lambda} \Gamma}$$

$A$  bedeutet die relative Amplitude, mit der die zweite Atomart im Verhältnis zur ersten das auffallende Röntgenlicht streut oder beugt.  $A$  hängt zunächst von der Elektronenzahl der betreffenden Atomarten, aber auch (nach Debye, vgl. unseren Zusatz 2 am Ende) von der Größe des Beugungswinkels ab.  $\Phi$  ist der Phasenunterschied der von  $O'$  ausgehenden Strahlung gegen die von  $O$  ausgehende,  $\Gamma$  der entsprechende Gangunterschied. Wir berechnen  $\Gamma$  ebenso wie am Anfange dieses Zusatzes den Gangunterschied zwischen  $O$  und  $P$  in (4) und erhalten

$$\Gamma = x(\alpha - \alpha_0) + y(\beta - \beta_0) + z(\gamma - \gamma_0).$$

Mit Benutzung von (5) kann man schreiben:

$$(19) \quad \Gamma = P\lambda, \quad P = P_1 h_1 + P_2 h_2 + P_3 h_3.$$

$$(20) \quad \begin{cases} P_1 = x a^x + y a^y + z a^z, \\ P_2 = x b^x + y b^y + z b^z, \\ P_3 = x c^x + y c^y + z c^z. \end{cases}$$

Dies sind dieselben Ausdrücke  $P_i$ , wie in (12) mit  $xyz$  an Stelle von  $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$  geschrieben. Infolgedessen bleibt auch die obige Umrechnung

<sup>1)</sup> Zuerst von Laue definiert, Ann. d. Phys. **41**, 998 und **42**, 412 (1913), numerisch insbesondere von Ewald verwendet, Ann. d. Phys. **44**, 262 (1914), allgemeiner bei Laue (Enzyklop.-Art. Nr. 55).

der  $P_i$  bestehen, sofern wir jetzt unter  $g_1 g_2 g_3$  die in (13) definierten skalaren Produkte des Vektors  $r = OO'$  in die  $abc$  verstehen, und es ergibt sich wie in (16) die Bilinearform  $P$  der  $h_1 h_2 h_3$  und  $g_1 g_2 g_3$  als Polare von  $Q$ :

$$(21) \quad P = \sum \sum Q_{ik} h_i h_k = \frac{1}{2} \sum_k \frac{dQ}{dh_k} g_k.$$

Somit ist also auch der Strukturfaktor in seinem wesentlichen Bestandteile, der Exponentialfunktion, zurückgeführt auf unsere quadratische Form  $Q$ . Aus (18) und (19) folgt nämlich:

$$(22) \quad \text{S.F.} = 1 + A e^{2\pi i P}.$$

Besteht unser Kristall aus mehreren ineinander gestellten Gittern, welche gegen ein erstes bzw. um die Strecken

$$r^{(1)}, r^{(2)} \dots r^{(j)} \dots$$

verschoben sind, so gibt es zu jedem derselben ein Tripel von Größen  $g_1^{(j)}, g_2^{(j)}, g_3^{(j)}$  und eine zugehörige Bilinearform oder Polarform

$$P^{(j)} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{dQ}{dh_k} g_k^{(j)}.$$

Der Strukturfaktor wird dann

$$(23) \quad \text{S.F.} = 1 + \sum_j A^{(j)} e^{2\pi i P^{(j)}}.$$

Als einfachste Beispiele zu (22) und (23) bieten sich dar das raumzentrierte und das flächenzentrierte Gitter des regulären Systems, beide z. B. besetzt je mit gleichartigen Atomen

$$A = A^{(j)} = 1.$$

Das raumzentrierte Gitter besteht aus zwei ineinander gestellten einfach-kubischen Gittern; das eine derselben geht aus dem anderen hervor durch Verschiebung um die halbe Würfeldiagonale. Also ist nach Gl. (13a) und (13)

$$x = y = z = \frac{a}{2}, \quad g_1 = g_2 = g_3 = \frac{a^2}{2},$$

$$Q = \frac{1}{a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2), \quad P = \frac{1}{2} (h_1 + h_2 + h_3),$$

$$(24) \quad \text{S.F.} = 1 + e^{\pi i (h_1 + h_2 + h_3)}.$$

Das flächenzentrierte Gitter besteht aus vier ineinander gestellten einfach-kubischen Gittern; aus einem derselben erhält man die drei anderen durch Verschiebung je um eine halbe Flächendiagonale. Für eines derselben wird also

$$x = 0, \quad y = z = \frac{a}{2}, \quad g_1 = 0, \quad g_2 = g_3 = \frac{a^2}{2},$$

$$P^{(1)} = \frac{1}{2} (h_2 + h_3), \quad \text{ebenso} \quad P^{(2)} = \frac{1}{2} (h_3 + h_1), \quad P^{(3)} = \frac{1}{2} (h_1 + h_2),$$

$$(25) \quad \text{S.F.} = 1 + e^{\pi i (h_2 + h_3)} + e^{\pi i (h_3 + h_1)} + e^{\pi i (h_1 + h_2)}.$$

Aus (22) und (23) ergeben sich unter anderen die bekannten Folgerungen: Beim raumzentrierten Gitter verschwinden alle Flecke mit ungerader  $h$ -Summe, beim flächenzentrierten Gitter verschwinden alle Flecke mit gemischten (teils geraden, teils ungeraden)  $h$ -Werten.

#### 4. Beweis für die Invarianz der Hamiltonschen Gleichungen bei beliebigen Koordinatenänderungen. (Zum 4. Kapitel, § 1, S. 213.)

Im Text wurde aus der Newtonschen Grundlegung der Mechanik unmittelbar auf das Bestehen der Hamiltonschen Gleichungen

$$(1) \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad p_k = \frac{\partial E_{kin}}{\partial \dot{q}_k}$$

geschlossen, unter Benutzung rechtwinkliger Koordinaten  $q_k = x, y, z$  für einen einzelnen Massenpunkt und unter Voraussetzung einer nur von den  $q_k$  abhängigen potentiellen Energie. Dieselben Gleichungen in rechtwinkligen Koordinaten gelten aber auch, wie leicht einzusehen und wie bereits S. 213 bemerkt wurde, für ein beliebiges System von Massenpunkten, zwischen denen konservative Kräfte wirken. Wir zeigen nun, daß sie ihre Form ungeändert beibehalten, wenn man durch eine beliebige (die Zeit nicht enthaltende) „Punkttransformation“ statt der bisher vorausgesetzten rechtwinkligen neue Lagenkoordinaten

$$(2) \quad Q_k = f_k(q_1, q_2, \dots)$$

zusammen mit den zugehörigen Impulskoordinaten  $P_k$  einführt. In diesen Koordinaten lauten die Hamiltonschen Gleichungen:

$$(3) \quad \frac{dQ_k}{dt} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_k}, \quad \frac{dP_k}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial Q_k}, \quad P_k = \frac{\partial \bar{E}_{kin}}{\partial \dot{Q}_k},$$

wobei definitionsgemäß sein soll

$$(4) \quad \bar{H}(P, Q) = H(p, q), \quad \bar{E}_{kin}(Q, \dot{Q}) = E_{kin}(q, \dot{q}).$$

Da die kinetische Energie eine homogene und quadratische Funktion der  $\dot{q}_k$  ist, so gilt jedenfalls

$$(5) \quad \begin{cases} E_{kin} = \frac{1}{2} \sum \frac{\partial E_{kin}}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k = \frac{1}{2} \sum p_k \dot{q}_k, \\ \text{ebenso } \bar{E}_{kin} = \frac{1}{2} \sum P_k \dot{Q}_k \end{cases}$$

und die zweite der Gl. (4) kann geschrieben werden

$$(6) \quad \sum P_k dQ_k = \sum p_k dq_k.$$

Diese Gleichung ist hier als Definition der Impulskoordinaten anzusehen. Sie sagt unter anderem aus, daß bei Einführung neuer Variablen die

Impulskordinaten sich kontravariant zu den Geschwindigkeitskoordinaten verhalten.

Rechnen wir nämlich aus (6) die  $P_k$  aus, indem wir die  $dq_k$  mittels der umgekehrten Transformation (2) durch die  $dQ_k$  ausdrücken und den Koeffizienten von  $dQ_k$  beiderseits vergleichen, so ergibt sich als Ausdruck der  $P$  durch die  $p$

$$(7) \quad P_k = \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \cdot p_i.$$

Die Kontravarianz zu den Geschwindigkeitskoordinaten drückt sich darin aus, daß durch Umkehrung der Gl. (2) und Differentiation nach  $t$  folgt:

$$(7a) \quad \dot{q}_k = \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \dot{q}_i.$$

Verstehen wir jetzt unter  $\delta q_k$  eine beliebige „Variation“ der Koordination  $q_k$ , d. h. eine virtuelle unendlich kleine Abänderung der  $q_k$ , die nichts mit der zeitlichen Änderung  $dq_k$  zu tun hat, und definieren wir die zugehörigen  $\delta Q_k$  mittels der Gl. (2), so gilt

$$(8) \quad \delta Q_k = \sum^{(i)} \frac{\partial Q_k}{\partial q_i} \delta q_i, \quad \delta q_i = \sum^{(k)} \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \delta Q_k$$

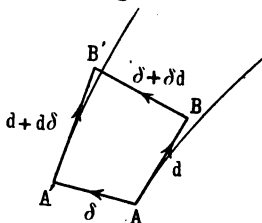
und es folgt durch beiderseitige Multiplikation von (7) mit  $\delta Q_k$  und Summation über  $k$

$$(9) \quad \sum^{(k)} P_k \delta Q_k = \sum^{(i)} p_i \sum^{(k)} \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \delta Q_k = \sum^{(i)} p_i \delta q_i = \sum^{(k)} p_k \delta q_k.$$

Es darf also in der Gl. (6) das Zeichen  $d$  mit  $\delta$  vertauscht werden.

Um die Definition der Operation  $\delta$  zu vervollständigen, müssen wir uns neben den  $\delta q_k$  willkürliche unendlich kleine  $\delta p_k$  vorstellen und die zugehörigen  $\delta P_k$  aus diesen und den  $\delta q_k$  im Anschluß an (7) berechnen, ebenso wie wir vorher in (8) die  $\delta Q_k$  aus den  $\delta q_k$  gemäß (2) bestimmt haben.

Fig. 99.



In Fig. 99 ist der Vorgang der Differentiation einerseits, der der Variation andererseits schematisch veranschaulicht. Die Punkte dieser Figur sind Phasenpunkte, sollen also gleichzeitig die Werte sämtlicher  $q_k$  und  $p_k$  veranschaulichen, und zwar in folgender Zuordnung

$$\begin{aligned} A & \dots \dots \dots (p, q), \\ B & \dots \dots \dots (p + dp, q + dq), \\ A' & \dots \dots \dots (p + \delta p, q + \delta q), \\ B' & \dots \dots \dots (p + \delta p + dp + d\delta p, q + \delta q + dq + d\delta q) \\ & = (p + dp + \delta p + \delta dp, q + dq + \delta q + \delta dq). \end{aligned}$$

Die doppelten Angaben beim Punkte  $B'$  besagen offenbar, daß wir ebenso gut auf dem Wege von  $A$  über  $A'$  nach  $B'$  wie von  $A$  über  $B$  nach  $B'$  gelangen können; die Gleichheit des Resultates bedingt, wie in Fig. 99 angedeutet und wie aus den angegebenen Koordinaten von  $B'$  unmittelbar zu entnehmen ist,

$$(10) \quad d\delta p = \delta d p, \quad d\delta q = \delta d q.$$

Diese Identitäten sind im Grunde sehr selbstverständlich. Indem man „ $d$ “ als Differentiation nach der Zeit, „ $\delta$ “ dagegen als Differentiation nach einem Parameter  $a$  erklärt, kann man für irgendeine Koordinate  $p$  oder  $q$  schreiben

$$(11) \quad d\delta p = \frac{\partial^2 p}{\partial t \partial a} dt \delta a = \frac{\partial^2 p}{\partial a \partial t} \delta a dt = \delta d p.$$

Ebenso wie durch die Koordinaten  $p, q$  wird man die Lage unseres Vierecks  $ABA'B'$  auch durch die Koordinaten  $P, Q$  und die zugehörigen  $dP, \dots, \delta P, \dots$  beschreiben. Auch bezüglich dieser Größen bestehen natürlich die Identitäten

$$(12) \quad d\delta P = \delta d P, \quad d\delta Q = \delta d Q.$$

Wir wollen nun die Gl. (6) variieren, die Gl. (9) differenzieren, also bei (6) die Operation  $\delta$ , bei (9) die Operation  $d$  vornehmen:

$$(13) \quad \begin{cases} \sum (\delta P_k d Q_k + P_k \delta d Q_k) = \sum (\delta p_k d q_k + p_k \delta d q_k), \\ \sum (d P_k \delta Q_k + P_k d \delta Q_k) = \sum (d p_k \delta q_k + p_k d \delta q_k). \end{cases}$$

Nimmt man die Differenz und berücksichtigt (10) und (12), so entsteht die sogenannte „bilineare Kovariante“:

$$(14) \quad \sum (\delta P_k d Q_k - d P_k \delta Q_k) = \sum (\delta p_k d q_k - d p_k \delta q_k).$$

Die rechte Seite von (14) ist wegen der Gl. (1) identisch mit

$$\sum \left( \delta p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} + \delta q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) dt = \delta H dt$$

und dies ist wegen der Gl. (4) identisch mit

$$(15) \quad \delta \bar{H} dt = \sum \left( \delta P_k \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_k} + \delta Q_k \frac{\partial \bar{H}}{\partial Q_k} \right) dt.$$

Vergleicht man aber die linke Seite von (14) mit der rechten Seite von (15), so ergibt sich

$$(16) \quad \sum (\delta P_k d Q_k - \delta Q_k d P_k) = \sum \left( \delta P_k \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_k} + \delta Q_k \frac{\partial \bar{H}}{\partial Q_k} \right) dt.$$

Hier müssen die Faktoren von  $\delta P_k$  und  $\delta Q_k$  rechts und links einander gleich sein, also

$$(17) \quad \frac{dQ_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_k}, \quad \frac{dP_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_k},$$

was zu beweisen war. Um den letzten Schluß bündig zu machen, bemerke man, daß man bei der Variation der Phasenpunkte  $A, B$  durch passende Wahl der  $\delta p, \delta q$ , alle Größen  $\delta P, \delta Q$  bis auf eine derselben zum Verschwinden bringen kann. Die  $\delta P$  und  $\delta Q$  sind also voneinander unabhängig und ihre Faktoren müssen wirklich einander gleich sein.

Unser Verfahren läßt sich fast ohne Änderung von den bisher betrachteten „Punkttransformationen“ auf „Berührungstransformationen“ erweitern. Wir gehen in zwei Schritten vor.

a) Wir führen neue Koordinaten  $Q_k$  ein, die außer von den  $q_i$  auch von den  $p_i$  ( $i = 1, \dots, f$ ) abhängen, und zugleich neue Koordinaten  $P_k$ , setzen also statt (2) an:

$$(2a) \quad Q_k = f_k(q_i, p_i), \quad P_k = g_k(q_i, p_i),$$

dabei beschränken wir aber die sonst willkürlichen Funktionen  $f, g$  durch die Forderung, daß für die hiernach zusammengeordneten virtuellen Variationen die Gl. (9) bestehen solle

$$(9a) \quad \sum_k P_k \delta Q_k = \sum_k p_k \delta q_k;$$

der Unterschied gegen vorher besteht nur darin, daß diese Gleichung jetzt postuliert, früher abgeleitet wurde. Die  $P_k$  und  $Q_k$  nennen wir auch jetzt noch in übertragenem Sinne „Impuls- und Lagenkoordinaten“. Da auch die wirklichen zeitlichen Veränderungen zu den möglichen Variationen gehören, gilt insbesondere

$$(6a) \quad \sum_k P_k dQ_k = \sum_k p_k dq_k.$$

Aus (9a) und (6a) leitet man genau so wie oben die bilineare Kovariante (14) ab. Nun bestehen nach Voraussetzung für die  $q, p$  die Hamiltonschen Gleichungen (1). Indem wir die Hamiltonsche Funktion  $H(p, q)$  mittels (2a) in die  $P, Q$  umrechnen, setzen wir wie in (4) definitionsweise fest:

$$(4a) \quad \bar{H}(P, Q) = H(p, q).$$

Daraufhin schließt man aus (14) genau so wie oben auf (15), (16) und auf das Bestehen der Hamiltonschen Gleichungen für die  $P, Q$  in der Form (17).

b) Das Verfahren läßt eine Verallgemeinerung zu, welche für die Mechanik wesentlich ist: Man füge auf der rechten Seite von (9a) die „vollständige Variation“  $\delta F$  einer willkürlichen Funktion  $F$  von  $p$  und  $q$ ,



entsprechend also auf der rechten Seite von (6 a) das „vollständige Differential“  $dF$  der gleichen Funktion hinzu. Dabei kann man wegen der Gl. (2 a)  $F$  offenbar ebensogut als Funktion der  $P, Q$  oder der  $P, p$  oder der  $Q, q$  wie als Funktion der  $p, q$  auffassen:

$$F(p, q) = F_1(P, Q) = F_2(P, p) = F_3(Q, q).$$

Die endgültigen Definitionsgleichungen für das, was wir als Berührungstransformation im verallgemeinerten Sinne bezeichnen wollen, sollen also lauten:

$$(9b) \quad \sum_k P_k \delta Q_k = \sum_k p_k \delta q_k + \delta F,$$

$$(6b) \quad \sum_k P_k dQ_k = \sum_k p_k dq_k + dF.$$

Da nun nach dem Vorbilde der Gl. (10) jedenfalls gilt:

$$d\delta F = \frac{\partial^2 F}{\partial t \partial a} dt \delta a = \frac{\partial^2 F}{\partial a \partial t} \delta a dt = \delta dF,$$

so hebt sich bei der Bildung der bilinearen Kovariante die Funktion  $F$  vollständig aus dieser heraus; aus (14) folgen also auch jetzt genau so wie oben die Hamiltonschen Gl. (17). Diese sind nicht nur bei Punkttransformationen, sondern auch bei den hier betrachteten verallgemeinerten Berührungstransformationen invariant.

Es bleibt nur noch übrig, ein Wort über die geometrische Meinung des Wortes „Berührungstransformation“ zu sagen.

Man betrachte eine „Fläche“  $s = s(q_1, q_2, \dots, q_n)$  im  $n + 1$ -dimensionalen Raum, indem man  $q_1, \dots, q_n$  als rechtwinklige Punktkoordinaten in einer „Ebene“ deutet und  $s$  senkrecht dazu aufträgt. Dann bestimmen die Größen

$$p_k = \frac{\partial s}{\partial q_k}$$

die Lage der Tangentialebene an die Fläche  $s$ , können also als „Ebenenkoordinaten“ bezeichnet werden. Zwischen den Punkt- und Ebenenkoordinaten besteht die „Bedingung der vereinigten Lage“:

$$(18) \quad ds = \sum_1^n p_k dq_k.$$

Man führe nun neue Koordinaten  $Q_k, P_k$  durch die Gl. (2 a) ein, definiere  $S(P, Q) = s(q)$  und verlange, daß auch das neue Gebilde  $S$  eine Fläche darstellt, daß es also von den durch die  $P$  gegebenen Ebenen in den durch die  $Q$  bestimmten Punkten berührt wird. Es muß dann gelten

$$(18a) \quad dS = \sum P_k dQ_k$$

als Folge von (18), also, wenn  $\varrho$  eine willkürliche Funktion der  $q, p, s$  oder  $Q P S$  bedeutet:

$$(19) \quad dS - \sum_1^n P_k dQ_k = \varrho \left( ds - \sum_1^n p_k dq_k \right).$$

Dies ist die Bedingung dafür, daß unsere Transformation (2 a) im geometrischen Sinne als Berührungstransformation zu bezeichnen ist.

Man kann (19) rein formal durch Homogenisierung der Variablen umformen in die Bedingung (6 a) zwischen  $n + 1$  Variablen  $p_k, q_k$  und  $P_k, Q_k$ , indem man den Faktor  $\varrho$  durch passende Wahl des gemeinsamen Nenners der homogenen Variablen fortschafft. Die Gl. (6 a) wird dementsprechend als „homogene Berührungstransformation“ bezeichnet. Gl. (6 b) dagegen fällt nicht unter den geometrischen Begriff der eigentlichen Berührungstransformationen; wir haben sie deshalb als verallgemeinerte Berührungstransformation bezeichnet. Gerade diese Verallgemeinerung aber ist für die Mechanik wesentlich. Die von Lagrange und Poisson begründete, von Jacobi ausgebauten Transformationstheorie der mechanischen Differentialgleichungen operiert durchweg mit solchen allgemeineren Berührungstransformationen.

Bei der Abfassung der vorstehenden Betrachtungen über Punkt- und Berührungstransformationen habe ich mich der Unterstützung von Herrn Kollegen Liebmann zu erfreuen gehabt.

## 5. Über das Verhältnis von kinetischer und potentieller Energie im Coulombschen Felde.

(Zum 4. Kapitel, § 3, S. 243, § 5, S. 267, § 6, S. 283.)

Am Schlusse seiner ersten Arbeit im Phil. Mag.<sup>1)</sup> spricht Bohr den folgenden Satz aus:

„In jedem System von ruhenden Kernen und Elektronen, die sich in Kreisbahnen mit Geschwindigkeiten klein gegen  $c$  bewegen, ist die kinetische Energie bis auf das Vorzeichen gleich der Hälfte der potentiellen Energie.“

Wir zeigen, daß der Satz viel weiter reicht: er gilt nicht nur für Kreisbahnen, sondern auch für beliebige Bewegungsformen, in welchem Falle (bei veränderlicher kinetischer und potentieller Energie) in der Aussage des Satzes die zeitlichen Mittelwerte der beiden Energien an Stelle der Energiewerte selbst zu treten haben. Er bleibt auch mit einer kleinen Abänderung bestehen, wenn wir statt des Coulombschen

<sup>1)</sup> Vol. 26, p. 24 (1913).

Kraftgesetzes eine beliebige Zentralkraft wirken lassen<sup>1)</sup>. Es ist auch nicht nötig und nicht einmal für das Folgende bequem, die Kerne als ruhend vorauszusetzen.

Wir legen rechtwinklige Koordinaten  $x, y, z$  zugrunde, die wir aber für Elektronen und Kerne durchnummerieren und mit  $q_1 \dots q_f$  bezeichnen.  $p_1 \dots p_f$  seien die zugehörigen Impulse. Die kinetische Energie unseres Systems von Kernen und Elektronen kann nach Gl. (5) des vorigen Zusatzes in die Form gesetzt werden:

$$(1) \quad E_{kin} = \frac{1}{2} \sum^{(k)} p_k \dot{q}_k.$$

Die potentielle Energie sei eine homogene Funktion der Koordinaten  $q_k$  vom Grade  $n + 1$ . Das ist zum Beispiel der Fall, wenn zwischen den Massenpunkten des Systems Zentralkräfte proportional  $r^n$  wirken, also zwischen dem  $i$ ten und dem  $j$ ten Massenpunkte (gleichviel ob Kern oder Elektron) eine Kraft in der Verbindungslinie beider vom Betrage  $C_{ij} r_{ij}^n$  ( $n$  durchweg gleich,  $C$  eventuell von Punktepaar zu Punktepaar veränderlich). Alsdann gilt

$$(2) \quad E_{pot} = \frac{1}{n+1} \sum^{(k)} \frac{\partial E_{pot}}{\partial q_k} q_k = -\frac{1}{n+1} \sum_k \dot{p}_k q_k.$$

Wir bilden nun

$$(3) \quad \frac{d}{dt} \sum p_k q_k = \sum p_k \dot{q}_k + \sum \dot{p}_k q_k$$

und gehen zum Zeitmittel über, was wir durch Überstreichen andeuten. Ist die Bewegung periodisch oder überhaupt nur stabil in dem Sinne, daß sich die Lage der Massenpunkte nicht systematisch in einem mit der Zeit unbegrenzt zunehmenden Maße von der Anfangskonfiguration entfernt, so wird das Zeitmittel der linken Seite von (3) gleich Null. Also gilt

$$(4) \quad \overline{\sum p_k \dot{q}_k} = -\overline{\sum \dot{p}_k q_k}.$$

Dies bedeutet nach (1) und (2):

$$(5) \quad \overline{E_{kin}} = \frac{n+1}{2} \overline{E_{pot}}.$$

Setzt man schließlich  $n = -2$  (Coulombsche Kraft), so folgt die Bohrsche Behauptung mit wesentlich erweiterter Geltung:

$$(6) \quad \overline{E_{kin}} = -\frac{1}{2} \overline{E_{pot}}.$$

In der relativistischen Mechanik gilt unser Satz nicht, weil hier die Gl. (1) versagt.

<sup>1)</sup> Im folgenden schließen wir uns an Burgers, Diss. Haarlem 1918, S. 168, an, dessen einfachen Beweis wir auf den Fall erweitern, daß statt der Coulombschen eine beliebige Zentralkraft wirkt. Diese Erweiterung kommt schon bei Jacobi, Vorlesungen über Dynamik, S. 22, vor.

## 6. Historisches über Lichtquanten.

(Zum 4. Kapitel, § 3, S. 248.)

An der absoluten Richtigkeit der Gleichung  $h\nu = W_a - W_e$  kann nach den Erfolgen der Bohrschen Theorie im sichtbaren und Röntgengebiet kein Zweifel sein, ebensowenig an der absoluten Richtigkeit der Einsteinschen lichtelektrischen Gleichung  $h\nu = eV$  (Transformation von Wellenstrahlung in Korpuskularstrahlung) oder ihrer umgekehrten Anwendung auf die Erregung von Röntgenstrahlen (Transformation von Kathodenstrahlen der Spannung  $V$  in Röntgenstrahlen der maximalen Härte  $\nu$ ). Zweifelhaft kann nur die Auffassung dieser Gleichungen sein. Wir haben uns im Texte der am nächsten liegenden energetischen Auffassung angeschlossen und angenommen, daß  $h\nu$  direkt die Energie der vom Atom ausgehenden oder (beim lichtelektrischen Effekt) der auf dasselbe zufließenden Wellenstrahlung bedeute.

Verfasser hat diese energetische Auffassung früher im Gebiete der Röntgenstrahlen bekämpft, und zwar vornehmlich aus folgendem Grunde: Wenn sich die Energie  $eV$  der ankommenden Kathodenstrahlen in der Energie der emittierten Röntgenstrahlen wiederfinden würde, so würde der Wirkungsgrad des Umsatzes Kathodenstrahlen  $\rightarrow$  Röntgenstrahlen für jedes einzelne Kathodenteilchen gleich 1 sein. Erfahrungsgemäß ist aber der Wirkungsgrad viel kleiner als 1 ( $1/2000$  nach Versuchen von W. Wien und Miß Carter). Dies ließ sich verstehen, wenn man die Ausstrahlung des gebremsten Kathodenteilchens nach der klassischen Theorie berechnete (Bremstheorie der Röntgenstrahlen) und die dabei maßgebende Bremszeit durch einen geeigneten quantentheoretischen Ansatz regulierte (Energie der Kathodenstrahlen mal Zeit der Bremsung  $= h$ ). Alsdann ergab sich die richtige Größe des Wirkungsgrades sowie die richtige Abhängigkeit der Röntgenenergie von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen (proportional der vierten Potenz der Geschwindigkeit), endlich der allgemeine kontinuierliche Charakter des Bremsspektrums (abgesehen von der kurzwelligen Grenze desselben, die nach der Bremstheorie bis ins Unendliche reichen sollte, während sie in Wirklichkeit genau an der Stelle  $h\nu_{max} = eV$  liegt).

Eine weitere Stütze schien die Bremstheorie in der einseitigen Emission der Röntgenstrahlen zu haben (vgl. 1. Kapitel, § 5, S. 34), die sich als notwendiger Ausfluß jener Theorie ergab. Indessen läßt sich diese Einseitigkeit der Röntgenemission ohne spezielle Vorstellungen über den Bremsvorgang schon allein aus der Annahme verstehen: es möge der ganze Impuls des Elektrons auf den Äther übertragen werden (vgl. 6. Kapitel, S. 382). Wir forderten (im 6. Kapitel) die Übertragung des Rotationsimpulses von dem Atom auf den Äther; es ist daher nur natürlich, versuchsweise auch die Übertragung des Impulses der fort-

schreitenden Bewegung von dem Kathodenstrahlteilchen auf die von ihm erzeugte Röntgenstrahlung anzunehmen. Diese Annahme bringt die Einseitigkeit der entstandenen Röntgenemission von selbst mit sich. Will man weiterhin auf die speziellen Vorstellungen der Bremstheorie überhaupt verzichten, so ergibt sich die Aufgabe, den Wirkungsgrad bei der Röntgenemission statistisch zu erklären und den ganzen Austrahlungsvorgang mit den sonst bewährten Ansätzen der Quantentheorie zu behandeln. Diese Aufgabe harrt noch ihrer Erledigung. Wenn sie gelöst ist, wird der energetischen Auffassung der Gleichung  $h\nu = eV$  bei der Röntgenemission vermutlich nichts mehr im Wege stehen.

Sicherlich bleibt auch bei einer solchen Änderung des Standpunktes ein gutes Teil von der Bremstheorie der Röntgenstrahlen zu Recht bestehen. Wir haben es hier offenbar mit demselben Parallelismus zwischen klassischer und quantentheoretischer Strahlungsenergie zu tun, wie er für das sichtbare Gebiet in dem Bohrschen Korrespondenzprinzip (vgl. unseren Zusatz 16) scharf herausgearbeitet ist. Die klassische Wellentheorie ist nicht ganz falsch und die Quantentheorie der Strahlung noch nicht ganz richtig; worauf es in der Zukunft ankommt, ist, zwischen beiden die Brücke zu schlagen. Die energetische Auffassung der Größe  $h\nu$  ist am furchtlosesten von Einstein<sup>1)</sup> verfochten und mit allgemeinen Betrachtungen über die Struktur der Wärmestrahlung bei tiefer Temperatur (den Strahlungsschwankungen) belegt worden. Es hat nach Einsteins Darlegungen durchaus den Anschein, als ob die Wellenenergie ebenso wie die Energie korpuskularer Strahlung an einzelnen Stellen punktförmig konzentriert sei. Man kommt so zu dem extremen Standpunkt der Lichtquanten, die von dem Emissionszentrum aus mit Lichtgeschwindigkeit forteilen sollen. Die Tatsachen des lichtelektrischen Effektes und besonders diejenigen der Erzeugung sekundärer Kathodenstrahlen durch Röntgenstrahlung scheinen kaum eine andere Deutung zuzulassen. Denselben Umsatz von Strahlungsenergie des Betrages  $h\nu$  in die Hubarbeit bei der Loslösung eines Elektrons aus dem Atomverbande sehen wir sich bei der Anregung der Spektrallinien vollziehen. Wie ist dieser Umsatz zu verstehen, wenn die Wellenenergie nicht in Form von Lichtquanten konzentriert und auf einmal verfügbar ist? Andererseits ist die kontinuierliche Ausbreitung der Wellenenergie bei den Vorgängen der Interferenz und Beugung so sicher begründet (durch den Laueffekt auch im Röntgengebiet), daß von hieraus die Lichtquantenvorstellung einfach als undiskutierbar erscheint. Die moderne Physik steht hier einstweilen zwischen unvereinbaren Gegensätzen und muß ein freimütiges „non liquet“ bekennen.

---

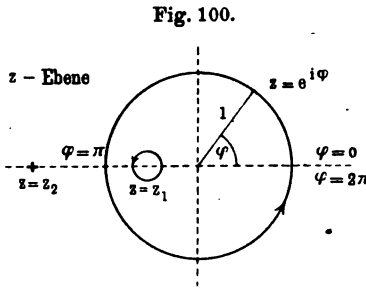
<sup>1)</sup> Einstein, Ann. d. Phys. 17, 132 (1905); Physik. Zeitschr. 18, 121 (1917).

### 7. Ausführung einiger Integrale auf komplexem Wege.

(Zum 4. Kapitel, § 5, S. 266, und zu den folgenden Nr. 10, 11.)

Die Methode der komplexen Integration hat den wohlbekannten Vorteil, daß sie Integrale von geschlossenem Integrationswege ohne Kunstgriffe und fast ohne Rechnung auszuwerten gestattet. Sie hängt, wie wir in der folgenden Nummer sehen werden, mit den Aufgaben der Quantentheorie innerlich eng zusammen.

a) Es handle sich zunächst um ein reelles Integral, welches sich aber unmittelbar als geschlossenes komplexes Integral auffassen läßt:



$$(1) \quad J_1 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi}.$$

Wir führen als neue Variable die komplexe Größe

$$z = e^{i\varphi}$$

ein, welche den Einheitskreis im positiven Sinne umläuft, während  $\varphi$  von 0 bis  $2\pi$  geht, vgl. Fig. 100. In dieser Variablen schreiben wir

$$(2) \quad J_1 = \frac{1}{2\pi i} \oint_z \frac{dz}{z \left[ 1 + \frac{\varepsilon}{2} \left( z + \frac{1}{z} \right) \right]} = \frac{1}{\pi i \varepsilon} \oint \frac{dz}{z^2 + 2\eta z + 1},$$

wo

$$\eta = \frac{1}{\varepsilon};$$

da wir wegen der Bedeutung von  $\varepsilon$  (numerischer Exzentrizität) und auch wegen der Konvergenz des Integrals (1)  $\varepsilon < 1$  voraussetzen müssen, wird  $\eta > 1$ . Die Wurzeln des Nenners in (2) sind

$$(3) \quad \begin{cases} z_1 = -\eta + \sqrt{\eta^2 - 1} \dots \dots - z_1 < 1 \\ z_2 = -\eta - \sqrt{\eta^2 - 1} \dots \dots - z_2 > 1 \end{cases}$$

Statt (2) erhält man durch Partialbruchzerlegung

$$(4) \quad \begin{cases} J_1 = \frac{1}{\pi i \varepsilon} \oint \frac{dz}{(z - z_1)(z - z_2)} \\ = \frac{1}{\pi i \varepsilon (z_1 - z_2)} \left( \oint \frac{dz}{z - z_1} - \oint \frac{dz}{z - z_2} \right). \end{cases}$$

Von den beiden letzten Integralen verschwindet das zweite, da seine singuläre Stelle außerhalb des Einheitskreises liegt; das erste läßt sich

auf einen Umgang um den Punkt  $z = z_1$  im Innern des Einheitskreises zusammenziehen und hat den Wert  $2\pi i$ . Somit

$$(5) \quad J_1 = \frac{2\pi i}{\pi i \varepsilon (z_1 - z_2)}.$$

Nach (3) ist aber

$$z_1 - z_2 = 2\sqrt{\eta^2 - 1} = \frac{2}{\varepsilon} \sqrt{1 - \varepsilon^2},$$

also geht (5) über in

$$(6) \quad J_1 = \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}.$$

b) Auf das Integral a) läßt sich das folgende Integral zurückführen, das uns bei der Ellipsenbewegung in Gl. (13) von S. 266 entgegnet:

$$J_2 = \frac{\varepsilon^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi.$$

Es geht nämlich durch partielle Integration über in

$$J_2 = \frac{\varepsilon}{2\pi} \frac{\sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \Big|_0^{2\pi} - \frac{\varepsilon}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} d\varphi.$$

Der erste Term rechts verschwindet, der zweite läßt sich umformen in

$$J_2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left( \frac{1}{1 + \varepsilon \cos \varphi} - 1 \right) d\varphi = J_1 - 1.$$

Also wird

$$(7) \quad J_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1.$$

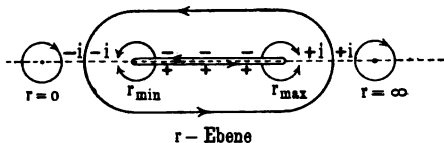
c) Die natürliche und allgemeine Grundlage für die Behandlung der radialen Quantenbedingung bildet aber nicht das vorhergehende Integral in  $\varphi$ , sondern das in  $r$  geschriebene Integral

$$(8) \quad J_3 = \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}} dr.$$

Die Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  haben im relativistischen und nichtrelativistischen Falle etwas verschiedene Bedeutung. Für die Zeichnung nehmen wir sie so an, daß die Verzweigungspunkte des Integranden — wir nennen sie  $r_{\min}$  und  $r_{\max}$ , „Perihel- und Apheldistanz“ — reelle positive Werte haben. Der Integrationsweg läuft ursprünglich von  $r_{\min}$  bis  $r_{\max}$  und wieder zurück zu  $r_{\min}$  und wird, wie Fig. 101 zeigt, in einen geschlossenen Umlauf in der komplexen  $r$ -Ebene auseinander-

gezogen. Die  $r$ -Ebene ist zwischen  $r_{\min}$  und  $r_{\max}$  aufgeschlitzt zu denken und stellt das obere Blatt einer zweiblätterigen Riemannschen Fläche dar. Wegen des positiven Charakters der Phasenintegrale ist bei positivem  $dr$  (unteres Ufer des Schlitzes) das Vorzeichen der Quadratwurzel positiv, bei negativem  $dr$  (oberes Ufer desselben) negativ

Fig. 101.



zu nehmen, wie in der Figur angedeutet ist. Daraus folgt zugleich, daß die Quadratwurzel außerhalb des Schlitzes auf der reellen Achse der  $r$ -Ebene imaginär ist, und zwar positiv imaginär für  $r > r_{\max}$ , negativ imaginär für  $0 < r < r_{\min}$ , wie ebenfalls in der Figur angedeutet ist. Man erkennt dies, wenn man von dem positiven oder negativen Ufer des Verzweigungsschnittes aus je einen halben Umlauf um die Verzweigungspunkte  $r = r_{\max}$  oder  $r = r_{\min}$  macht.

Wir fahren mit der Erweiterung des Integrationsweges fort und ziehen diesen auf die Pole des Integranden zusammen. Es sind dies die Stellen

$$r = 0 \quad \text{und} \quad r = \infty.$$

An der Stelle  $r = 0$  verhält sich  $J_s$  wie

$$\sqrt{C} \int \frac{dr}{r} \left( 1 + \frac{B}{C} r + \dots \right).$$

Die Integration ist, wie die Figur zeigt, im Uhrzeigersinne zu nehmen und liefert daher vom ersten Reihengliede her den Wert  $-2\pi i$ ; die folgenden Reihenglieder dagegen verschwinden bei der Integration. Somit kommt als Beitrag der Stelle  $r = 0$  im ganzen

$$(9) \quad -2\pi i \sqrt{C}.$$

Die Unendlichkeitsstelle ist in der Figur im Endlichen angedeutet. Wir setzen

$$s = \frac{1}{r}, \quad dr = -\frac{ds}{s^2}$$

und erhalten aus (8)

$$\begin{aligned} J_s &= - \int \sqrt{A + 2Bs + Cs^2} \frac{ds}{s^2} \\ &= - \sqrt{A} \int \left( 1 + \frac{B}{A}s + \dots \right) \frac{ds}{s^2}. \end{aligned}$$

Das Residuum dieses Integrals für die Stelle  $s = 0$  wird allein durch das Glied mit  $s^{-1}$  bestimmt; dieses Glied hat den Koeffizienten

$$-\frac{B}{\sqrt{A}}.$$



Der Beitrag der Unendlichkeitsstelle wird daher (vgl. den Umlaufssinn in der Figur)

$$(9a) \quad + 2\pi i \frac{B}{\sqrt{A}}.$$

Aus der Summe von (9) und (9a) ergibt sich als Wert von  $J_3$  die für das Folgende fundamentale Formel:

$$(10) \quad J_3 = -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right).$$

Ergänzend fügen wir eine Bemerkung über das Vorzeichen von  $\sqrt{C}$  an.  $\sqrt{C}$  war in (8) definiert als Residuum des Ausdrucks

$$\sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}$$

für  $r = 0$ . Dieser Ausdruck ist, wie bereits in der Figur angedeutet wurde, negativ imaginär in der Nähe des Nullpunktes bei reellem positiven  $r$ . Deshalb ist auch  $\sqrt{C}$  in (10) negativ imaginär zu rechnen. Entsprechend schließt man, daß  $\sqrt{A}$  positiv imaginär ist.

d) Wir fügen in  $J_3$  ein Korrektionsglied mit dem kleinen Koeffizienten  $D_1$  hinzu und betrachten

$$(11) \quad J_4 = \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3}} dr.$$

Durch das Korrektionsglied wird die Lage der Verzweigungspunkte nicht wesentlich geändert. Wir können daher die vorige Figur mit den dortigen Bestimmungen über Vorzeichen und Integrationsweg übernehmen.

Bei der Berechnung von (11) wollen wir nur die erste Potenz von  $D_1$  beibehalten. Wir entwickeln deshalb

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3}} \\ = \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}} + \left( A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{D_1}{2r^3} \end{array} \right.$$

und haben

$$(13) \quad J_4 = J_3 + \frac{D_1}{2} J_5,$$

$$(14) \quad J_5 = \oint \left( A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{dr}{r^3}.$$

$J_5$  verhält sich an der Stelle  $r = \infty$  regulär. Setzt man nämlich wie oben  $s = \frac{1}{r}$ , so wird

$$J_5 = - \int \frac{s ds}{\sqrt{A + 2Bs + Cs^2}}.$$

An der Stelle  $r = 0$  wird

$$(15) \quad \begin{cases} J_5 = \int \frac{dr}{r^2} (C + 2Br + Ar^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{C}} \int \frac{dr}{r^2} \left(1 - \frac{B}{C} \cdot r + \dots\right) \\ = + 2\pi i \frac{B}{C\sqrt{C}}. \end{cases}$$

Somit ergibt sich aus (13) mit Rücksicht auf (10)

$$(16) \quad J_4 = - 2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{BD_1}{2C\sqrt{C}} \right).$$

e) Wir fügen in  $J_4$  ein zweites Korrektionsglied mit dem kleinen Faktor  $D_2$  hinzu, welcher in der späteren Anwendung von derselben Größenordnung wie  $D_1^2$  sein wird. Wir betrachten nämlich jetzt

$$(17) \quad J_6 = \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^5}} dr.$$

Wiederum gilt zur Orientierung über Integrationsweg und Vorzeichen Fig. 101.

Wir entwickeln jetzt unter Streichung aller Potenzen, die höher sind als  $D_1$ ,  $D_1^2$  und  $D_2$ :

$$\begin{aligned} & \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^5}} \\ &= \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}} + \frac{1}{2} \left( A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^5} \right) \\ & \quad - \frac{1}{8} \left( A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \frac{D_1^2}{r^6} \end{aligned}$$

und erhalten daraufhin

$$(18) \quad J_6 = J_3 + \frac{D_1}{2} J_5 + \frac{D_2}{2} J_7 - \frac{D_1^2}{8} J_8.$$

$$(19) \quad J_7 = \oint \left( A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{dr}{r^5}.$$

$$(20) \quad J_8 = \oint \left( A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \frac{dr}{r^6}.$$

Bei der Berechnung von  $J_7$  und  $J_8$  kommt es wieder nur auf die Stelle  $r = 0$  an, da die Stelle  $r = \infty$  auch hier sich regulär verhält. Für die Umgebung von  $r = 0$  gilt:

$$\begin{aligned} J_7 &= \int \frac{dr}{r^4} (C + 2Br + Ar^2)^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{C}} \int \frac{dr}{r^4} \left[ 1 - \left( \frac{B}{C} r + \frac{A}{2C} r^2 \right) + \frac{3}{2} \left( \frac{B}{C} r + \frac{A}{2C} r^2 \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{5}{2} \left( \frac{B}{C} r + \frac{A}{2C} r^2 \right)^3 + \dots \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{C}} \int \frac{dr}{r^4} \left[ 1 - \frac{B}{C} r - \frac{1}{2} \left( \frac{A}{C} - 3 \frac{B^2}{C^2} \right) r^2 + \frac{1}{2} \left( 3 \frac{AB}{C^2} - 5 \frac{B^3}{C^3} \right) r^3 + \dots \right] \\ &= -\frac{2\pi i}{2\sqrt{C}} \left( \frac{3AB}{C^2} - 5 \frac{B^3}{C^3} \right), \end{aligned}$$

ferner

$$\begin{aligned} J_8 &= \int \frac{dr}{r^3} (C + 2Br + Ar^2)^{-\frac{3}{2}} \\ &= \frac{1}{C\sqrt{C}} \int \frac{dr}{r^3} \left[ 1 - 3 \left( \frac{B}{C} r + \frac{A}{2C} r^2 \right) + \frac{15}{2} \left( \frac{B}{C} r + \frac{A}{2C} r^2 \right)^2 + \dots \right] \\ &= \frac{1}{C\sqrt{C}} \int \frac{dr}{r^3} \left[ 1 - 3 \frac{B}{C} r - \frac{3}{2} \left( \frac{A}{C} - 5 \frac{B^2}{C^2} \right) r^2 + \dots \right] \\ &= \frac{3\pi i}{C\sqrt{C}} \left( \frac{A}{C} - 5 \frac{B^2}{C^2} \right). \end{aligned}$$

Mit diesen Werten von  $J_7$  und  $J_8$ , sowie mit den Werten von  $J_5$  und  $J_6$  aus (10) und (15) geht (18) über in

$$\begin{aligned} J_6 &= -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{BD_1}{2C\sqrt{C}} \right) + \frac{BD_2}{4C^2\sqrt{C}} \left( 3A - \frac{5B^2}{C} \right) \\ &\quad + \frac{3D_1^2}{16C^2\sqrt{C}} \left( A - 5 \frac{B^2}{C} \right). \end{aligned}$$

Indem wir noch diejenigen Terme gesondert schreiben, die  $A$  als Faktor enthalten, finden wir schließlich:

$$\begin{aligned} (21) \quad J_6 &= -2\pi i \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{1}{2} \frac{B}{C\sqrt{C}} \left( D_1 + \frac{5}{2} \frac{D_2 B^2}{C^2} + \frac{15}{8} \frac{D_1^2 B}{C^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} \frac{A}{C^2\sqrt{C}} \left( D_2 B + \frac{1}{4} D_1^2 \right) \right\}. \end{aligned}$$

f) Wir gehen zurück zu dem in (8) mit  $J_2$  bezeichneten Integral und fügen in demselben ein Korrektionsglied  $Dr$  hinzu. Das so entstehende Integral nennen wir

$$(22) \quad K = \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + Dr} dr.$$

Indem wir wieder nach Potenzen von  $D$  entwickeln, entsteht als erstes Glied das frühere Integral  $J_2$ . Das Integral des zweiten Gliedes nennen wir  $K_1$ :

$$(23) \quad K = J_2 + \frac{D}{2} K_1.$$

$$(24) \quad K_1 = \oint \frac{r dr}{\sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}}}.$$

Hier ist es die Stelle  $r = \infty$ , die maßgebend ist, während jetzt in  $r = 0$  der Integrand regulär verläuft. Wir führen die neue Integrationsvariable  $s = 1/r$  ein und haben

$$K_1 = - \oint \frac{ds}{s^3 \sqrt{A}} \left(1 + 2\frac{B}{A}s + \frac{C}{A}s^2\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Durch Potenzentwicklung bis einschließlich  $s^2$  folgt

$$K_1 = - \oint \frac{ds}{s^3 \sqrt{A}} \left[1 - \frac{B}{A}s + \left(\frac{3B^2}{2A^2} - \frac{C}{2A}\right)s^2 + \dots\right]$$

und durch Zusammenziehen des Integrationsweges um  $s = 0$

$$(25) \quad K_1 = \frac{2\pi i}{\sqrt{A}} \left(\frac{3B^2}{2A^2} - \frac{C}{2A}\right).$$

Hiernach gibt (23) mit Rücksicht auf (10)

$$(26) \quad K = -2\pi i \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{D}{4A^{3/2}} \left(\frac{3B^2}{A} - C\right) \right\}.$$

**8. Die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung und die Separation der Variablen. Die Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion als ganze Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums.**

(Zum 4. Kapitel, § 5, S. 274 und 5. Kapitel, § 2 usw.)

Bis vor wenigen Jahren konnte man meinen, daß die Hamilton-Jacobische Methode der Mechanik für die Physik entbehrlich sei, daß sie nur den Bedürfnissen der astronomischen Störungsrechnung und den Interessen der Mathematik diene. Dementsprechend wird sie in dem berühmtesten deutschen Lehrbuch der physikalischen Mechanik, den Vorlesungen von Kirchhoff, überhaupt nicht gestreift.

Seit den Arbeiten von Schwarzschild und Epstein vom Jahre 1916, die unmittelbar auf die Arbeiten des Verfassers über die Feinstruktur der Balmerreihe folgend die Quantenbedingungen an die partielle Differentialgleichung der Mechanik anschließen, scheint aber die Hamiltonsche Methode gerade für die wichtigsten Probleme der physikalischen Mechanik wie geschaffen.

Wenn wir auch über die Begründung der Methode nichts Neues zu sagen haben, so wollen wir sie doch zur Bequemlichkeit des Lesers hier entwickeln. Wir gehen aus von dem d'Alembertschen Prinzip, als der wohlbekannten Grundlage der Systemmechanik. Dieses Prinzip besagt bekanntlich, daß die äußeren Kräfte mit den Trägheitswiderständen vermöge der Zusammenhänge des Systems im Gleichgewicht stehen. Indem man das Bestehen des Gleichgewichtes gegenüber virtuellen, d. h. mit den inneren Zusammenhängen des Systems verträglichen, unendlich kleinen Verrückungen prüft, fordert man, daß die dabei geleistete Arbeit der äußeren Kräfte und der Trägheitswiderstände („virtuelle Arbeit“) verschwinden solle.

Benutzt man zunächst rechtwinklige, also im allgemeinen überzählige Koordinaten  $x_k$ , indem man die Koordinaten aller Massenpunkte durchnumeriert, nennt die zugehörigen Impulskoordinaten  $\xi_k = m_k \dot{x}_k$ , die Kraftkoordinaten  $X_k$ , so sind die Trägheitswiderstände definiert durch  $-\dot{\xi}_k$  und das Prinzip schreibt sich

$$(1) \quad \sum (X_k - \dot{\xi}_k) \delta x_k = 0.$$

Die zwischen den Massenpunkten bestehenden Verbindungen brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da sie bei der virtuellen Verrückung  $\delta x_k$  keine Arbeit leisten.

Wir nehmen an, daß die äußeren Kräfte ein Potential haben. Dann gilt

$$\sum X_k \delta x_k = -\delta E_{pot}.$$

Ferner ist

$$E_{kin} = \sum \frac{m_k}{2} \dot{x}_k^2, \quad \delta E_{kin} = \sum \xi_k \delta \dot{x}_k.$$

$$(1a) \quad \sum \dot{\xi}_k \delta x_k = \frac{d}{dt} \sum \xi_k \delta x_k - \sum \xi_k \delta \dot{x}_k = \frac{d}{dt} \sum \xi_k \delta x_k - \delta E_{kin}.$$

Aus (1) und (1a) folgt daher

$$\frac{d}{dt} \sum \xi_k \delta x_k = \delta (E_{kin} - E_{pot}) = \delta L$$

( $L =$  „Lagrangesche Funktion“), und durch Integration zwischen 0 und  $t$  (die Integrationsvariable werde zum Unterschied mit  $\tau$  bezeichnet)

$$(2) \quad \sum \xi_k \delta x_k \Big|_0^t = \int_0^t \delta L d\tau = \delta \int_0^t L d\tau.$$

Wie aus der Gleichsetzung der beiden letzten Ausdrücke hervorgeht, ist bei der Variation des Integrals die Zeit festzuhalten und sind nur die Lagen des Systems zu variieren. Führt man jetzt statt der rechtwinkligen die allgemeinen voneinander unabhängigen Koordinaten  $q_k$  und zugehörigen Impulse  $p_k$  ein ( $k = 1, 2, \dots, f$ ,  $f =$  Anzahl der Freiheitsgrade), so behält die linke Seite von (2) nach Definition der Impulskordinaten ihre Form bei [vgl. Gl. (6) in Zusatz 4] und es gilt daher auch:

$$(3) \quad \sum_{k=1}^{k=f} p_k \delta q_k \Big|_0^t = \delta \int_0^t L d\tau.$$

Das Integral rechts formen wir um. Setzen wir voraus, daß die potentielle Energie die Zeit nicht enthält und daß auch die zwischen den Teilen des Systems etwa bestehenden Bedingungsgleichungen unabhängig von  $t$  sind, so gilt der Energiesatz in der Form

$$E_{kin} + E_{pot} = W.$$

Alsdann wird

$$(4) \quad L = E_{kin} - E_{pot} = 2 E_{kin} - W.$$

$$\int_0^t L d\tau = 2 \int_0^t E_{kin} d\tau - Wt = S - Wt.$$

Die hier eingeführte Größe

$$(5) \quad S = 2 \int_0^t E_{kin} d\tau$$

heißt Wirkungsfunktion. Das Integral ist, wie seine Ableitung aus dem d'Alembertschen Prinzip zeigt, über irgendeine mechanisch mögliche Bahn zu erstrecken. Indem wir eine solche Bahn durch ihre Anfangsbedingungen (Anfangslage und Anfangsimpuls) bestimmen, wird  $S$  eine bestimmte Funktion der Zeit; indem wir die Anfangsbedingungen veränderlich gestalten, erscheint  $S$  als Funktion von  $2f + 1$  Veränderlichen (Zeit,  $f$  Koordinaten  $q_k^0$  der Anfangslage und  $f$  Koordinaten  $p_k^0$  des Anfangsimpulses). Statt dieser  $2f + 1$  Veränderlichen wollen wir aber andere Veränderliche einführen, nämlich (im Sinne eines ballistischen Problems vorgehend) neben den Koordinaten  $q_k^0$  des Anfangspunktes die Koordinaten  $q_k$  des Endpunktes („Treffpunktes“) und zugleich statt der Zeit  $t$  zwischen Anfangspunkt und Treffpunkt die Energie  $W$  (ballistisch gesprochen „die Ladung“). In der Tat können wir von einem gegebenen Anfangspunkte aus einen gegebenen Treffpunkt auf verschiedenen Bahnen und in verschiedenen Bahnzeiten erreichen, je nach der Größe der verfügbaren Energie. Aus der hiernach bestehenden Gleichung zwischen  $t$ ,  $W$ ,  $q_k$  und  $q_k^0$  können wir  $t$  als Funktion von  $W$ ,  $q_k$  und  $q_k^0$  ausrechnen und durch Eintragen in die obere Grenze von  $S$  eliminieren. Dementsprechend fassen wir im folgenden

die Wirkungsfunktion  $S$  auf als eine Funktion der Koordinaten  $q_k$  der Endlage und  $q_k^0$  der Anfangslage und als Funktion der Energie  $W$ . Wir verstehen also unter  $\delta S$  den Ausdruck:

$$(6) \quad \delta S = \sum \frac{\partial S}{\partial q_k} \delta q_k + \sum \frac{\partial S}{\partial q_k^0} \delta q_k^0 + \frac{\partial S}{\partial W} \delta W.$$

Mit dieser Bedeutung von  $\delta S$  ergibt sich aus Gl. (4), in der ja nach der in Gl. (2) enthaltenen Vorschrift  $t$  nicht variiert werden soll:

$$\delta \int L d\tau = \delta S - t \delta W.$$

Tragen wir dies in (3) ein, so erhalten wir folgende fundamentale Beziehung

$$(7) \quad \sum_{k=1}^{k=f} p_k \delta q_k - \sum_{k=1}^{k=f} p_k^0 \delta q_k^0 + t \delta W = \delta S.$$

Bevor wir weitergehen, müssen wir den Geltungsbereich dieser Gleichung erweitern. Er ist bisher beschränkt durch die Bedingung  $\delta t = 0$ . Da  $t$ , wie wir soeben sagten, als Funktion von  $W$ ,  $q$  und  $q_k^0$  ausgedrückt werden kann, so bringt die Bedingung  $\delta t = 0$  eine Beziehung zwischen den Größen  $\delta W$ ,  $\delta q_k$  und  $\delta q_k^0$  mit sich; diese in (6) und (7) vorkommenden Größen sind also nicht unabhängig und die zugehörigen Koeffizienten der beiden Gleichungen dürfen nicht einander gleichgesetzt werden.

Um uns von dieser Beschränkung freizumachen, müssen wir auch die Zeit  $t$ , die zwischen dem Passieren von Anfangspunkt und Endpunkt verlaufen ist, mit variieren. Dann ergibt sich statt (2) mit Rücksicht auf (4)

$$(2a) \quad \int_0^t \delta L d\tau = \delta \int_0^t L d\tau - L \delta t$$

und statt (3)

$$(3a) \quad \sum p_k \delta q_k \Big|_0^t = \delta \int_0^t L d\tau - L \delta t.$$

Setzt man aus (4) ein, bei gleicher Bedeutung von  $\dot{S}$  wie in (5), so folgt, da nunmehr auch  $t$  variiert wird:

$$(4a) \quad \begin{cases} \sum p_k \delta q_k \Big|_0^t = \delta S - t \delta W - (W + L) \delta t \\ \qquad \qquad \qquad = \delta S - t \delta W - \sum p_k \dot{q}_k \cdot \delta t, \end{cases}$$

dabei ist benutzt worden:

$$W + L = 2 E_{kin} = \sum p_k \dot{q}_k.$$

Die auf der linken Seite von (4a) vorkommende Größe  $\delta q_{kt}$  heiße die „Variation im Endpunkt der Bahn“; sie bedeutet die virtuelle Verrückung, die wir dem Bahnelemente  $\tau = t$  erteilt haben. Davon ist zu unterscheiden die „Variation des Endpunktes der Bahn“, welche wie in Gl. (6)  $\delta q_k$  heißen möge. Die letztere setzt sich jetzt aus zwei Teilen zusammen, 1. aus der virtuellen Verrückung  $\delta q_{kt}$ , die wir im Endpunkte der Bahn vorgenommen haben und 2. aus der Verlängerung der Bahn, die der um  $\delta t$  veränderten Bahnzeit entspricht. Man hat sich vorzustellen, daß die Koordinate  $q_k$  während der Zeit  $\delta t$  mit der Geschwindigkeit  $\dot{q}_k$  weiterläuft. Der zweite Teil wird daher  $\dot{q}_k \delta t$  und verschwindet in dem früheren Falle  $\delta t = 0$ , so daß wir dort zwischen  $\delta q_{kt}$  und  $\delta q_k$  nicht zu unterscheiden brauchten. Wir haben also

$$\delta q_k = \delta q_{kt} + \dot{q}_k \delta t, \quad \delta q_{kt} = \delta q_k - \dot{q}_k \delta t.$$

Setzen wir letzteren Wert auf der linken Seite von (4a) ein, so lautet diese

$$\sum p_k \delta q_k - \sum p_k \dot{q}_k \delta t - \sum p_k^0 \delta q_k^0.$$

Hier hebt sich das mittlere Glied gegen das letzte Glied auf der rechten Seite von (4a) fort; was übrig bleibt, ist abermals die Gl. (7), aber in erweiterter Fassung ( $\delta W$ ,  $\delta q_k$ ,  $\delta q_k^0$  voneinander unabhängig) und mit verschärfter Bedeutung von  $\delta q_k$  ( $\delta q_k =$  „Variation des Endpunktes der Bahn“).

Wir gehen nun nach drei verschiedenen Richtungen weiter: Einmal setzen wir fest, daß die Anfangs- und Endlage des Systems festgehalten werden solle ( $\delta q_k^0 = 0$  und  $\delta q_k = 0$ ). Dann ergibt sich aus (3) das Hamiltonsche Prinzip

$$\delta \int L dt = 0.$$

Man weiß, wie es zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen in der allgemeinen Lagrangeschen Form, zum Nachweis von deren Invarianz gegenüber Koordinatentransformation usw. verwertet wird. Halten wir außer der Anfangs- und Endlage auch die Energie  $W$  fest, so folgt aus (7) das Prinzip der kleinsten Wirkung im engeren Sinne (in einem weiteren Sinne wird auch das Hamiltonsche Prinzip oft als Prinzip der kleinsten Wirkung bezeichnet), nämlich  $\delta S = 0$  oder

$$\delta \int_0^t E_{kin} d\tau = 0.$$

In der letzten Gleichung kommt  $t$  nur noch scheinbar vor, da wir ja bei der Definition von  $S$  festgesetzt haben, daß  $t$  durch die Energiekonstante  $W$  und die Koordinaten der Anfangs- und Endlage ausgedrückt werden soll.



Das andere Mal variieren wir die Endlage des Systems; die Anfangslage und die Energie,  $W$  wollen wir auch jetzt festhalten. (7) besagt dann:

$$\sum p_k \delta q_k = \delta S$$

und daher

$$(8) \quad p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}.$$

Wäre also  $S$  irgendwie als Funktion der  $q_k$  bekannt, so könnten wir nach (8) die  $p_k$  aus  $S$  ableiten. Damit ist uns aber eigentlich nicht gedient. Denn man müßte, um  $S$  als Funktion der  $q_k$  zu bestimmen, die Bewegungsgleichungen vorher integriert haben; dann wären außer den sukzessiven Lagen des Systems auch die zugehörigen Impulskordinaten bekannt und somit die Gl. (8) überflüssig.

Indessen kann man die Gl. (8) mittelbar zur Auffindung von  $S$  benutzen. Setzt man nämlich (8) in den Energiesatz

$$(9) \quad E_{kin} + E_{pot} = H(p_k; q_k) = W$$

ein, wo  $H$  die Hamiltonsche Funktion (vgl. Zusatz 4) bedeutet, das heißt die Gesamtenergie, als Funktion der  $p_k$  und  $q_k$  ausgedrückt, so ergibt sich die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung

$$(10) \quad H\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}; q_k\right) = W.$$

Sie ist von der ersten Ordnung und vom zweiten Grade (wenigstens im Falle der klassischen Mechanik, da hier  $E_{kin}$  eine quadratische Funktion der  $p_k$  ist). Wir wollen annehmen, daß wir Gl. (10) integrieren können, das heißt daß wir eine Lösung

$$S = S(\dot{q}_1 \dots q_f; \alpha_1 \dots \alpha_f)$$

mit  $f$  willkürlichen Integrationskonstanten angeben können. Eine von diesen Konstanten, sagen wir  $\alpha_1$ , tritt additiv zu  $S$  hinzu und ist daher belanglos; in die Ausdrücke der  $p_k$  geht sie zum Beispiel nicht ein. Als wesentliche Konstante kommt aber von der Differentialgleichung aus in  $S$  noch die Konstante  $W$  vor. Wir wollen dies dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir schreiben

$$(11) \quad S = S(q_1 \dots q_f; W\alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_f) + \alpha_1.$$

Wir werden sogleich sehen, wie wir unter Umständen (durch Separation der Variablen) zu einer Lösung der Differentialgleichung (10) von der Form (11) wirklich gelangen können. Ferner werden wir sehen, daß es für unseren Hauptzweck, die Aufstellung der Quantenbedingungen, nicht einmal nötig ist,  $S$  in integrierter Form allgemein zu kennen.

Vorerst aber wollen wir nochmals auf Gl. (7) zurückgehen und drittens die Anfangslage des Systems sowie die Energie variieren, während wir die Endlage jetzt festhalten können. Dann folgt aus (7)

$$(12) \quad - \sum p_k^0 \delta q_k^0 + t \delta W = \delta S,$$

also

$$(13) \quad p_k^0 = - \frac{\partial S}{\partial q_k^0}, \quad t = \frac{\partial S}{\partial W}.$$

Während, wie wir sahen, die Wirkungsfunktion  $S$  wesentlich nur von  $f$  Konstanten abhängt ( $W, \alpha_2, \dots, \alpha_f$ ), müssen die Integrale der Bewegungsgleichungen  $2f$  willkürliche Konstanten enthalten. Als solche kann man wieder die Bestimmungsstücke von Anfangslage und Anfangsimpuls, also die  $2f$  Konstanten  $q_k^0$  und  $p_k^0$  ansehen. Die Integrale der Bewegungsgleichungen schreiben sich dann etwa

$$(14) \quad q_k = F_k(t; q_1^0 \dots q_f^0; p_1^0 \dots p_f^0).$$

Man kann aber statt der Bestimmungsstücke von Anfangslage und Anfangsimpuls als Integrationskonstanten auch andere Konstanten wählen, zum Beispiel die in  $S$  vorkommenden  $f$  Integrationskonstanten  $\alpha_k$ . Nehmen wir weitere Konstanten  $\alpha'_k$  hinzu, die zusammen mit den  $\alpha_k$  als vollständiges Parametersystem für die Mannigfaltigkeit der Bahnkurven dienen, so mögen wir auch schreiben

$$(14a) \quad \dot{q}_k = f_k(t; \alpha_1 \dots \alpha_f; \alpha'_1 \dots \alpha'_f).$$

Durch Variation der  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2 \dots f$ ) ergibt sich

$$\delta q_k = \sum^{(i)} \frac{\partial f_k}{\partial \alpha_i} \delta \alpha_i$$

und insbesondere für  $t = 0$

$$\delta q_k^0 = \sum^{(i)} \left( \frac{\partial f_k}{\partial \alpha_i} \right)_{t=0} \delta \alpha_i.$$

Setzen wir dies in (12) ein, so können wir schreiben:

$$(15) \quad \sum \beta_i \delta \alpha_i + t \delta W = \delta S.$$

Die Bedeutung der hier eingeführten Abkürzungen  $\beta_i$  ist

$$(15a) \quad \beta_i = - \sum^{(k)} p_k^0 \left( \frac{\partial f_k}{\partial \alpha_i} \right)_{t=0}.$$

Das auf der rechten Seite von (15) stehende Symbol  $\delta S$  werden wir, im Anschluß an die Darstellung (11) und mit Rücksicht auf die Fixierung der  $q_k$  folgendermaßen entwickeln können:

$$(15b) \quad \delta S = \sum \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \delta \alpha_i + \frac{\partial S}{\partial W} \delta W.$$

Indem wir dies auf der rechten Seite von (15) eingetragen denken, ergibt sich durch Vergleichung der Faktoren von  $\delta \alpha_i$  und  $\delta W$  (die  $\alpha_i$

sind ja eingeführt als voneinander und von  $W$  unabhängige Integrationskonstante):

$$(16) \quad \beta_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i}, \quad i = 1, 2 \dots f,$$

sowie die schon aus (13) bekannte Gleichung

$$(16a) \quad t = \frac{\partial S}{\partial W}.$$

Die  $\beta_i$  sind, da sie nach ihrer Darstellung in (15a) die Anfangsimpulse  $p_k^0$  (und außerdem die Integrationskonstanten  $\alpha_i, \alpha'_i$ ) enthalten, als Ersatz für  $f$  Integrationskonstanten (genauer gesagt, siehe unten, für  $f-1$  Integrationskonstanten) anzusehen. Die Gl. (16) können also, so gut wie die Gl. (14) oder (14a), als Integrale der Bewegungsgleichungen angesprochen werden. Wir kommen also zu dem merkwürdigen Theorem von Jacobi: Die Integrale der Bewegungsgleichungen werden, wenn eine vollständige Lösung  $S$  der partiellen Differentialgleichung bekannt ist, durch bloße Differentiation gewonnen.

Hierzu ist aber noch eine Einschränkung zu machen, welche die Konstante  $\alpha_1$  betrifft. Diese kommt in  $S$  additiv vor, vgl. Gl. (11); infolgedessen wird in der ersten der Gl. (16) die rechte Seite gleich 1, es muß also auch  $\beta_1 = 1$  sein, so daß wir in (16) außer der Identität  $1 = 1$  nur  $f-1$  Gleichungen zur Verfügung haben. Diese Gleichungen enthalten die Zeit nicht, da  $S$  als reine Funktion der  $q_k, q_k^0$  und  $W$  bzw. nach Gl. (11) als reine Funktion der  $q_k, \alpha_k$  und  $W$  definiert war.

Unsere  $f-1$  Gleichungen genügen also, um die Gestalt der Bahn zu beschreiben; bezüglich des zeitlichen Ablaufs der Bewegung werden sie durch Gl. (16a) ergänzt. —

Die Ableitung der Bahngleichung (16) und der Zeitgleichung (16a) läßt sich einfacher gestalten, wenn wir auf die Theorie der Berührungstransformationen (Zusatz 4) zurückgreifen. Haben wir das Integral (11) der Hamilton-Jacobischen Gleichung mit den Integrationskonstanten  $W, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_f$  gewonnen (die unwesentliche Konstante  $\alpha_1$  lassen wir weiterhin fort), so bilden wir daraus die Variation

$$\delta S = \sum_1^f \frac{\partial S}{\partial q_k} \delta q_k + \frac{\partial S}{\partial W} \delta W + \sum_2^f \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} \delta \alpha_k.$$

Wir setzen dafür, indem wir Gl. (8) benutzen,

$$(12') \quad \delta S = \sum p_k \delta q_k + \beta_1 \delta W + \sum_2^f \beta_k \delta \alpha_k.$$

Die hier eingeführten Größen  $\beta$  sind, wie der Vergleich mit der vorausgehenden Gleichung zeigt, zu definieren durch

$$(13') \quad \beta_1 = \frac{\partial S}{\partial W}, \quad \beta_k = \frac{\partial S}{\partial \alpha_k}, \quad k = 2 \dots f.$$

Eine kleine Umformung nach dem Schema

$$\beta_k \delta \alpha_k = \delta (\alpha_k \beta_k) - \alpha_k \delta \beta_k$$

macht aus (12')

$$(14') \quad \delta \left( S - W \beta_1 - \sum_k \alpha_k \beta_k \right) = \sum p_k \delta q_k - W \delta \beta_1 - \sum_2 \alpha_k \delta \beta_k$$

Diese Beziehung fordert uns auf, von einer Berührungstransformation zwischen den ursprünglichen Variablen  $p_k, q_k$  und den neuen „Variablen“  $\beta_k, \alpha_k$  ( $\alpha_1 = W$ ) zu sprechen. In der Tat hat Gl. (14') die Form von Gl. (9 b) aus Zusatz 4, wobei die Funktion  $F$  (Funktion der ursprünglichen oder der neuen Variablen oder beider gleichzeitig) hier vertreten ist durch  $F = S - W \beta_1 - \sum \alpha_k \beta_k$ . Die Transformationsgl. (2 a) aus Zusatz 4 zwischen den alten und den neuen Variablen sind hier dargestellt teils durch die Gl. (13'), teils durch die Gl. (8), aus denen gemeinsam man die neuen Variablen  $W, \alpha_k, \beta_k$  durch die alten  $p_k, q_k$  ausgedrückt denken kann. Die Gl. (4 a) endlich für die Hamiltonsche Funktion aus Zusatz 4  $H(p, q) = \bar{H}(P, Q)$  nimmt in unserem Falle die besondere Form an

$$H(p, q) = \bar{H}(W, \alpha_2 \dots \alpha_f, \beta_1 \dots \beta_f) = W,$$

also

$$(15') \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial W} = 1, \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_k} = 0, \quad k = 2 \dots f, \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta_k} = 0, \quad k = 1 \dots f.$$

Nun gelten die Hamiltonschen Gleichungen in den neuen Koordinaten  $W, \alpha, \beta$  ebenso wie in den alten Koordinaten  $p, q$ . Wir haben also mit Rücksicht auf (15')

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= -\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta_1} = 0, & \frac{d\beta_1}{dt} &= \frac{\partial \bar{H}}{\partial W} = 1, \\ \frac{d\alpha_k}{dt} &= -\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta_k} = 0, & \frac{d\beta_k}{dt} &= \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_k} = 0, \quad k = 2 \dots f. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen sagen für  $W$  und  $\alpha_k$  nichts Neues aus; sie bestätigen nur die Konstanz derselben beim Ablauf der Bewegung. Hinsichtlich der  $\beta_k$  aber sagen sie aus, daß auch die Größen  $\beta_2 \dots \beta_f$  bei der Bewegung konstant sind und daß  $\beta_1 = t$  wird (bis auf eine additive Konstante, die wir in die Zeitrechnung einbeziehen können). Halten wir nun dieses Ergebnis mit der Definitionsgleichung (13') der  $\beta$  zusammen, so erweisen sich die letzteren als identisch mit unserer früheren Gl. (16) und (16 a). Diese Gleichungen haben eine neue, besonders durchsichtige Ableitung gefunden. Insbesondere zeigt diese Ableitung den Grund auf für die besondere Stellung, die die Zeitgleichung (16 a) gegenüber den Bahngleichungen (16) einnimmt: sie folgt aus der besonderen Form

der Hamiltonschen Funktion in ihrer Abhängigkeit von den neuen Koordinaten ( $\bar{H} = W$ ). —

Von den drei Folgerungen, die wir aus Gl. (7) gezogen haben, ist die zweite für die Quantentheorie am wesentlichsten. Sie gestattet uns nämlich, unsere Phasenintegrale

$$\int p_k dq_k$$

durch die Wirkungsfunktion  $S$  auszudrücken.

Wegen (8) gilt ja:

$$(17) \quad \int p_k dq_k = \int \frac{\partial S}{\partial q_k} dq_k = J_k.$$

Nach der Vorschrift von S. 221 über die Integrationsgrenzen des Phasenintegrals bedeutet  $J_k$  den Zuwachs, den  $S$  erfährt, wenn die Variable  $q_k$  den Bereich durchläuft, der zur vollen Darstellung aller Bewegungsphasen des Systems gehört. Indem wir an periodische Bewegungen (oder „bedingt periodische“ siehe unten) denken, stellen wir uns vor, daß  $q_k$  bei der Integration auf seinen Ausgangswert zurückkommt und nennen  $J_k$  den  $k$ ten Periodizitätsmodul der Wirkungsfunktion. Unsere Quantenbedingungen

$$\int p_k dq_k = n_k h$$

verlangen dann, daß die Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion ganze Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums sein müssen. Diese überraschend einfache und inhaltsreiche Aussage zeigt den inneren Zusammenhang zwischen der Quantentheorie und der Hamiltonschen Methode der Wirkungsfunktion, von dem im Eingange dieser Nummer die Rede war.

Um zu sehen, wie sich die Periodizitätsmoduln von  $S$  bestimmen, müssen wir der Integration der Differentialgleichung (10) näher treten. Der einzige hierzu förderliche Weg ist derjenige der Separation der Variablen. Wir wollen ihn an einem einfachsten Beispiele erläutern.

Es handle sich um den anisotrop gebundenen Oscillator im Raume. Nach den Richtungen dreier zueinander senkrechter Achsen  $x_1, x_2, x_3$  wirken auf den Massenpunkt  $m$  die rücktreibenden Kräfte  $-k_1 x_1$ ,  $-k_2 x_2$ ,  $-k_3 x_3$ . Sind  $p_1, p_2, p_3$  die Komponenten des Impulses ( $p_k = m \dot{x}_k$ ), so gilt

$$E_{kin} = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}, \quad E_{pot} = \frac{1}{2} (k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + k_3 x_3^2)$$

und die partielle Differentialgleichung lautet:

$$(18) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial x_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial x_3}\right)^2 + m(k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + k_3 x_3^2) = 2mW.$$

Diese Gleichung läßt sich in den Variablen  $x_1, x_2, x_3$  „separieren“, das heißt in die folgenden drei Gleichungen zerlegen, die nur von je einer der drei Variablen abhängen:

$$(18a) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial x_1}\right)^2 + mk_1 x_1^2 = \alpha_1, & \left(\frac{\partial S}{\partial x_2}\right)^2 + mk_2 x_2^2 = \alpha_2, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial x_3}\right)^2 + mk_3 x_3^2 = \alpha_3. \end{cases}$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  sind Integrationskonstanten, zwischen denen die Beziehung besteht

$$(19) \quad \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 2mW.$$

Wir haben also nur zwei willkürliche Konstanten, die dritte ist durch  $W$  und die beiden übrigen bestimmt.

Die Gl. (18a) liefern

$$(20) \quad \frac{\partial S}{\partial x_i} = \sqrt{\alpha_i - mk_i x_i^2} = \sqrt{mk_i} \sqrt{a_i^2 - x_i^2}.$$

Dabei ist gesetzt worden

$$(21) \quad \alpha_i = mk_i a_i^2.$$

Gl. (20) zeigt, zusammen mit der mechanischen Bedeutung von

$$(20a) \quad \frac{\partial S}{\partial x_i} = p_i = m\dot{x}_i,$$

daß die Variable  $x_i$  auf den Bereich zwischen  $\pm a_i$  eingeschränkt ist und ihren Fortschreitungsinn nur in den Endpunkten  $\pm a_i$  dieses Bereiches umkehren kann. Würde nämlich  $x_i$  den Bereich  $\pm a_i$  überschreiten, so würde  $p_i$  imaginär werden, was unmöglich ist. Würde  $x_i$  vor den Grenzen des Bereiches haltmachend in einem inneren Punkte umkehren, so würde hier  $\dot{x}_i = 0$  werden; dies würde aber nach (20a) das Verschwinden von  $\frac{\partial S}{\partial x_i}$  zur Folge haben, was nach (20) ausgeschlossen

ist, da  $\frac{\partial S}{\partial x_i}$  nur in den Grenzpunkten  $\pm a_i$  verschwinden kann. Indem man noch den in Gl. (16a) bestimmten zeitlichen Ablauf der Bewegung berücksichtigt, erkennt man, daß die Annäherung an die Grenzpunkte nicht asymptotisch, sondern in endlichen Zeitabschnitten erfolgt. Die Variable  $x_i$  durchläuft also den vollen Bereich  $\pm a_i$  abwechselnd im wachsenden und abnehmenden Sinne, unter Umkehr des Fortschreitungsinnens und Vorzeichenumkehr von  $p_i$  in den Endpunkten des Bereiches. Der volle Variabilitätsbereich erstreckt sich also für  $x_i$  von  $-a_i$  über  $+a_i$  bis zurück zu  $-a_i$ . Die Integration über diesen Bereich deuten wir durch einen dem

Integralzeichen beigefügten  $\circ$  an. Unsere Quantenbedingungen schreiben sich dann

$$J_i = \oint \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i = \sqrt{mk_i} \oint \sqrt{a_i^2 - x_i^2} dx_i = n_i h.$$

Zur Ausführung des Integrals führen wir am bequemsten die „Winkelvariable“  $w$  ein, indem wir setzen

$$x_i = a_i \sin w, \quad dx_i = a_i \cos w dw, \quad \sqrt{a_i^2 - x_i^2} = a_i \cos w.$$

Der Integrationsweg in  $w$  reicht dann von  $w = 0$  bis  $w = 2\pi$  und es wird

$$(22) \quad J_i = \sqrt{mk_i} a_i^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 w dw = \pi \sqrt{mk_i} a_i^2.$$

Die Periodizitätsmoduln von  $S$  sind somit ausgedrückt durch die Konstanten  $a_i$ . Da sie andererseits gleich  $n_i h$  sein sollen, sind die Konstanten  $a_i$  ganzzahlig festgelegt.

$$(23) \quad a_i^2 = \frac{n_i h}{\pi \sqrt{mk_i}}.$$

Aus (21) und (19) folgt alsdann

$$(24) \quad \alpha_i = \sqrt{mk_i} \frac{n_i h}{\pi}, \quad \sum \sqrt{mk_i} \frac{n_i h}{\pi} = 2mW.$$

Wir führen noch die Schwingungszahlen  $\nu_i$  ein, die den freien Oscillationen unseres Massenpunktes in den drei Koordinatenrichtungen entsprechen. Diese sind gegeben durch

$$2\pi\nu_i = \sqrt{\frac{k_i}{m}}, \quad \sqrt{mk_i} = 2\pi m\nu_i.$$

Trägt man dies in die zweite Gleichung (24) ein, so ergibt sich

$$(25) \quad 2mW = \sum 2m\nu_i n_i h, \quad W = \sum n_i \nu_i h.$$

Die Energie unseres Oscillators erscheint so, wie vorherzusehen war, als ganzzahlige Summe aus den Energiequanten  $h\nu_i$ , welche den drei Partialschwingungen entsprechen; unser räumlicher Oscillator wird ebenso wie der lineare in Kap. IV, § 1 nach Energieelementen gequantelt.

An dieses einfache Beispiel schließen sich eine Reihe von verallgemeinernden Bemerkungen an.

1. Läßt sich die Hamiltonsche Differentialgleichung eines Systems von  $f$  Freiheitsgraden in den Koordinaten  $q_1 \dots q_f$  vollständig separieren, das heißt in Teile zerlegen, die von je nur einer der Koordinaten  $q_i$  abhängen, so treten dabei wie in (18a)  $f$  Konstanten  $\alpha_i$  auf, von denen aber nur  $f-1$  willkürlich sind. Man gewinnt solchergestalt durch die Methode der Separation die vollständige Lösung der Hamiltonschen

Differentialgleichung mit der früher geforderten Anzahl von Integrationskonstanten. Zusammen mit der Energiekonstante  $W$  hat man  $f$  Parameter (wir wollen sie kurz die „Konstanten  $\alpha$ “ nennen), die im Sinne der klassischen Mechanik innerhalb einer kontinuierlichen Mannigfaltigkeit frei wählbar, nach der Quantentheorie aber nur diskreter Werte fähig sind.

2. Ebenso wie die Hamiltonsche Gleichung sind die durch Separation aus ihr gewonnenen Teilgleichungen für die Koordinaten  $q$  von der ersten Ordnung [und vom zweiten Grade. Rechnet man also  $\frac{\partial S}{\partial q_i}$  aus, so ergibt sich ein Ausdruck, der wie (20) mit einer Quadratwurzel behaftet ist, zum Beispiel wenn die  $q_i$  orthogonale Koordinaten sind:

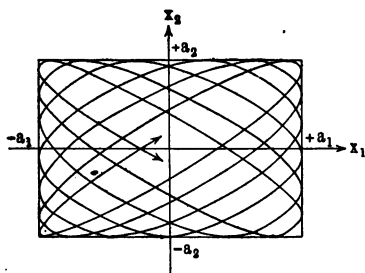
$$(26) \quad \frac{\partial S}{\partial q_i} = \sqrt{f_i(q_i)}.$$

Hat nun die Funktion  $f_i$  zwei einfache reelle Wurzeln  $a_i$  und  $b_i$  in einem Wertebereich, der der Koordinate  $q_i$  nach ihrer mechanischen Bedeutung zugänglich ist, so sieht man durch dieselben Überlegungen wie in unserem speziellen Beispiel ein, daß  $q_i$ , wenn es einmal zwischen  $a_i$  und  $b_i$  gelegen war, dauernd zwischen diesen Grenzen („Librationsgrenzen“) hin und her pendelt.  $S$  wächst bei jeder Libration und für jede Koordinate  $q_i$  um einen festen Periodizitätsmodul. Ebenso wie in unserem Beispiel werden die Perioden für die verschiedenen Koordinaten sich im allgemeinen nicht decken und wird daher die Bahn nicht in sich zurückkehren. Man bezeichnet dieses Verhalten als bedingt periodisch. Nähere Ausführungen hierzu, insbesondere auch

über die Bedingungen, unter denen statt der „Librationsbewegung“ eine asymptotische „Limitationsbewegung“ auftritt, wolle man bei Charlier<sup>1)</sup>, *Mechanik des Himmels*, nachlesen.

3. Die Gestalt der Bahnkurve hat bei allen bedingt periodischen Systemen den Charakter der Lissajouskurven. Wir zeichnen in Fig. 102 die zweidimensionale Lissajouskurve, welche von den Koordinaten  $x_1, x_2$  unseres Beispiels beschrieben wird. Die Kurve berührt abwechselnd ihre Einhüllenden  $x_1 = \pm a_1$  und  $x_2 = \pm a_2$ . Genau dasselbe geschieht im allgemeinen Falle, wo wir die entsprechenden Grenzen für die Koordinate  $q_i$  mit  $a_i, b_i$  bezeichneten. Das etwas andere

Fig. 102.



1) Leipzig 1902, 1. Band, S. 85 u. ff.



Aussehen, zum Beispiel der Fig. 95 zum Starkeffekt, hat nur darin seinen Grund, daß die Koordinaten  $q_i$  hier nicht als kartesische, sondern ihrer physikalischen Bedeutung nach als krummlinige Koordinaten gezeichnet sind. Die betreffende Lissajouskurve schmiegt sich dort nicht in ein geradliniges, sondern in ein Kurvenrechteck ein.

4. Ein wesentlicherer Unterschied tritt dagegen auf, wenn sich unter den Koordinaten  $q_i$  des Systems ein zyklisches Azimut befindet, das heißt eine Winkelkoordinate  $\varphi$ , welche nicht im Energieausdruck vorkommt. In diesem Falle gilt statt Gl. (26)

$$(27) \quad \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{const} = p.$$

Wir haben in  $\varphi$  keine Librationsgrenzen, sondern einen fortgesetzten Umgang der Bahn um den Ursprung des Koordinatensystems, entsprechend dem Flächensatze. Ein Bild dieses Verhaltens gibt die Darstellung der relativistischen Keplerellipse in Fig. 79. Diese ist von zwei einhüllenden Kreisen statt von einem Kurvenviereck eingeschlossen. Der volle Variabilitätsbereich für eine zyklische Koordinate erstreckt sich von  $\varphi = 0$  bis  $\varphi = 2\pi$ . Infolgedessen wird der zugehörige Periodizitätsmodul von  $S$

$$J_\varphi = \int_0^{2\pi} p d\varphi = 2\pi p$$

und die Quantenbedingung wird wie beim einfachen Rotator

$$(28) \quad 2\pi p = nh.$$

Es ist nicht nötig, im folgenden diesen häufig vorkommenden Ausnahmefall besonders hervorzuheben; er soll vielmehr bei der Begriffsbestimmung des bedingt periodischen Systems mit zugelassen werden.

5. Die allgemeinen Quantenbedingungen für ein bedingt periodisches System lauten im Anschluß an (26) bei orthogonalen Koordinaten  $q_i$ :

$$(29) \quad J_i = \oint \sqrt{f_i(q_i, W, \alpha_2 \dots \alpha_f)} dq_i = n_i h.$$

Sie liefern  $f$  Gleichungen zur Bestimmung der  $f$  Konstanten  $W, \alpha_2, \dots, \alpha_f$ . Diese Konstanten, insbesondere auch die Energie  $W$ , sind somit durch die Quantenzahlen  $n_i$  festgelegt. Aus der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit ihrer Werte ist eine diskrete Mannigfaltigkeit ausgesondert. Durch die Quantelung der Energie wird insbesondere der Schärfe der Spektrallinien Rechnung getragen. Kontinuierlich veränderlich bleiben nur die Bahnkonstanten  $\beta$  [vgl. Gl. (16)].

6. Für die Auswertung von Integralen der Form (29) bietet sich als naturgemäße Methode diejenige der komplexen Integration dar. Wie wir bereits durch das Zeichen  $\circ$  andeuteten, ist der Integrationsweg ein geschlossener. Er umläuft die beiden Verzweigungspunkte  $a_i, b_i$  der Quadratwurzel, die wir uns durch einen Verzweigungsschnitt verbunden denken, und zwar ist, da die Quadratwurzel ihr Vorzeichen beim Umgang um den einen oder anderen Verzweigungspunkt wechselt und da der Integrand des Phasenintegrals notwendig positiv ist (vgl. S. 220), der Weg beim Hingang auf dem positiven, beim Rückgang auf dem negativen Ufer des Verzweigungsschnittes zu führen. Man formt ihn um (vgl. die vorhergehende Nummer, Fig. 101) in einen beliebigen Umgang um die Verzweigungsschnitte und kann ihn gegebenenfalls durch Zusammenziehen auf die singulären Punkte des Integranden weiter vereinfachen. Das mächtigste Hilfsmittel der Funktionentheorie, die Methode der komplexen Integration, stellt sich so neben den Methoden der höheren Mechanik in den Dienst der Quantentheorie.

7. Für unseren Hauptzweck, die quantenmäßige Festlegung der Energie  $W$ , brauchen wir die Bahnkurve nicht zu bestimmen. Es ist nicht einmal nötig, den allgemeinen Ausdruck der Wirkungsfunktion zu kennen. Dieser ist nach Gl. (8)

$$dS = \sum p_k dq_k, \quad S = \sum \int p_k dq_k + \text{const.}$$

Die Wirkungsfunktion ist also die Summe unserer Phasenintegrale bei unbestimmter oberer Grenze. Mit Benutzung orthogonaler Koordinaten wird in der Bezeichnung der Gl. (26)

$$(30) \quad S = \sum \int^{q_i} \sqrt{f_i(q_i)} dq_i + \text{const.}$$

Die Auswertung der hier vorkommenden Integrale ist weniger einfach, wie diejenige der Integrale (29), da es sich hier um unbestimmte Integrale handelt, für die die Methode der komplexen Integration keinen Vorteil bietet. [Im Falle einer zyklischen Koordinate  $\varphi$  wird eines der Integrale nach (27) einfach gleich  $p\varphi$ .]

Die  $f - 1$  Gleichungen der Bahn schreiben sich nach (16) und (30)

$$(31) \quad \beta_k = \sum \int^{q_i} \frac{f_{ik}(q_i)}{\sqrt{f_i(q_i)}} dq_i, \quad f_{ik} = \frac{1}{2} \frac{\partial f_i^2}{\partial \alpha_k}, \quad k = 2, 3 \dots f,$$

die Zeitgleichung wird nach (16a) und (30)

$$(31a) \quad t = \sum \int^{q_i} \frac{f_{i1}(q_i)}{\sqrt{f_i(q_i)}} dq_i, \quad f_{i1} = \frac{1}{2} \frac{\partial f_i}{\partial W}$$

Dies liefert in unserem obigen Beispiel bei Berücksichtigung von Gl. (19):

$$\beta_2 = -\frac{1}{2\sqrt{mk_1}} \int^{x_1} \frac{dx_1}{\sqrt{a_1^2 - x_1^2}} + \frac{1}{2\sqrt{mk_2}} \int^{x_2} \frac{dx_2}{\sqrt{a_2^2 - x_2^2}},$$

$$\beta_3 = -\frac{1}{2\sqrt{mk_1}} \int^{x_1} \frac{dx_1}{\sqrt{a_1^2 - x_1^2}} + \frac{1}{2\sqrt{mk_3}} \int^{x_3} \frac{dx_3}{\sqrt{a_3^2 - x_3^2}},$$

$$t = \frac{2m}{2\sqrt{mk_1}} \int^{x_1} \frac{dx_1}{\sqrt{a_1^2 - x_1^2}} = \sqrt{\frac{m}{k_1}} \arcsin \frac{x_1}{a_1}.$$

Aus der letzten Gleichung beziehungsweise durch Einsetzen in die vorhergehenden folgt:

$$(32) \quad \begin{cases} \frac{x_1}{a_1} = \sin 2\pi\nu_1 t, & \frac{x_2}{a_2} = \sin 2\pi\nu_2 (t + 2m\beta_2), \\ \frac{x_3}{a_3} = \sin 2\pi\nu_3 (t + 2m\beta_3). \end{cases}$$

Wir haben also, wie es sein muß und wie bereits in Fig. 102 dargestellt wurde, in jeder Koordinate eine harmonische Schwingung von verschiedener Schwingungszahl und Phase.

8. An die Gestalt der Bahn schließt sich eine wichtige Bemerkung von Epstein<sup>1)</sup> an über die Auswahl der bei den Quantenbedingungen zugrunde zu legenden Koordinaten. Die Schwierigkeit, die in der Koordinatenwahl und in ihrem Einfluß auf die Quantenbedingungen steckt, wurde bereits im Text S. 221 betont. Vom Standpunkte der bedingt periodischen Systeme sind wir geneigt zu sagen: diejenigen Koordinaten sind die richtigen, in denen sich die Hamiltonsche Gleichung separieren läßt. In der Tat führt diese Regel in allen Fällen, in denen sie angewendet wurde, auf Ergebnisse, die durch die Erfahrung bestätigt werden. Die Regel scheint aber rein formal zu sein. In Wirklichkeit hat sie nach Epstein ihren guten geometrischen Sinn.

Bei den bedingt periodischen Bewegungen sind die Einhüllenden der Bahn die im  $f$ -dimensionalen Raum verlaufenden Koordinatenflächen  $q_i = a_i$  beziehungsweise  $q_i = b_i$  entsprechend den Geraden  $x_1 = \pm a_1$  und  $x_2 = \pm a_2$  in Fig. 102. Ändert man nun die Integrationskonstanten  $\alpha_i$  ab, so verengert oder erweitert sich das einhüllende Flächengebilde und definiert auf diese Weise das ganze System der Koordinatenflächen  $q_i = \text{const}$ . Bei den bedingt periodischen Systemen sind also die richtigen, in den Quantenbedingungen zu benutzenden Koordinaten nicht nur formal durch die Möglichkeit der Separation, sondern auch mechanisch-

<sup>1)</sup> P. Epstein, Ann. d. Phys. 51, § 2, S. 188.

geometrisch als Einhüllende der Bahn ausgezeichnet. Die bedingt periodischen Systeme bringen ihr richtiges Koordinatensystem von selbst mit. Umgekehrt wird, wenn die Bahn ein System von einhüllenden Flächen besitzt und wenn die Parameter dieser Flächen zu Koordinaten gewählt werden, die Hamiltonsche Gleichung aller Voraussicht nach in ihnen sich separieren lassen. Daß unter Umständen die Separation der Differentialgleichung nicht durch einen bloßen Wechsel der Koordinaten  $q_i$ , sondern durch einen gleichzeitigen Wechsel der  $p_i$  und  $q_i$  (Berührungstransformation) bewirkt werden muß, möge hier nur angedeutet werden.

9. Wie aber, wenn die Hamiltonsche Differentialgleichung sich in zwei verschiedenen Systemen von Koordinaten separieren läßt? Welches dieser Systeme ist dann das richtige? Die Antwort lautet in gewissem Sinne „keines von beiden“, in einem anderen Sinne „beide“.

Um die hier vorliegenden Verhältnisse zu übersehen, empfiehlt es sich, nochmals auf das Beispiel des harmonischen Oscillators zurückzugreifen und anzunehmen, daß zwei seiner Bindungen gleich stark werden. Es sei zum Beispiel  $k_1 = k_2 = k$ , also auch  $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ . GL (18) schreibt sich dann, wenn wir statt der rechtwinkligen Koordinaten  $x_1, x_2$  Polarkoordinaten  $r, \varphi$  einführen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial x_3}\right)^2 + m(kr^2 + k_3 x_3^2) = 2mW.$$

Sie läßt sich auch in diesen Koordinaten separieren nach dem Schema

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{p^2}{r^2} + mkr^2 = \alpha, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x_3}\right)^2 + mk_3 x_3^2 = \alpha_3,$$

wobei zwischen  $\alpha$  und  $\alpha_3$  die Beziehung bestehen muß

$$(33) \quad \alpha + \alpha_3 = 2mW.$$

Mit den Ausführungen der vorhergehenden Nummer steht diese Zweideutigkeit des Koordinatensystems im besten Einklang. Bei Gleichheit der Schwingungszahlen für die Richtungen 1 und 2 wird die Projektion der Bahnkurve in die Ebene  $x_1, x_2$  keine allgemeine Lissajouskurve, sondern eine geschlossene Ellipse, die den Koordinatenanfangspunkt zum Mittelpunkt hat. Sie definiert keine Umhüllende und kein ausgezeichnetes Koordinatensystem. Wir können daher nach dem in der vorigen Nummer eingenommenen Standpunkte keines der beiden Koordinatensysteme  $x_1, x_2$  oder  $r, \varphi$  als naturgemäßes und richtiges System anerkennen. Im Verhältnis zur dritten Koordinate  $x_3$  dagegen bleibt der Lissajouscharakter der Bahn erhalten, sofern  $\nu_3$  von  $\nu$  verschieden ist (und sofern  $\nu_3$  auch kein rationales Vielfaches von  $\nu$  ist, vergleiche den Schluß dieser Nummer). Zum Beispiel

bietet die Projektion der Bahn auf die Ebene  $x_1 x_2$  wieder das Bild der Fig. 102 dar. Räumlich gesprochen erfüllt die Bahnkurve in diesem Falle den Mantel eines elliptischen Zylinders überall dicht. (Im allgemeinen Falle dagegen erfüllt sie das ganze Innere eines räumlichen Parallelepipeds. Wird schließlich  $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3$ , soartet die Bahn zu einer einzigen fortgesetzt durchlaufenen räumlichen Ellipse aus.) Die Quantenbedingungen würden in den Koordinaten  $r, \varphi, x_3$  lauten

$$2\pi p = nh, \quad J_r = \oint \sqrt{\alpha - mkr^2 - \frac{p^2}{r^2}} dr = n'h.$$

$$(34) \quad J_{x_3} = \frac{\pi \alpha_3}{\sqrt{mk_3}} = n_3 h.$$

Die erste derselben ist identisch mit Gl. (28), die letzte mit Gl. (22) und (21). Die mittelste läßt sich durch eine einfache Substitution auf die Form von Gl. (8) in Zusatz 7 zurückführen und gibt ausgerechnet:

$$(35) \quad \frac{\pi \alpha}{\sqrt{mk}} = (n' + n)h.$$

Für die Energie folgt jetzt aus (33), (34) und (35)

$$2mW = \frac{\sqrt{mk}}{\pi} (n' + n)h + \frac{\sqrt{mk_3}}{\pi} n_3 h$$

oder auch nach der Bedeutung der Schwingungszahlen  $\nu$  und  $\nu_3$  ( $2\pi\nu = \sqrt{k/m}$ ,  $2\pi\nu_3 = \sqrt{k_3/m}$ ):

$$W = (n' + n)h\nu + n_3 h\nu_3.$$

Für die Energie ist also das Ergebnis dasselbe, wie es nach Gl. (25) bei Zugrundelegung der rechtwinkligen Koordinaten  $x_1 x_2 x_3$  lauten würde:

$$W = (n_1 + n_2)h\nu + n_3 h\nu_3.$$

Die Energie ergibt sich beidemal, wie es sein muß, als ganzzahliges Vielfaches der Energieelemente  $h\nu_i$ . Da es uns für die spektralen Anwendungen wesentlich auf die Energie ankommt und diese von der Zweideutigkeit nicht berührt wird, können wir also andererseits sagen: Beide Koordinatensysteme  $x_1 x_2$  und  $r\varphi$  sind für die Quantelung der Energie in gleicher Weise zuverlässig.

Daß andererseits die Quantelung der Bahnen bei Benutzung von rechtwinkligen und Polarkoordinaten verschieden ausfällt, sieht man, wenn man zum Beispiel das Impulsmoment  $p$  in beiden Fällen vergleicht. Dieses ist bei Quantelung in Polarkoordinaten ein ganzes

Vielfaches von  $h/2\pi$ ; dagegen bei Quantelung in rechtwinkligen Koordinaten [nach (32), wenn man den Phasenunterschied zwischen  $x_1$  und  $x_2$  gleich  $\pi/2$  wählt und  $a_1, a_2$  aus (23) entnimmt]:

$$p = m(x_1 \dot{x}_2 - x_2 \dot{x}_1) = m 2\pi \nu a_1 a_2 = \sqrt{n_1 n_2} \frac{h}{\pi},$$

also kein ganzes Vielfaches von  $h/2\pi$ .

Die Eindeutigkeit der Koordinatenbestimmung muß auch bereits in dem Falle in Zweifel gezogen werden, wo zwar nicht  $\nu_1 = \nu_2$ , aber  $s_1 \nu_1 = s_2 \nu_2$  ist, unter  $s_1$  und  $s_2$  ganze Zahlen verstanden. Dann schließt sich die Lissajouskurve nach  $s_1$  Schwingungen in der Richtung 1 und  $s_2$  Schwingungen in der Richtung 2; eigentliche Einhüllende kommen also auch in diesem Falle nicht zustande, da durch die endliche Anzahl der Bahnumkehrpunkte die Geraden  $x_1 = \text{const.}, x_2 = \text{const.}$  noch nicht wie in Fig. 102 geometrisch definiert sind.

10. Den in der vorangehenden Nummer betrachteten Ausnahmefall bezeichnen wir mit Schwarzschild<sup>1)</sup> als Entartung. Entartung liegt also vor, wenn die Hamiltonsche Differentialgleichung sich auf mehrere Arten separieren läßt und daher die Quantenbedingungen nicht eindeutig bestimmt sind. Das geometrische Kriterium hierfür ist, daß die Bahn im Raum der  $q_1, \dots, q_f$  ein Gebiet von weniger als  $f$ -facher Mächtigkeit erfüllt und daher nicht wie im allgemeinen Falle  $f$  einhüllende Flächenpaare definiert.

Zu bestimmten Quantenbedingungen und bestimmten gequantelten Bahnen kommt man bei einem entarteten System nur dann, wenn man dasselbe als Grenzfall eines nichtentarteten Systems auffaßt. Welcher Grenzübergang dabei zu vollziehen ist, wird nach physikalischen Gesichtspunkten zu entscheiden sein. Die relativistische Keplerellipse in der Ebene ist zum Beispiel ein nichtentartetes Problem, welches in Polarkoordinaten zu quanteln ist. Die nichtrelativistische Keplerellipse dagegen ist ein entartetes Problem. Da man nun physikalisch die klassische Mechanik lediglich als vereinfachten Grenzfall der relativistischen Mechanik aufzufassen hat, so ergibt sich auch für die nichtrelativistische Keplerellipse die Notwendigkeit, sie in Polarkoordinaten zu quanteln. Übrigens zeigt sich hier, wie in dem Beispiel der vorigen Nummer, wie auch in allen bekannten Fällen, daß die Energie von der Koordinatenwahl unabhängig wird, was besonders erfreulich ist, da es letzten Endes nur auf diese ankommt.

Schwarzschild definiert den Begriff der Entartung von den in der Astronomie gebräuchlichen Winkelkoordinaten aus. In unserem Beispiel traten Winkelkoordinaten als Hilfsvariable bei der Ausführung der Integration (22) sowie als Argumente der Sinusfunktionen in den

<sup>1)</sup> Berliner Akademie, Sitzungsber. 1916, S. 548.

Bahngleichungen (32) auf. Eine Entartung liegt nun nach Schwarzschilds Definition dann vor, wenn in der Darstellung

$$(36) \quad w_i = \nu_i t + \delta_i,$$

die nicht nur in unserem Beispiel, sondern allgemein die Abhängigkeit der Winkelkoordinaten von der Zeit gibt, einzelne der Schwingungszahlen  $\nu_i$  unter sich gleich werden oder wenn zwischen ihnen (vgl. den Schluß der vorigen Nummer) eine oder mehrere ganzzahlige Beziehungen der Form

$$(36a) \quad s_1 \nu_1 + s_2 \nu_2 + \dots = 0$$

bestehen. In diesem Falle läßt sich die Zahl der zur Darstellung der Bahn erforderlichen Winkelkoordinaten um eine oder mehrere Einheiten reduzieren.

11. Um zu einer allgemeinen Definition der Winkelkoordinaten zu gelangen, fragen wir uns, ob wir nicht die Bewegung eines bedingt periodischen Systems durch lauter „zyklische Koordinaten“ beschreiben können. Eine zyklische Koordinate ist (vgl. Nr. 4 dieses Zusatzes) eine solche, die im Energieausdruck nicht vorkommt und deren zugehörige Impulskoordinate daher bei der Bewegung konstant ist. „Zyklische Koordinaten“ sind hiernach auch „kräftefreie Koordinaten“, wodurch ihre besondere Eignung zur Beschreibung des Bewegungsablaufes gekennzeichnet wird. Das einfachste Beispiel für eine solche Koordinate liefert der Umlaufwinkel  $\varphi$  um eine Achse, für welche das Kraftmoment Null ist. Wegen dieser Analogie werden wir weiterhin statt zyklische oder kräftefreie Koordinate „Winkelkoordinate“ sagen, obgleich es eigentlich nicht der (in der Zeit ungleichmäßig fortschreitende) Winkel, sondern die (nach dem Flächensatz gleichmäßig zunehmende) vom Radiusvektor überstrichene Fläche ist, die wir als Analogon zur allgemeinen Definition der Winkelkoordinaten ins Auge zu fassen haben. In der Tat ist es neben dem zyklischen oder kräftefreien Charakter das lineare Fortschreiten in der Zeit [s. Gl. (36) der vorigen Nummer], welches die Definition der Winkelkoordinaten festlegt.

Wir zeigen nun, daß wir im Sinne dieser Forderung zu den gesuchten Winkelkoordinaten gelangen, wenn wir unsere Phasenintegrale  $J_k$  als Impulskoordinaten einführen und die zu ihnen konjugierten Lagenkoordinaten aufsuchen. Zum Beweise haben wir uns auf das Schema der Berührungstransformationen zu stützen.

Die  $J_k$  sind bei einem bedingt periodischen System reine Funktionen der Konstanten  $\alpha_k$  und  $W$  (unabhängig von den Konstanten  $\beta_k$  und der Zeit  $\beta_1 = t$ ); man kann also die  $\alpha$  durch die  $J$  ausdrücken und in Gl. (11) einsetzen. Diese Gleichung lautet dann

$$(37) \quad S = S(q_1 \dots q_f, J_1 \dots J_f)$$

und liefert

$$\delta S = \sum \frac{\partial S}{\partial q_k} \delta q_k + \sum \frac{\partial S}{\partial J_k} \delta J_k.$$

Substituiert man hier für  $\frac{\partial S}{\partial q_k}$  nach Gl. (8)  $p_k$ , führt für  $\frac{\partial S}{\partial J_k}$  die zunächst nur als Abkürzung anzusehende Bezeichnung

$$(38) \quad w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}$$

ein und nimmt dieselbe Umformung wie in Gl. (14') vor, so folgt

$$\delta \left( S - \sum w_k J_k \right) = \sum p_k \delta q_k - \sum J_k \delta w_k.$$

Wir sehen also, daß das Kriterium einer Berührungstransformation [Gl. (9b) aus Zusatz 4] für den Übergang  $p, q \rightarrow J, w$  erfüllt ist, sofern wir  $w$  durch (38) definieren. Infolgedessen gelten für die neuen Variablen  $w, J$  die Hamiltonschen Gleichungen. Nun ist die Hamiltonsche Funktion  $H = W$  (ebenso wie die übrigen Integrationskonstanten  $\alpha_k$ ) eine reine Funktion der  $J$ ; also von den  $w$  unabhängig und beim Ablauf der Bewegung konstant. Mithin haben wir

$$(39) \quad \frac{dJ_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial w_k} = 0, \quad \frac{dw_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J_k} = \text{const.}$$

Die erste Gleichung sagt nichts Neues aus; sie bestätigt nur die Konstanz der  $J_k$ , die identisch ist mit ihrer Berechenbarkeit aus den  $\alpha_k$ . Die zweite Gleichung aber besagt, daß die  $w_k$  in der Tat die von uns gesuchten Winkelkoordinaten sind, da sie gleichmäßig mit der Zeit anwachsen, wie wir es bei der Definition der Winkelkoordinaten forderten; wenn wir die Konstante der rechten Seite mit  $\nu_k$  bezeichnen, wird

$$w_k = \nu_k t + \delta_k$$

in Übereinstimmung mit Gl. (36) der vorigen Nummer.

Wir zeigen sodann, daß jede Winkelkoordinate  $w_k$  jedesmal um 1 wächst, während die Koordinate  $q_k$  zwischen ihren Librationsgrenzen einmal hin und her schwankt.

Lassen wir die Koordinate  $q_k$  innerhalb ihres Wertbereiches einen vollen Umlauf machen, so ändert sich die Wirkungsfunktion  $S$  um ihren Periodizitätsmodul  $J_k$  [vgl. Gl. (17) oder (29)]. Es gilt also, wenn wir mit  $a$  und  $e$  Anfangs- und Endpunkt des geschlossenen Umlaufes bezeichnen, also zwei durch gleiche Werte sämtlicher  $q$  gegebene Stellen:

$$(40) \quad S_e - S_a = J_k.$$

Denken wir uns  $S$  wie in Gl. (37) als Funktion der  $q$  und  $J$ , so können wir (40) partiell nach  $J_k$  differenzieren unter Festhaltung der übrigen  $J_i$  und sämtlicher  $q$  und erhalten zufolge (38)

$$(41) \quad w_{ke} - w_{ka} = 1, \quad w_{ie} - w_{ia} = 0, \quad i \neq k.$$



Wenn also die Koordinate  $q_k$  nach einem vollen Umlauf zu ihrem Ausgangswerte zurückkehrt, wächst die zugehörige Winkelkoordinate  $w_k$  um 1, die Werte der übrigen bleiben erhalten. Und umgekehrt: Wenn eine der Winkelkoordinaten um 1 wächst, kehren die Koordinaten  $q$  zu ihrem Ausgangswerte zurück. Die  $q$  sind periodische Funktionen der Winkelkoordinaten von der Periode 1.

Daraus folgt unmittelbar, daß sich die  $q$  als Funktionen der  $w$  in eine  $f$ -fach unendliche Fouriersche Reihe der folgenden Form entwickeln lassen:

$$(42) \quad q_i = \left( \sum \right)^f C_{s_1 s_2 \dots s_f}^i e^{2\pi i (s_1 w_1 + s_2 w_2 + \dots + s_f w_f)},$$

die  $C^i$  sind konstante Koeffizienten, hängen also nur von den Integrationskonstanten  $J_k$  oder quantentheoretisch gesprochen von den ganzen Quantenzahlen  $n_k$  ab. Die Zeit kommt lediglich in den  $w_k$ , und zwar linear vor. Die Summationen erstrecken sich in den  $s_1, s_2, \dots, s_f$  von  $-\infty$  bis  $+\infty$ . Setzen wir den Ausdruck (36) für die  $w$  in (42) ein, so folgt

$$(43) \quad q_i = \left( \sum \right)^f D_{s_1 s_2 \dots s_f}^i e^{2\pi i (s_1 \nu_1 + s_2 \nu_2 + \dots + s_f \nu_f) t}$$

mit folgender Bedeutung der Koeffizienten  $D$ :

$$(44) \quad D_{s_1 s_2 \dots s_f}^i = C_{s_1 s_2 \dots s_f}^i e^{2\pi i (s_1 \delta_1 + s_2 \delta_2 + \dots + s_f \delta_f)}.$$

Die Abhängigkeit der  $q$  von der Zeit ist keine periodische, sie entspricht vielmehr dem bedingt periodischen Charakter: Bei einem nicht entarteten System, wo zwischen den  $\nu$  keine ganzzahligen Beziehungen der Form (36 a) bestehen, kehrt der Bahnpunkt in Strenge niemals zu seiner Anfangslage zurück; auch die einzelne Koordinate  $q_k$  nimmt im allgemeinen nicht in periodisch gleichen Zeitabschnitten ihren Ausgangswert wieder an. Zwar scheint der einzelne Faktor

$$e^{2\pi i s_k \nu_k t}$$

die Periode  $\tau_k = 1/\nu_k$  anzuzeigen; das Nebeneinander von  $f$  verschiedenen derartigen Faktoren und die Irrationalität der  $\nu_k$  stört aber im ganzen das Zustandekommen jeder Periodizität. Unser Beispiel der Lissajousbewegung war dadurch ausgezeichnet, daß hier in jeder Koordinate vollkommene zeitliche Periodizität herrschte (dank dem Umstande, daß sich hier die unendliche Fouriersche Reihe in jeder Koordinate auf ein einzelnes Glied reduziert). Soll darüber hinaus auch die Bahnkurve zeitlich in sich zurückkehren, so muß das System vollständig entartet sein (Gleichheit sämtlicher  $\nu_k$  oder etwas allgemeiner  $f$  ganzzahlige Beziehungen zwischen ihnen). Neben der vollständigen Entartung kann man wie am Ende der vorigen Nummer von teilweiser Entartung

sprechen (einige  $\nu_k$  unter sich gleich oder durch ganzzahlige Beziehungen miteinander verbunden), in welchem Falle keine volle Periodizität der Bahnkurve, sondern nur eine solche für gewisse „Projektionen“ der Bahnkurve (vgl. Nr. 9) resultiert.

### 9. Quantelung der Ellipsenbewegung nach der Methode der Separation der Variablen. (Zum 4. Kapitel, § 5, S. 263.)

Die Methode der vorangehenden Nummer führt auf erstaunlich kurzem Wege zu dem Hauptresultat bei der Behandlung der elliptischen Bahnen, nämlich der Gl. (20) von S. 267

$$(1) \quad W = -\frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{h^2} \frac{1}{(n+n')^2}.$$

Während bei der früheren Betrachtung mancherlei Nebenrechnungen gemacht und Einzelvorstellungen über die Bahnkurve entwickelt wurden, geht das jetzige Verfahren geradewegs auf das Ziel, die Gl. (1), los und erreicht dieses mit einem Minimum von Rechen- und Gedankenarbeit.

Wir übernehmen die Ausdrücke der kinetischen und potentiellen Energie bei der Keplerbewegung aus den Gl. (15) und (16) von S. 267 und erhalten für deren Summe

$$W = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2m_0} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right) - \frac{eE}{r}.$$

Wegen

$$p_r = \frac{\partial S}{\partial r}, \quad p_\varphi = \frac{\partial S}{\partial \varphi}$$

wird die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$(2) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 = 2m_0 W + \frac{2m_0 e E}{r}.$$

Da  $\varphi$  nicht explizite vorkommt (zyklische Koordinate), kann man zunächst setzen (Flächensatz):

$$(3) \quad \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{const} = p.$$

Die Quantenforderung

$$(4) \quad J_\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi = nh$$

liefert daher als Wert von  $p$

$$(5) \quad 2\pi p = nh, \quad \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{nh}{2\pi}.$$

Durch Einsetzen in (2) folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 = 2m_0 W + \frac{2m_0 e E}{r} - \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2}$$

oder

$$(6) \quad \frac{\partial S}{\partial r} = \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}}$$

mit den Abkürzungen

$$A = 2m_0 W, \quad B = m_0 e E, \quad C = -\frac{n^2 h^2}{4\pi^2}.$$

Wir brauchen uns nicht mit der allgemeinen Integration von  $S$  aufzuhalten, sondern bilden direkt:

$$(7) \quad J_r = \oint \frac{\partial S}{\partial r} dr = n' h.$$

Durch unsere Schreibweise des Integrals ist angedeutet, daß wir komplexe Integration anwenden wollen, wobei der Integrationsweg um die Punkte  $r_{min}$  und  $r_{max}$  (vgl. Fig. 101) herumzuschlingen ist. Das Ergebnis der Integration entnehmen wir aus Gl. (10), Zusatz 7:

$$(8) \quad J_r = \oint \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}} dr = -2\pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right).$$

Setzen wir dies in (7) ein, so ergibt sich wegen der Bedeutung von  $A$ ,  $B$  und  $C$ :

$$(9) \quad -2\pi i \left( -i \frac{n h}{2\pi} - \frac{m_0 e E}{\sqrt{2m_0 W}} \right) = n' h.$$

Bei der Vorzeichenbestimmung von  $\sqrt{C}$  ist die Schlußbemerkung in Zusatz 7 c zu beachten. Gl. (9) zieht sich nun folgendermaßen zusammen:

$$\frac{2\pi i m_0 e E}{\sqrt{2m_0 W}} = (n + n') h$$

oder

$$(10) \quad W = -\frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{h^2} \frac{1}{(n + n')^2},$$

was zu beweisen war. Man wird nicht leugnen können, daß dies Verfahren dem Problem in vollkommener Weise angepaßt ist.

Man kann nur noch ein Bedenken erheben, dasjenige bezüglich der Eindeutigkeit: Sind die Polarkoordinaten  $r$ ,  $\varphi$  die einzigen Variablen, in denen sich Gl. (2) separieren läßt? Führen andere Koordinaten, wenn es solche gibt, zu demselben Resultat, der Gl. (1), zurück?

Die erste Frage ist zu verneinen. Bei der Behandlung des Stark-effektes im 6. Kapitel sehen wir, daß sich durch Einführung sogenannter parabolischer Koordinaten die partielle Differentialgleichung

des Keplerproblems mit äußerem elektrischen Feld (also auch diejenige ohne ein solches) separieren läßt. Die Quantenbeziehungen, die sich in diesen Koordinaten ergeben und die gequantelten Bahnen, die aus ihnen folgen, sind von den in Polarkoordinaten gewonnenen verschieden. Das Hauptresultat unserer Behandlung aber bleibt bestehen: der Energieausdruck hat nämlich, in parabolischen Koordinaten gequantelt, dieselbe Form wie hier gefunden. (Vgl. hierzu auch die analogen Bemerkungen von S. 499 zum harmonischen Oscillator.)

Die Zweideutigkeit verschwindet, wenn wir das Problem vollständiger, d. h. mit Rücksicht auf die relativistische Veränderlichkeit der Elektronenmasse behandeln (vgl. Zusatz 14). Für dieses Problem sind die Polarkoordinaten durch die Natur der Aufgabe vorgezeichnet. Indem wir nun die gewöhnliche Mechanik als Grenzfall der relativistischen Mechanik auffassen müssen, dürfen wir auch unsere Behandlung des Keplerproblems in Polarkoordinaten als legitimen Grenzfall der vollständigen und willkürfreien relativistischen Lösung des Problems ansprechen.

Schon die Gestalt der Bahnkurve im klassischen und relativistischen Falle weist darauf hin, daß wir das eine Mal ein entartetes, das andere Mal ein nichtentartetes Problem (vgl. den vorigen Zusatz unter 8. und 9.) vor uns haben. Die gewöhnliche Keplerellipse hat als geschlossene Bahn keine Einhüllende; die relativistische Keplerellipse (vgl. Fig. 79) definiert durch ihre einhüllenden Kreise die Polarkoordinate  $r$  als richtige und eindeutig bestimmte Quantenkoordinate; das Azimut  $\varphi$  ist als zyklische Koordinate des Problems in jedem Falle mechanisch ausgezeichnet.

## 10. Über die Spektren der wasserstoff-unähnlichen Atome. Berücksichtigung des atomistischen Zusatzfeldes.

(Zum 4. Kapitel, § 6, S. 276.)

Wir schematisieren das Zusatzfeld als Wirkung eines Elektronenringes, welcher den Kern in einem Abstände  $a$  umgibt, der klein ist gegen die Abstände der äußeren Elektronen des Atoms.  $Ze$  sei die Kernladung, auf dem Ringe seien  $Z - k$  Elektronen äquidistant verteilt; ein Elektron befinde sich außen. Bei hinreichend raschem Umlauf der Ringelektronen wird ihr Feld für unsere Zwecke dasselbe werden, als ob die Ladung dieser Elektronen gleichförmig auf dem Ringe ausgebreitet wäre. Das Potential des Ringes im Abstände  $r > a$  auf ein äußeres Elektron in der Ebene des Ringes ist dann

$$V = (Z - k) e^2 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{r^2 + a^2 - 2ra \cos \varphi}}.$$

Entwickelt man nach aufsteigenden Potenzen von  $a/r$  (am bequemsten in Anlehnung an die Theorie der Kugelfunktionen) und führt die Integration nach  $\varphi$  aus, so fallen alle geraden Potenzen von  $1/r$  fort und es bleibt

$$V = \frac{(Z-k)e^2}{r} \left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{a}{r} \right)^2 + \frac{9}{64} \left( \frac{a}{r} \right)^4 + \dots \right].$$

Die gesamte potentielle Energie von Kern und Elektronenring wird also

$$(1) \quad E_{pot} = -\frac{Ze^2}{r} + V = -\frac{eE}{r} + \frac{c_1}{r^3} + \frac{c_2}{r^5} + \dots$$

Hier bedeutet

$$(1a) \quad c_1 = \frac{1}{4} (Z-k) e^2 a^2, \quad c_2 = \frac{9}{64} (Z-k) e^2 a^4$$

und

$$(1b) \quad E = ke$$

die Ladung des Atomrestes [ $Z$ -fach geladener Kern mit  $(Z-k)$ -fach besetztem Elektronenring].

Zieht man dagegen eine azentrische Lage des Ringes in Betracht, wie sie durch Abstoßung von seiten des äußeren Elektrons in der Tat zu erwarten ist, so treten in dieser Reihe auch die geraden Potenzen von  $1/r$  auf.

Wenn sich das äußere Elektron in der Ebene des Elektronenringes bewegt, können wir seine Lage durch Polarkoordinaten  $r, \varphi$  bestimmen; seine kinetische Energie ist in den Impulsen  $p_r$  und  $p_\varphi$  geschrieben:

$$(2) \quad E_{kin} = \frac{1}{2m_0} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right).$$

Die partielle Differentialgleichung der Bewegung lautet alsdann

$$(3) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 = 2m_0 \left( W + \frac{eE}{r} - \frac{c_1}{r^3} - \frac{c_2}{r^5} + \dots \right).$$

Wir integrieren sie in  $\varphi$  durch den Ansatz

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = p = \text{const};$$

aus der azimutalen Quantenbedingung

$$J_\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi = nh$$

finden wir dann:

$$(4) \quad p = \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{nh}{2\pi}.$$

Daraufhin geht Gl. (3) über in

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\partial S}{\partial r} = \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^5} + \dots}, \\ A = 2 m_0 W, \quad B = m_0 e E, \quad C = \frac{-n^2 h^2}{4 \pi^2}, \\ D_1 = -2 m_0 c_1, \quad D_2 = -2 m_0 c_2. \end{cases}$$

Die radiale Quantenbedingung

$$J_r = \oint \frac{\partial S}{\partial r} dr = n' h$$

liefert jetzt bei Streichung der höheren Entwicklungskoeffizienten

$$(6) \quad J_r = \oint \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D_1}{r^3} + \frac{D_2}{r^5}} dr = n' h,$$

die Integration ist auf komplexem Wege in der  $r$ -Ebene um die reellen Verzweigungspunkte  $r_{min}$  und  $r_{max}$  des Integranden zu erstrecken.

Das Integral (6) werde in drei verschiedenen Stufen der Annäherung ausgeführt, vgl. Zusatz 7 unter c), d) und e).

In erster Annäherung ( $D_1 = D_2 = 0$ ) ergab sich in Zusatz 7 c, Gl. (10)

$$J_r = -2 \pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right).$$

Man berechnet daraus, wie in Gl. (8), (9) und (10) des vorigen Zusatzes

$$(7) \quad W = -\frac{N h}{(n + n')^2},$$

$N =$  Rydbergsche Zahl. Die Größe  $-W/h$  definiert nach früherem den „Term“. Dementsprechend ergibt sich in unserer ersten Näherung der Balmerterm, nämlich, wenn wir noch  $m = n + n'$  setzen

$$(7a) \quad (m, 0) = \frac{N}{m^2}.$$

In zweiter Näherung ( $D_1 \neq 0, D_2 = 0$ ) ergab sich in Zusatz 7 d), Gl. (16)

$$J_r = -2 \pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{1}{2} \frac{B D_1}{C \sqrt{C}} \right).$$

Wir setzen dies nach (6) gleich  $n' h$  und beachten den Wert von  $\sqrt{C} = -\frac{i n h}{2 \pi}$  [siehe die Schlußbemerkung in Zusatz 7 c)]; dann entsteht

$$(n + n') h - \frac{(2 \pi)^4 B D_1}{2 n^3 h^3} = 2 \pi i \frac{B}{\sqrt{A}}.$$

Hieraus aber folgt mit Rücksicht auf die Werte von  $B$  und  $D_1$  in (5):

$$(8) \quad n + n' + a = \frac{2\pi i m_0 e E}{h \sqrt{A}}, \quad a = \frac{(2\pi)^4 m_0^2 e E c_1}{n^3 h^4}$$

und daher mit  $A = 2 m_0 W$

$$(9) \quad W = -\frac{N h}{(n + n' + a)^2}$$

$\alpha$  ist von  $n'$  unabhängig, bedeutet also bei festem  $n$  eine Konstante der Serie und hängt mittels Gl. (1a) von der Natur des Zusatzfeldes ab. Unsere zweite Näherung führt also auf die Form des Rydbergtermes [vgl. Gl. (8) von S. 229], nämlich mit  $m = n + n'$  auf:

$$(9a) \quad (m, a) = \frac{N}{(m + a)^2}$$

In dritter Näherung ( $D_1 \neq 0, D_2 \neq 0$ ) ergab sich in Zusatz 7e), Gl. (21):

$$J_r = -2\pi i \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{1}{2} \frac{B}{C \sqrt{C}} \left( D_1 + \frac{5}{2} D_2 \frac{B^2}{C^2} + \frac{15}{8} D_1^2 \frac{B}{C^2} \right) + \frac{3}{4} \frac{A}{C^2 \sqrt{C}} \left( D_2 B + \frac{1}{4} D_1^2 \right) \right\}$$

Tragen wir hier den Wert von  $\sqrt{C} = -\frac{in h}{2\pi}$  sowie die Werte von  $B, D_1, D_2$  aus (5) ein, so ergibt sich

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} J_r = -nh + \frac{2\pi i m_0 e E}{\sqrt{A}} - \frac{(2\pi)^4 m_0^2 e E}{n^3 h^3} \left( c_1 - \frac{5}{2} c_2 \frac{(2\pi)^4 m_0^2 e^2 E^2}{n^4 h^4} \right. \\ \left. + \frac{15}{4} c_1^2 \frac{(2\pi)^4 m_0^2 e E}{n^4 h^4} \right) - \frac{3}{2} \frac{(2\pi)^6 m_0^2 A}{n^5 h^5} \left( c_2 e E - \frac{1}{2} c_1^2 \right). \end{aligned} \right.$$

Den Faktor von  $A$  im letzten Gliede setzen wir abkürzend gleich  $\alpha/2 m_0$ .  $\alpha$  bedeutet dann

$$(11) \quad \alpha = -3 \frac{(2\pi)^6 m_0^3}{n^5 h^5} \left( c_2 e E - \frac{1}{2} c_1^2 \right)$$

Das vorletzte Glied schreiben wir abkürzend  $-ah$ ; die Bedeutung von  $a$  ist jetzt

$$(12) \quad a = \frac{(2\pi)^4 m_0^2 e E}{n^3 h^4} \left( c_1 - \frac{5}{2} c_2 \frac{(2\pi)^4 m_0^2 e^2 E^2}{n^4 h^4} + \frac{15}{4} c_1^2 \frac{(2\pi)^4 m_0^2 e E}{n^4 h^4} \right)$$

und geht, wie es sein muß, bei Vernachlässigung von  $c_2$  und  $c_1^2$  in das  $a$  der Näherung (8) über.

$a$  und  $\alpha$  sind wieder von  $n'$  unabhängig, aber von  $n$  und von der Natur des Zusatzfeldes abhängig.

Mit diesen Abkürzungen schreibt sich (10)

$$(13) \quad J_r = -nh + \frac{2\pi im_0 e E}{\sqrt{A}} - ah + \frac{\alpha A}{2m_0}$$

Setzen wir dies nach (6) gleich  $n'h$ , so ergibt sich

$$n + n' + a - \frac{\alpha A}{2m_0 h} = \frac{2\pi im_0 e E}{h\sqrt{A}}$$

Hieraus berechnet sich wegen der Bedeutung von  $A$ , vgl. Gl. (5), als Energie:

$$(14) \quad W = - \frac{Nh(E/e)^2}{\left(n + n' + a - \alpha \frac{W}{h}\right)^2}$$

Gehen wir schließlich zu dem Term  $-W/h$  über, bezeichnen denselben wieder mit  $(m, a)$ , indem wir  $n + n' = m$  setzen, so finden wir aus (14)

$$(15) \quad (m, a) = \frac{N(E/e)^2}{[m + a + \alpha(m, a)]^2}$$

Somit sind wir in dritter Näherung gerade auf die Ritzsche Form des Serienterms geführt [vgl. Gl. (8) von S. 229]. Um zu der gewöhnlichen Bezeichnungsweise zurückzukommen, ist es nur noch nötig,  $a$ ,  $\alpha$  zu identifizieren

für $n = 2$	mit $p, \pi$	. . . .	H. S.,
" $n = 3$	" $d, \delta$	. . . .	I. N. S.,
" $n = 4$	" $b, \beta$	. . . .	Bergmannserie,

wie im Text näher begründet wurde.

Offenbar zeigt unsere Entwicklung, daß auch die Ritzsche Form des Serienterms nur eine Näherung ist, und weist den Weg, auf dem eine Verbesserung der Ritzschen Darstellung in Form einer vierten, fünften, . . . Näherung zu suchen ist. Diese fallen unter die allgemeine Form

$$(16) \quad (m, a) = \frac{N(E/e)^2}{[m + a + \alpha(m, a) + \alpha'(m, a)^2 + \alpha''(m, a)^3 + \dots]^2}$$

mit neuen Konstanten  $\alpha', \alpha'' \dots$

Wenn wir hier und in den Ausdrücken (11), (12) für  $\alpha a$  einsetzen  $E = e(k = 1)$ , so haben wir den Fall eines im ganzen neutralen Atoms vor uns, bei dem das äußere Elektron einem Atomrest von einfacher Ladung gegenübersteht. Wir gehen zu einem geladenen Atom über, welches ein Elektron verloren hat, indem wir  $E = 2e(k = 2)$  setzen. Wird dieses ionisierte Atom optisch erregt durch mehr oder



minder weite Entfernung eines seiner übrigen Elektronen von dem Atomrest, so steht das äußere Elektron einem zweifach geladenen Atomrest gegenüber. Wegen des Faktors  $(E/e)^2$  im Termzähler tritt dabei als Rydbergsche Konstante  $4N$  statt  $N$  auf, wie wir bereits im einfachsten Falle des ionisierten Heliums S. 253 sahen. Entsprechend ändert sich die Bedeutung der Konstanten  $a, \alpha \dots$  ab, an deren Stelle wir beim ionisierten Atom  $a^*, \alpha^* \dots$  schreiben wollen. Zum Beispiel würde sich in erster Näherung nach Gl. (8) ergeben

$$a^* = 2a,$$

sofern wir annehmen, daß die Konstante  $c_1$  in der Entwicklung des Potentials  $V$  für das ionisierte Atom merklich denselben Wert hat wie für das neutrale. Diese Annahme ist nach der Darstellung (1a) für die Entwicklungskoeffizienten  $c_1, c_2, \dots$  in der Tat gerechtfertigt, wenn wir, wie im Anhang zum vierten Kapitel geschieht, das ionisierte Atom der Ordnungszahl  $Z + 1$  vergleichen mit dem nicht ionisierten Atom der Ordnungszahl  $Z$  und wenn wir den Ringradius  $a$  für beide als merklich gleich ansehen.

Als Termdarstellung ergibt sich somit für das ionisierte Atom

$$(17) \quad (m, a^*) = \frac{4N}{[m + a^* + \alpha^*(m, a^*) + \dots]^2}.$$

Diese Form der Termdarstellung liegt dem Anhang zum 4. Kapitel zugrunde.

Wenn wir die vorstehenden Rechnungen in methodischer Hinsicht überblicken, so müssen wir Bohr recht geben, der kürzlich bemerkte: Es wird dabei nicht eigentlich das Zusatzfeld eines Elektronenringes, sondern eine einfache Zentralkraft zugrunde gelegt, für deren Potential in Gl. (1) die besondere Form

$$f(r) = \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^3}$$

gewählt wird (unter Vorbehalt der Hinzufügung weiterer Reihenglieder). In der Tat haben wir die dem Elektronenringe zukommende Abhängigkeit vom Azimut weggemittelt und haben auch, indem wir uns auf die Äquatorebene beschränkten, die Abhängigkeit von dem Breitenwinkel außer acht gelassen. Dadurch sind wir auf ein exakt integrierbares und quantelbares Problem gekommen, welches genau genommen als das Problem einer zentralen Zusatzkraft zu bezeichnen ist.

In sachlicher Hinsicht wollen wir unser Ergebnis mit demjenigen bei wasserstoffähnlichen Atomen (keine Zusatzkraft) vergleichen. Dies geschieht in den folgenden beiden Schemen:

## Schema I.

$H_\alpha$	{	$2 + 0 \leftarrow 3 + 0$	$(2, p) - (3, d)$	I. N.S.
		$2 + 0 \leftarrow 1 + 2$	$(2, p) - (3, s)$	II. N.S.
		$1 + 1 \leftarrow 2 + 1$	$(2, s) - (3, p)$	H.S.
$H_\beta$	{	$2 + 0 \leftarrow 3 + 1$	$(2, p) - (4, d)$	I. N.S.
		$2 + 0 \leftarrow 1 + 3$	$(2, p) - (4, s)$	II. N.S.
		$1 + 1 \leftarrow 2 + 2$	$(2, s) - (4, p)$	H.S.
$H_\gamma$	{	$2 + 0 \leftarrow 3 + 2$	$(2, p) - (5, d)$	I. N.S.
		$2 + 0 \leftarrow 1 + 4$	$(2, p) - (5, s)$	II. N.S.
		$1 + 1 \leftarrow 2 + 3$	$(2, s) - (5, p)$	H.S.

## Schema II.

H. S.	{	$(1, s) - (2, p)$	Ly						
		$(1, s) - (3, p)$	"	$(2, s) - (3, p)$	$H_\alpha$				
		$(1, s) - (4, p)$	"	$(2, s) - (4, p)$	$H_\beta$	$(3, s) - (4, p)$	Pa-Ri,		
		$(1, s) - (5, p)$	"	$(2, s) - (5, p)$	$H_\gamma$	$(3, s) - (5, p)$	Fow		
.....									
I. N. S.	{	$(2, p) - (3, d)$	$H_\alpha$						
		$(2, p) - (4, d)$	$H_\beta$	$(3, p) - (4, d)$	Pa-Ri,				
		$(2, p) - (5, d)$	$H_\gamma$	$(3, p) - (5, d)$	Fow	$(4, p) - (5, d)$	Pi		
.....									
II. N. S.	{	$(2, p) - (2, s)$	Null						
		$(2, p) - (3, s)$	$H_\alpha$	$(3, p) - (4, s)$	Pa-Ri,				
		$(2, p) - (4, s)$	$H_\beta$	$(3, p) - (5, s)$	Fow	$(4, p) - (5, s)$	Pi		
.....									
B. S.	{	$(3, d) - (4, b)$	Pa-Ri,						
		$(3, d) - (5, b)$	Fow	$(4, d) - (5, b)$	Pi				
.....									

Zur Erläuterung sei folgendes bemerkt: Im Schema I haben wir für jede Balmerlinie  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  die drei nach dem Auswahlprinzip möglichen Erzeugungsarten (vgl. Fig. 81b und 82b) angedeutet durch Angabe der azimutalen und radialen Quantenzahl von Endbahn ( $2 + 0$  bzw.  $1 + 1$ ) und Anfangsbahn (z. B. bei  $H_\alpha$   $3 + 0$ ,  $1 + 2$ ,  $2 + 1$ ). Rechts daneben steht der Serientypus, in den dieser Übergang unter Mitwirkung eines Atomfeldes verwandelt wird. Wir sehen hieraus, daß die Feinstruktur der Balmerlinien durch das Atomfeld in eventuell weit getrennte Linien verschiedener Serientypen auseinandergezogen wird und daß andererseits diese Feinstruktur nichts zu tun hat mit der gewöhnlichen Feinstruktur der Serienlinien, dem Dubletts und Tripletts, die in unserem Schema nicht berücksichtigt ist. Daß wir hier und

im folgenden die verschiedenen Terme der II. N. S. ganzzahlig, nicht halbzahlig geschrieben haben  $\left[ (m, s) \text{ statt } \left( m + \frac{1}{2}, s \right) \right]$ , geschah nur der Kürze halber.

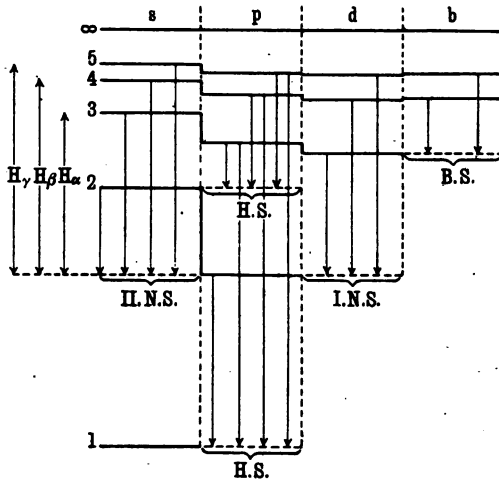
Das Schema II ist umgekehrt angeordnet; zu den verschiedenen Serientypen (H. S., I. und II. N. S., B. S.) sind rechts daneben die Wasserstofflinien gesetzt, in die sie bei verschwindendem Atomfelde übergehen. Und zwar bedeutet Ly eine Linie der ultravioletten Lymanserie (vgl. S. 227), Pa-Ri eine Linie der ultraroten von Paschen nach

Berechnung durch Ritz beobachteten Wasserstoffserie (vgl. ebenda); dieselbe Serie tritt beim ionisierten Helium als Fowlersche Serie, mit Fow bezeichnet, auf. Pi weist auf die Pickering'sche Serie des ionisierten Heliums hin, deren Analogon beim Wasserstoffimäußersten Ultrarot liegen würde und nicht beobachtet ist. Als H. S. haben wir nicht nur die gewöhnlich so genannte Serie  $(1, s) - (m, p)$ , sondern auch die Serien

$(2, s) - (m, p)$ ,  $(3, s) - (m, p)$  bezeichnet, die nach dem Auswahlprinzip ebensogut möglich sind, wie jene; ebenso als I. N. S. nicht nur die Serie  $(2, p) - (m, d)$ , sondern auch  $(3, p) - (m, d)$ ,  $(4, p) - (m, d)$ .

Am eindrucksvollsten aber wird der Zusammenhang zwischen den wasserstoffunähnlichen Serien und den Wasserstofflinien durch unsere Fig. 103 dargestellt. Die Terme sind hier, entsprechend ihrer eigentlichen physikalischen Definition, als Energiestufen verbildlicht; die Größenverhältnisse entsprechen dem Natrium. Die Stufen am meisten links gehören zu den *s*-Termen, die rechts anschließenden zu den *p*-Termen, die nächsten zu den *d*-Termen usw. Die jeder Stufenfolge beige-schriebenen Zahlen (1, 2, 3, ... links) bedeuten die Quantensummen (azimutale + radiale Quantenzahl), so daß z. B. die Stufenfolge 3 die Terme  $3s, 3p, 3d$  umfaßt. Entsprechend dem tatsächlichen Verhalten der Terme nimmt die Stufenhöhe in den oberen Niveaus ab und verschwindet ganz in der Stufenfolge  $\infty$ , die dem Nullniveau der Energie

Fig. 103.



in unendlichem Abstand vom Atom entspricht. Die Übergänge von einer Stufe zu einer niederen sind durch Pfeile gekennzeichnet und stellen die Linien der H. S., I. N. S. usw. dar. Als H. S. ist nicht nur  $(1, s) - (m, p)$ , sondern auch wie vorher  $(2, s) - (m, p)$  bezeichnet. Beim Übergang zum Wasserstoff werden die sämtlichen Stufenhöhen unmerklich klein (von der Größe der relativistischen Feinstrukturkonstanten  $\alpha$ ); alle Übergänge  $3 \rightarrow 2$  verschmelzen dann merklich zu  $H_\alpha$ , alle Übergänge  $4 \rightarrow 2$  zu  $H_\beta$  usw. Man erkennt aus der Figur die drei Erzeugungsarten jeder Balmerlinie, die in unserem Schema I genannt sind.

### 11. Die Energie des positiven $H_2$ -Ions.

(Zum 4. Kapitel, § 6, S. 284.)

Wenn wir auch nach S. 285 das im Anfange dieses Buches dargestellte Modell der Wasserstoffmolekel nicht mehr als richtig anerkennen können, müssen wir doch, gerade um der a. a. O. geübten Kritik willen, seine Konsequenzen entwickeln.

Wir denken der Wasserstoffmolekel, zum Beispiel durch Elektronenstoß, ein Elektron fortgenommen und erhalten nach Fig. 21 als Bild des dann übrigbleibenden positiven  $H_2$ -Ions das folgende Modell: Zwei H-Kerne im Abstand  $2b$  voneinander, in ihrer Mittelebene umkreist von einem Elektron im Abstände  $a$  von der Verbindungslinie der Kerne. Die Größen  $a$  und  $b$  sind dabei verschieden von ihren Werten in der neutralen  $H_2$ -Molekel und müssen aus den Bedingungen des dynamischen Gleichgewichtes neu ermittelt werden.

An jedem der beiden Kerne greift an: 1. die Abstoßung vom anderen Kerne

$$(1) \quad \frac{e^2}{4b^2}$$

2. Die Anziehung vom Elektron, welche in Richtung von (1) die Komponente hat

$$(2) \quad \frac{e^2 b}{(a^2 + b^2)^{3/2}}$$

Durch Gleichsetzen von (1) und (2) folgt

$$(3) \quad 4b^3 = (a^2 + b^2)^{3/2}$$

$$\left(\frac{b}{a}\right)^2 = \frac{1}{\sqrt{16-1}} = \frac{1}{1,52}$$

Der entsprechende Wert bei der neutralen  $H_2$ -Molekel war  $1/3$ ; das  $H_2$ -Ion ist also wesentlich länglicher als die  $H_2$ -Molekel.

An dem Elektron greift an: 1. die Zentrifugalkraft  $m_0 a \omega^2$ , 2. die Anziehung durch die beiden Kerne, welche in Richtung von 1. die Komponente  $2 e^2 a / (a^2 + b^2)^{3/2}$  liefert. Also die dynamische Gleichung

$$(4) \quad m_0 a^3 \omega^2 = \frac{2 e^2}{\left[1 + \left(\frac{b}{a}\right)^2\right]^{3/2}} = \frac{e^2}{2} (\sqrt[3]{16} - 1)^{3/2}.$$

Dazu die quantentheoretische Gleichung

$$(5) \quad m_0 a^2 \omega = \frac{h}{2\pi}$$

und als Quotient beider

$$a \omega = \frac{\pi e^2}{h} (\sqrt[3]{16} - 1)^{3/2}.$$

Für die kinetische Energie des Elektrons ergibt sich daraus

$$(6) \quad E_{kin} = \frac{\pi^2 m_0 e^4}{2 h^2} (\sqrt[3]{16} - 1)^3 = N h \frac{1,52^3}{4} = 0,88 N h.$$

Ebenso groß, nur negativ, wäre nach Zusatz 5 die Konstante  $W_+$  der Gesamtenergie, wie in Gl. (18) des Textes, S. 284 behauptet wurde.

Wir haben hieraus und aus der zugehörigen theoretischen Ionisierungsspannung [17,8 Volt nach Gl. (20) von S. 284] im Text den Schluß gezogen, daß das positive  $H_2$ -Ion instabil sein müßte. Dem widersprechen Kanalstrahlbeobachtungen von J. J. Thomson, die auf die tatsächliche Existenz solcher Ionen schließen lassen. Wir müssen also auch aus diesem Grunde das Modell der  $H_2$ -Molekel und das nach demselben Schema gebildete Modell des positiven  $H_2$ -Ions, das wir hier durchgerechnet haben, abweisen.

## 12. Energie und Ionisierungsspannung des neutralen He-Atoms.

(Zum 4. Kapitel, § 6, S. 287.)

Im Anschluß an Fig. 18 berechnen wir die Energie des He-Atoms nach der Bohrschen Vorstellung desselben und als Vorbereitung dazu die Werte von  $a$  und  $\omega$  (Radius und Winkelgeschwindigkeit des mit zwei diametralen Elektronen besetzten Kreises im Bohrschen He-Modell). Von der Coulombschen Kraft des Kernes  $2 e^2 / a^2$  zieht sich ab die Coulombsche Kraft  $e^2 / 4 a^2$  des „zweiten“ Elektrons auf das „erste“. Daher die klassische Bedingung

$$(1) \quad m_0 a \omega^2 = \frac{2 e^2}{a^2} - \frac{e^2}{4 a^2} = \frac{7 e^2}{4 a^2},$$

ferner die quantentheoretische Bedingung für den Rotator, angewandt auf das „erste“ Elektron einzeln:

$$(2) \quad m_0 a^2 \omega = \frac{h}{2\pi}.$$

Aus (1) und (2) folgt durch Division:

$$(3) \quad a\omega = \frac{7}{4} \frac{2\pi e^2}{h}$$

Die kinetische Energie ist, in der Summe für beide Elektronen:

$$m_0 (a\omega)^2 = \frac{49}{8} \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2} = \frac{49}{8} Nh.$$

Die Gesamtenergie des Bohrschen He-Atoms ist ebenso groß, aber negativ (vgl. Zusatz 5), also

$$(4) \quad W = -\frac{49}{8} Nh,$$

wie in Gl. (22) des Textes S. 286 angegeben wurde.

Wird das He-Atom durch einen Ionisationsstoß vollständig zertrümmert in Kern und zwei Elektronen, je in unendlichem Abstand voneinander, so ist die Energie dieses zertrümmerten Systems in unserer Zählung Null geworden. Die erforderliche Arbeit beträgt also

$$(5) \quad A = -W = \frac{49}{8} Nh;$$

sie ist  $\frac{49}{8}$  mal so groß wie die Arbeit, die zur Ionisation des Wasserstoffatoms nötig war [Gl. (8) von S. 281]. Da die zugehörige Ionisationsspannung beim Wasserstoff 13,5 Volt betrug [Gl. (9) von S. 281], ist die zur vollständigen Zertrümmerung des He-Atoms erforderliche Ionisationsspannung

$$(6) \quad V = \frac{49}{8} \cdot 13,5 = 82,7 \text{ Volt.}$$

Von hier aus wurde im Text S. 286 auf die Anregungsgrenze der He<sub>+</sub>-Linie  $\lambda = 4686$  geschlossen und für dieselbe der beobachtete Wert von rund 80 Volt gefunden.

Sehr einfach bestimmt sich die Energie des einfach ionisierten Atoms He<sub>+</sub>. Dieses ist wasserstoffähnlich mit verdoppelter Kernladung. Seine Energie ist deshalb gleich dem Vierfachen der Energie des Wasserstoffatoms, also

$$(7) \quad W_+ = -4Nh.$$

Die Überführung des neutralen in das einfach ionisierte He-Atom verlangt also die Arbeit

$$(8) \quad A = -4Nh + \frac{49}{8}Nh = \frac{17}{8}Nh.$$

Die zugehörige Spannung wurde im Text als Ionisierungsspannung des neutralen He-Atoms bezeichnet. Sie wäre modellmäßig  $\frac{17}{8}$  mal so groß, wie die Ionisierungsspannung für das Wasserstoffatom, also

$$(9) \quad V = \frac{17}{8} \cdot 13,5 = 28,7 \text{ Volt.}$$

Von dieser Spannung war S. 287 des Textes die Rede. Sie ist hier, ebenso wie die Energie des He-Atoms, unter Zugrundelegung des von Bohr vorgeschlagenen Modells berechnet.

Die Erfahrung hat diesen Spannungswert nicht bestätigt, sondern statt dessen den kleineren geliefert (vgl. S. 287):

$$V = 25,4 \pm 0,2 \text{ Volt,}$$

der auf verschiedenen Wegen gefunden und mehrfach gesichert ist. Das Bohrsche He-Atom kann also nicht richtig sein.

Daß der wirkliche Wert der Ionisierungsspannung kleiner ausfällt, als der nach dem Modell berechnete, ist besonders bemerkenswert. Wenn er größer wäre, würden wir sagen können: Das Bohrsche He-Modell ist zwar eine mögliche, aber nicht die stabilste Anordnung der Bausteine des He-Atoms. Wir würden eine andere Anordnung zu ersinnen haben, die energetisch beständiger ist, also einen größeren Arbeitsaufwand zu ihrer Zertrümmerung verlangt. So aber müssen wir sagen: Das Bohrsche He-Modell ist trotz seiner energetisch größeren Stabilität keine beständige Anordnung der He-Bausteine. Neben der energetischen kommt es auf die dynamische Stabilität an. Die letztere wird am einfachsten nach der Methode der kleinen Schwingungen untersucht.

Nun ist es schon länger bekannt, daß das  $H_2$ -Modell im Sinne der Methode der kleinen Schwingungen teilweise instabil ist (S. 285). Von den sechs Freiheitsgraden, die dem Modell bei unbeweglich gedachten Kernen signen, ist einer instabil: Stößt man die beiden Elektronen in der Äquatorebene gleichsinnig in geeigneter Richtung an, so entsteht eine „Grundschiwingung“ des Systems, bei der die Elektronen nicht in ihre Ruhelage zurückstreben, sondern sich exponentiell daraus entfernen<sup>1)</sup>. Dasselbe gilt auch dann, wenn man die Beweglichkeit der Kerne berücksichtigt<sup>2)</sup> und überträgt sich ohne Änderung auf das Bohrsche He-Atom, welches ja aus der Bohrschen  $H_2$ -Molekel durch Zusammenrücken der beiden Kerne entstanden gedacht werden kann.

Wir sehen also, daß die dynamische Instabilität des Bohrschen He-Atoms gegen die energetische Stabilität den Ausschlag gibt und verstehen, warum das wirkliche He-Atom, welches ja dynamisch stabil sein muß, energetisch instabiler erscheinen kann, als das Bohrsche.

### 13. Die Hamiltonsche Theorie in der Relativitätsmechanik.

(Zum 5. Kapitel, § 1, S. 323.)

Die Impulskomponenten sind in der Relativitätstheorie [s. die Gl. (24) von S. 319]

$$m\dot{x} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \dot{x}, \quad m\dot{y} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \dot{y}, \quad m\dot{z} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \dot{z}.$$

<sup>1)</sup> H. J. van Leeuwen, Physik. Zeitschr. 17, 196, 1916.

<sup>2)</sup> A. Rubinowicz, ebenda 18, 187, 1917.

In der gewöhnlichen Mechanik werden sie dargestellt als Ableitungen der kinetischen Energie nach den entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten. Das geht in der Relativitätstheorie nicht an. Man bestätigt aber sofort, daß sie Ableitungen der folgenden Größe nach  $\dot{y}$ ,  $\dot{z}$  sind:

$$(1) \quad F = -m_0 c^2 \sqrt{1 - \beta^2}.$$

Numerieren wir die Impulskomponenten durch als  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots$ , wobei eventuell mehr als ein Massenpunkt vorhanden sein kann, und nennen wir die entsprechenden rechtwinkligen Koordinaten  $x_1, x_2, \dots, x_k, \dots$ , die entsprechenden Geschwindigkeitskoordinaten  $\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_k, \dots$ , so faßt sich die in Rede stehende Beziehung zwischen  $F$  und den Impulskomponenten folgendermaßen zusammen:

$$(2) \quad \delta F = \sum \xi_k \delta \dot{x}_k.$$

[Beim Vorhandensein mehrerer Massenpunkte ist unter  $F$  ersichtlich eine Summe über alle Massenpunkte von Ausdrücken der Form (1) zu verstehen.]

Wir gehen nun die Entwicklungen von Zusatz 8 durch, die zur Hamiltonschen Theorie führten. Das d'Alembertsche Prinzip bleibt, in der Form (1) von S. 483 geschrieben, auch für die Relativitätstheorie bestehen, ebenso die Gl. (1a), wenn wir dort  $E_{kin}$  durch unser  $F$  ersetzen. Infolgedessen bleibt auch Gl. (2) in Kraft, nur ist dort unter der „Lagrangeschen Funktion“ zu verstehen

$$(3) \quad L = F - E_{pot}.$$

Dies ist die einzige Änderung, die weiterhin an den früheren Entwicklungen anzubringen ist. Die Wirkungsfunktion  $S$  ist durch dieses  $L$  definiert mittels der Gl.

$$(4) \quad \int_0^t L d\tau = S - Wt$$

und es gilt für beliebige Koordinaten  $q_k$  und die zugehörigen Impulse  $p_k$  die Beziehung

$$(5) \quad p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}.$$

Der Energiesatz hat, bei abgeänderter Bedeutung von  $E_{kin}$  gegenüber der klassischen Mechanik, die Form

$$(6) \quad E_{kin} + E_{pot} = W.$$

Hier tritt also nicht unser  $F$ , sondern der relativistische Wert von  $E_{kin}$  (eventuell die Summe solcher Werte beim Vorhandensein mehrerer Massenpunkte) auf. Setzen wir die linke Seite von (6), als Funktion der  $p_k$  und  $q_k$  ausgedrückt, gleich  $H$  („Hamiltonsche Funktion“), so



wird die partielle Differentialgleichung der relativistischen Mechanik in formaler Übereinstimmung mit der Gl. (10) von S. 487:

$$(7) \quad H\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}; q_k\right) = W.$$

Alle weiteren Schlüsse, insbesondere diejenigen über die Separation der Variablen, gelten daher ungeändert auch im relativistischen Falle. Sie werden in der folgenden Nummer verwertet werden.

Man beachte, daß unsere Übertragung von der klassischen auf die relativistische Mechanik nur deshalb so glatt von statten ging, weil wir das d'Alembertsche Prinzip von Anfang an in der rationalen Form (1) von S. 483 geschrieben haben, in der die Impulsänderung  $\dot{\xi}_k$ , nicht die Produkte aus Masse und Beschleunigung  $m_k \ddot{x}_k$  auftraten. In letzterer Form geschrieben sind die Trägheitswiderstände nicht relativistisch zu verallgemeinern.

#### 14. Quantelung der relativistischen Ellipsenbewegung nach der Methode der Separation der Variablen. (Zum 5. Kapitel, § 2, S. 330.)

Wie in Zusatz 9 kommen wir auch bei dem relativistischen Keplerproblem mit einem Minimum von Rechen- und Gedankenarbeit aus, wenn wir von der partiellen Differentialgleichung der Mechanik ausgehen und die Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion als komplexe Integrale berechnen.

Die Energiegleichung lautet nach Gl. (27) von S. 322, unter  $E$  die Kernladung verstanden:

$$E_{kin} + E_{pot} = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) - \frac{eE}{r} = W$$

oder

$$(1) \quad \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = 1 + \frac{W + \frac{eE}{r}}{m_0 c^2}.$$

Nun ist mit Rücksicht auf die Gl. (7) von S. 326:

$$\beta^2 = \frac{1}{c^2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) = \frac{1}{c^2 m_0^2} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right)$$

oder wegen  $m = m_0 / \sqrt{1 - \beta^2}$ :

$$\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} = \frac{1}{c^2 m_0^2} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right),$$

$$\frac{1}{1 - \beta^2} = 1 + \frac{1}{c^2 m_0^2} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right).$$

In Gl. (1) eingesetzt ergibt sich

$$1 + \frac{1}{c^2 m_0^2} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right) = \left( 1 + \frac{W + \frac{eE}{r}}{m_0 c^2} \right)^2,$$

$$p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 = 2 m_0 W + \frac{2 m_0 e E}{r} + \frac{1}{c^2} \left( W + \frac{eE}{r} \right)^2.$$

Daher die partielle Differentialgleichung [vgl. Zusatz 13, Gl. (7)]:

$$(2) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 = 2 m_0 W + \frac{2 m_0 e E}{r} + \frac{1}{c^2} \left( W + \frac{eE}{r} \right)^2.$$

Der letzte Term rechts ist das relativistische Zusatzglied, welches diese Gleichung von der Gl. (2) in Zusatz 9 unterscheidet.

Die Gleichung läßt sich in den Koordinaten  $r$  und  $\varphi$  (und nur in diesen) separieren. Da  $\varphi$  zyklisch ist, gilt der Flächensatz

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{Const} = p,$$

und liefert als azimutale Quantenbedingung

$$J_\varphi = 2 \pi p = n h, \quad \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{n h}{2 \pi}.$$

Gl. (2) geht daher über in

$$(3) \quad \frac{\partial S}{\partial r} = \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}}.$$

$$(3a) \quad \begin{cases} A = 2 m_0 W + \frac{W}{c^2} = m_0^2 c^2 \left\{ \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right)^2 - 1 \right\}, \\ B = m_0 e E + \frac{e E W}{c^2} = m_0 e E \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right), \\ C = -\frac{n^2 h^2}{4 \pi^2} + \frac{e^2 E^2}{c^2} = -\frac{n^2 h^2}{4 \pi^2} \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{E}{e} \right)^2 \right], \end{cases}$$

letzteres wegen der Bedeutung von  $\alpha$  vgl. Gl. (14a) von S. 328. Die aus (3) zu berechnende radiale Quantenbedingung unterscheidet sich nach Form und Inhalt nicht von derjenigen in den Gl. (6) und (7) enthaltenen des Zusatzes 9 und liefert daher

$$(4) \quad -2 \pi i \left( \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right) = n' h.$$

Wegen der jetzigen Bedeutung (3a) von  $A, B, C$  hat man aber

$$-2 \pi i \sqrt{C} = -n h \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{E}{e} \right)^2},$$

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{e E}{c} \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right)^{-2} \right\}^{-1/2}.$$

Gl. (4) geht daher über in

$$\frac{2\pi i e E}{c} \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right)^{-2} \right\}^{-1/2} = \left[ n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2 \left( \frac{E}{e} \right)^2} \right] h.$$

Nach Division mit  $h$  steht vor der Klammer links  $i\alpha \frac{E}{e}$ ; erhebt man also in die zweite Potenz, so kommt

$$(5) \quad 1 - \left( 1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right)^{-2} = - \frac{\left( \alpha \frac{E}{e} \right)^2}{\left[ n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2 \left( \frac{E}{e} \right)^2} \right]^2},$$

$$1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\left( \alpha \frac{E}{e} \right)^2}{\left[ n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2 \left( \frac{E}{e} \right)^2} \right]^2} \right\}^{-1/2}.$$

Damit haben wir die endgültige Energiedarstellung für die relativistische Keplerellipse gefunden, in Übereinstimmung mit Gl. (23) von S. 330, welche dort als Verallgemeinerung der Formel für die Kreisbahn mitgeteilt wurde. Der Weg, der dazu führte, war um nichts länger als derjenige in Zusatz 9 bei dem entsprechenden nicht-relativistischen Problem. Er ist für die Quantenprobleme ein wirklicher „Königsweg“.

## 15. Die Kugelwelle und ihr Impulsmoment.

(Zum 6. Kapitel, § 1.)

Die Lösung der Maxwell'schen Gleichungen im Äther:

$$\text{I. } \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}} = -\text{rot } \mathfrak{E}, \quad \text{II. } \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{E}} = \text{rot } \mathfrak{H}$$

führt man unter Erweiterung eines Hertz'schen Ansatzes zurück auf die Bestimmung eines „Hertz'schen Vektors“  $\Pi$ . Man setzt

$$(1) \quad \mathfrak{E} = \text{rot rot } \Pi, \quad \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \text{rot } \dot{\Pi},$$

womit Gl. (II) befriedigt ist. Gl. (1) geht alsdann über in

$$(2) \quad \text{rot} \left( \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi} + \text{rot rot } \Pi \right) = 0.$$

Bei Benutzung rechtwinkliger Komponenten gilt bekanntlich

$$(3) \quad \text{rot rot } \Pi = \text{grad div } \Pi - \Delta \Pi;$$

wegen  $\text{rot grad} = 0$  kann man daher statt (2) auch schreiben:

$$\text{rot} \left( \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi} - \Delta \Pi \right) = 0.$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn man  $\Pi$  der Schwingungsgleichung unterwirft:

$$(4) \quad \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi} = \Delta \Pi.$$

Diejenige Lösung dieser Gleichung, welche einer von  $r = 0$  ausgehenden monochromatischen Kugelwelle entspricht (einem einfachen Bipol), schreiben wir in der Form:

$$(5) \quad \Pi = \mathfrak{P} \frac{e^{ikr}}{r}, \quad \mathfrak{P} = p e^{-i\omega t}, \quad p = \begin{cases} p_x = a e^{i\alpha} \\ p_y = b e^{i\beta} \\ p_z = c e^{i\gamma} \end{cases}$$

Hier ist  $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$  die Wellenzahl für  $2\pi$  Längeneinheiten,  $\omega = \frac{2\pi}{\tau}$  die Schwingungszahl für  $2\pi$  Zeiteinheiten. Die Lösung besitzt sechs Integrationskonstanten  $a, \alpha, b, \beta, c, \gamma$ ; da aber von den Phasenkonstanten  $\alpha, \beta, \gamma$  eine durch Wahl des Zeitpunktes  $t = 0$  abgeändert werden kann, haben nur fünf von ihnen wirkliche physikalische Bedeutung. Nehmen wir noch die Schwingungsdauer  $\tau$  und die ganze Zeit des Emissionsvorganges  $T$  hinzu, als Maß von Frequenz und Kohärenz der Welle, so haben wir im ganzen sieben Bestimmungsstücke der Kugelwelle, wie im Text angegeben.

Der konstante Vektor  $p$  ist erklärt durch drei Amplituden- und zwei Phasenkonstanten; es ist aber für späteres bequemer, ihn auf zwei Amplituden-, zwei Richtungs- und eine Phasenkonstante zurückzuführen. Wir bemerken dazu, daß wir drei reelle Verhältniszahlen  $A : B : C$  so bestimmen können, daß

$$A a e^{i\alpha} + B b e^{i\beta} + C c e^{i\gamma} = 0$$

ist; in der Tat erhalten wir, indem wir von der vorstehenden Gleichung den reellen und imaginären Teil bilden, zwei homogene lineare Gleichungen, durch die die drei Verhältniszahlen  $A : B : C$  bestimmt sind. Da dann gleichzeitig für jedes  $t$  gilt

$$A \mathfrak{P}_x + B \mathfrak{P}_y + C \mathfrak{P}_z = 0,$$

so liegt der zeitlich variable Vektor  $\mathfrak{P}$  dauernd in derjenigen Ebene, deren Normale durch die Verhältnisse  $A : B : C$  gegeben ist. Wir können also von einer „Schwingungsebene“ sprechen; in dieser beschreibt  $\mathfrak{P}$  eine „Schwingungsellipse“. Indem wir die  $x$ - und  $y$ -Achse in diese Ebene, die  $z$ -Achse senkrecht dazu legen, wird in dem Ansatz der Gl. (5)

$$(5a) \quad p_z = 0, \quad p_x = a, \quad p_y = b e^{i\gamma},$$

sofern wir jetzt die Phasendifferenz zwischen  $y$ - und  $x$ -Achse mit  $\gamma = \beta - \alpha$  bezeichnen (die frühere Phase  $\gamma$  für die  $z$ -Achse wird jetzt bedeutungslos). Nunmehr sind unsere Integrationskonstanten gesondert

in zwei Amplituden  $a, b$ , eine Phase  $\gamma$  und zwei Richtungsgrößen, die Verhältnisse  $A:B:C$ , die die Lage der Schwingungsebene definieren.

Bei der folgenden Berechnung des Feldes müssen wir reichliche Anwendung von bekannten vektoranalytischen Formeln machen, die wir andeuten, ohne sie im einzelnen zu erläutern. Die Berechnung des Impulsmomentes rührt von Abraham<sup>1)</sup> her; doch erfordert unser quantentheoretischer Standpunkt eine von der seinigen abweichende Darstellung.

Aus Gl. (5) folgt zunächst

$$\operatorname{div} \Pi = (\mathfrak{P}r) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right),$$

$$\operatorname{rot} \Pi = - \left[ \mathfrak{P}, \operatorname{grad} \frac{e^{ikr}}{r} \right] = - [\mathfrak{P}r] \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right),$$

$$\operatorname{grad} \operatorname{div} \Pi = \mathfrak{P} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right) + (\mathfrak{P}r) \frac{r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{e^{ikr}}{r} \right) \right].$$

Die erste Gl. (1) liefert daraufhin unter Berücksichtigung von (3) und (4)

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E} &= \mathfrak{P} \left( k^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{e^{ikr}}{r} + (\mathfrak{P}r) \frac{r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ikr}}{r} \\ (r\mathfrak{E}) &= (r\mathfrak{P}) \left( k^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{e^{ikr}}{r} \\ &= (r\mathfrak{P}) \left( k^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \frac{e^{ikr}}{r} \\ &= (r\mathfrak{P}) \left( k^2 - k^2 - \frac{2ik}{r} + \frac{2}{r^2} \right) \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned} \right.$$

oder in erster Näherung für große  $r$

$$(7) \quad (r\mathfrak{E}) = -2ik(r\mathfrak{P}) \frac{e^{ikr}}{r^2}.$$

Aus Gl. (6) folgt ebenso in erster Näherung

$$(6a) \quad \mathfrak{E} = k^2 \left\{ \mathfrak{P} - \frac{r}{r^2} (\mathfrak{P}r) \right\} \frac{e^{ikr}}{r}.$$

Die zweite Gl. (1) ergibt

$$(8) \quad \mathfrak{H} = -\frac{1}{c} [\mathfrak{P}r] \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ikr}}{r} = ik [\mathfrak{P}r] \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ikr}}{r}.$$

$$(9) \quad (r\mathfrak{H}) = ik (r[\mathfrak{P}r]) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ikr}}{r} = 0$$

<sup>1)</sup> Der Drehimpuls des Lichtes, Physik. Zeitschr. 15, 914 (1914).

wegen  $(r[\mathfrak{P}r]) = (\mathfrak{P}[r]) = 0$ . Schließlich folgt aus (8) in erster Näherung für große  $r$

$$(8a) \quad \mathfrak{S} = -k^2 [\mathfrak{P}r] \frac{e^{ikr}}{r^2}.$$

Das Impulsmoment für die Volumeneinheit im Abstände  $r$  vom Mittelpunkte ist nach Gl. (2) und (3) S. 381 und S. 383 des Textes [wegen des Faktors  $4\pi$  im Nenner vergleiche das bei Gl. (2) S. 381 Gesagte]:

$$\mathfrak{M} = \frac{[r\mathfrak{S}]}{c^2} = \frac{1}{4\pi c} [r[\mathfrak{E}\mathfrak{S}]] = \frac{1}{4\pi c} (\mathfrak{E}(r\mathfrak{S}) - \mathfrak{S}(r\mathfrak{E}))$$

oder mit Rücksicht auf Gl. (9)

$$(10) \quad \mathfrak{M} = -\frac{1}{4\pi c} \mathfrak{S}(r\mathfrak{E}).$$

Multiplizieren wir  $\mathfrak{M}$  mit dem Volumenelemente in Polarkoordinaten

$$r^2 dr d\Omega,$$

wo  $d\Omega$  die vom Mittelpunkte gesehene Kegelöffnung ist, setzen  $dr = cdt$  und integrieren über alle  $d\Omega$ , so ergibt sich das in der Kugelschale vom Radius  $r$  und der Dicke  $dr$  enthaltene oder, anders ausgedrückt, das in der Zeit  $dt = dr/c$  durch die Kugel vom Radius  $r$  hindurchgetragene Impulsmoment. Das während der ganzen Emissionsdauer  $T$  durch diese Kugel hindurchgetragene Impulsmoment haben wir S. 383  $\mathfrak{N}$  genannt.  $\mathfrak{N}_1$  sei das in der Zeiteinheit hindurchgetragene Impulsmoment.  $\mathfrak{N}$  und  $\mathfrak{N}_1$  bestimmen sich durch folgende Gleichungen:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{N} = \int_0^T \mathfrak{N}_1 dt \\ \mathfrak{N}_1 dt = \int d\Omega \mathfrak{M} r^2 dr = cdt \int d\Omega \mathfrak{M} r^2 \\ \mathfrak{N}_1 = c \int d\Omega \mathfrak{M} r^2 = - \int \frac{d\Omega}{4\pi} \mathfrak{S}(r\mathfrak{E}) r^2. \end{array} \right.$$

Aus den Gl. (7) und (8a) geht hervor, daß  $(r\mathfrak{E})$  und  $\mathfrak{S}$  je von der Ordnung  $r^{-1}$  verschwinden, da ja das Verhältnis  $r/r$  einen von der Größe von  $r$  unabhängigen Einheitsvektor bedeutet. Infolgedessen verschwindet  $\mathfrak{M}$  von der Ordnung  $r^{-2}$ , wie S. 383 bemerkt, und es wird  $\mathfrak{N}$  und  $\mathfrak{N}_1$  von  $r$  unabhängig und endlich.

Vor der Ausführung der Integration in (11) müssen wir von unserer komplexen Darstellung zu deren reellem Teil übergehen. Wir setzen etwa

$$(12) \quad \Omega = \Re\{\mathfrak{P}e^{ikr}\}, \quad \Omega' = \Re\{-i\mathfrak{P}e^{ikr}\},$$

wobei nach (5) bedeutet

$$(12a) \quad \begin{cases} \Omega_x = a \cos(kr - \omega t + \alpha), & \Omega'_x = a \sin(kr - \omega t + \alpha), \\ \Omega_y = b \cos(kr - \omega t + \beta), & \Omega'_y = b \sin(kr - \omega t + \beta), \\ \Omega_z = c \cos(kr - \omega t + \gamma), & \Omega'_z = c \sin(kr - \omega t + \gamma). \end{cases}$$

Wir haben dann nach (11), (7) und (8a)

$$\mathfrak{N}_1 = 2k^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \left( \frac{r}{r}, \Omega' \right) \left[ \Omega, \frac{r}{r} \right],$$

$$\mathfrak{N}_{1x} = 2k^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \left( \frac{x}{r} \Omega'_x + \frac{y}{r} \Omega'_y + \frac{z}{r} \Omega'_z \right) \left( \Omega_y \frac{z}{r} - \Omega_z \frac{y}{r} \right).$$

Nun gilt:

$$(13) \quad \begin{cases} \int \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{x^2}{r^2} = \int \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{y^2}{r^2} = \int \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{z^2}{r^2} = \frac{1}{3}, \\ \int \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{xy}{r^2} = \int \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{yz}{r^2} = \int \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{zx}{r^2} = 0. \end{cases}$$

Infolgedessen erhält man, wenn man in  $\mathfrak{N}_{1x}$  die Integration ausführt:

$$(14) \quad \mathfrak{N}_{1x} = \frac{2}{3} k^3 (\Omega_y \Omega'_z - \Omega_z \Omega'_y) = \frac{2}{3} k^3 [\Omega \Omega']_x.$$

Nach den Gl. (12a) ist aber

$$(15) \quad \begin{cases} [\Omega \Omega']_x = bc \sin(\gamma - \beta), \\ [\Omega \Omega']_y = ca \sin(\alpha - \gamma), \\ [\Omega \Omega']_z = ab \sin(\beta - \alpha). \end{cases}$$

Das während der ganzen Emissionsdauer durch die Kugelfläche  $r$  ausgestrahlte Impulsmoment hat daher nach (11), (14) und (15) die Komponenten

$$(16) \quad \begin{cases} \mathfrak{N}_x = \frac{2}{3} k^3 T bc \sin(\gamma - \beta), \\ \mathfrak{N}_y = \frac{2}{3} k^3 T ca \sin(\alpha - \gamma), \\ \mathfrak{N}_z = \frac{2}{3} k^3 T ab \sin(\beta - \alpha). \end{cases}$$

Zum Vergleich berechnen wir auch die gesamte ausgestrahlte Energie. In der Zeiteinheit wird durch das Winkelelement  $d\Omega$  die Energiemenge

$$\mathfrak{E}_r r^2 d\Omega$$

ausgestrahlt ( $\mathfrak{E}_r$  bedeutet die radiale Komponente des Strahlungsvektors  $\mathfrak{E}$ ), daher durch die ganze Kugelfläche in der Zeiteinheit

$$(17) \quad W_1 = \int \mathfrak{E}_r r^2 d\Omega$$

und während der Zeit  $T$

$$(18) \quad W = \int_0^T W_1 dt.$$

Nach (6a) und (8a) ist, wenn wir auch hier zu dem reellen Vektor  $\Omega$  übergehen:

$$\begin{aligned} [\mathcal{E}\mathcal{F}] &= -\frac{k^4}{r^2} \left\{ \left[ \Omega \left[ \Omega \frac{\mathbf{r}}{r} \right] \right] - \left( \Omega \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \left[ \frac{\mathbf{r}}{r} \left[ \Omega \frac{\mathbf{r}}{r} \right] \right] \right\} \\ &= -\frac{k^4}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \left\{ \left( \Omega \frac{\mathbf{r}}{r} \right)^2 - \Omega^2 \right\}, \end{aligned}$$

daher

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{c}{4\pi} [\mathcal{E}\mathcal{F}] = -\frac{k^4 c \mathbf{r}}{4\pi r^3} \left\{ \left( \Omega \frac{\mathbf{r}}{r} \right)^2 - \Omega^2 \right\}, \\ \mathcal{E}_r &= \left( \mathcal{E} \frac{\mathbf{r}}{r} \right) = -\frac{k^4 c}{4\pi r^2} \left\{ \left( \Omega \frac{\mathbf{r}}{r} \right)^2 - \Omega^2 \right\} \end{aligned}$$

oder auch wegen  $k = \frac{\omega}{c}$

$$\mathcal{E}_r = -\frac{k^3 \omega}{4\pi r^2} \left\{ \left( \Omega \frac{\mathbf{r}}{r} \right)^2 - \Omega^2 \right\}.$$

Aus Gl. (17) folgt nunmehr

$$W_1 = \int \mathcal{E}_r r^2 d\Omega = -k^3 \omega \int \frac{d\Omega}{4\pi} \left\{ \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \Omega \right)^2 - \Omega^2 \right\}.$$

Die Ausführung der Integration nach  $d\Omega$  liefert wegen (13)

$$(19) \quad W_1 = \frac{2}{3} k^3 \omega \Omega^2 = \frac{2}{3} k^3 \omega (\Omega_x^2 + \Omega_y^2 + \Omega_z^2).$$

Die in (18) vorgesehene Ausführung der Integration nach  $t$  aber ergibt wegen (12a)

$$\int_0^T \Omega_x^2 dt = \frac{T}{2} a^2, \quad \int_0^T \Omega_y^2 dt = \frac{T}{2} b^2, \quad \int_0^T \Omega_z^2 dt = \frac{T}{2} c^2.$$

Somit berechnet sich die im ganzen ausgestrahlte Energie nach (18) und (19) zu

$$(20) \quad W = \frac{1}{3} k^3 \omega T (a^2 + b^2 + c^2).$$

Durch Elimination von  $T$  folgt aus (16) und (20)

$$(21) \quad \mathcal{N} = \begin{cases} \mathcal{N}_x = \frac{W}{\omega} \frac{2bc \sin(\gamma - \beta)}{a^2 + b^2 + c^2}, \\ \mathcal{N}_y = \frac{W}{\omega} \frac{2ca \sin(\alpha - \gamma)}{a^2 + b^2 + c^2}, \\ \mathcal{N}_z = \frac{W}{\omega} \frac{2ab \sin(\beta - \alpha)}{a^2 + b^2 + c^2}. \end{cases}$$



Dies ist die vollständige Darstellung des Impulsmomentes in beliebigen rechtwinkligen Koordinaten  $x, y, z$ . Legen wir wie in Gl. (5a) die  $x$ - und  $y$ -Achse speziell in die Schwingungsebene, also die  $z$ -Achse senkrecht dazu, so wird  $c = 0$  und es ergibt sich, wenn wir etwa noch  $\gamma$  statt  $\beta - \alpha$  schreiben:

$$(22) \quad \mathfrak{N}_x = \mathfrak{N}_y = 0, \quad \mathfrak{N} = \mathfrak{N}_z = \frac{W}{\omega} \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2}.$$

Dies ist Gl. (5) S. 384 des Textes, aus der unsere weiteren Schlüsse über Auswahlprinzip und Polarisation folgten. Auf die allgemeinere Darstellung (21) dagegen mußten wir bei einem äußeren Kraftfelde zurückgreifen. Setzen wir in (21)  $\omega = 2\pi\nu$  und entsprechend der Quantenbedingung für den Ätheroscillator  $W = h\nu$ , so entsteht, wenn wir wieder  $\gamma$  statt  $\beta - \alpha$  schreiben, aus der dritten Gl. (21) oder (22):

$$(23) \quad \mathfrak{N}_z = \frac{h}{2\pi} \frac{2ab \sin \gamma}{a^2 + b^2 + c^2}.$$

Dies ist Gl. (14) S. 396 des Textes.

## 16. Bohrs Korrespondenzprinzip (Analogieprinzip).

(Zum Kapitel 6, § 2.)

Die von uns im 6. Kapitel geführten Untersuchungen ersetzt Bohr durch sein Korrespondenzprinzip zwischen klassischer und quantentheoretischer Auffassung der Strahlungsvorgänge; er gelangt damit nicht nur zur Festlegung der Polarisationen, sondern auch zur Bestimmung der Intensitäten. Angesichts dieser Leistung muß die Frage zurücktreten, ob das Bohrsche Verfahren begrifflich ebenso befriedigend ist, wie unser unvollständigeres Verfahren, eine Frage, deren Beantwortung überdies je nach der subjektiven Einstellung verschieden ausfallen dürfte. Wir zeigen zunächst, daß die Korrespondenz zwischen klassischer und quantentheoretischer Ausstrahlung ihr analytisches Gegenstück findet in der Beziehung zwischen Differentialquotient und Differenzenquotient.

1. Wir betrachten die Bahn eines bedingt periodischen Systems mit ihren  $f$  Schwingungszahlen  $\nu_k$  [s. Gl. (36) auf S. 501] oder den zugehörigen Schwingungsperioden  $\tau_k = 1/\nu_k$ . Hier bedeutet  $\tau_k$  die Zeit, in der die Koordinate  $q_k$  zwischen ihren Librationsgrenzen hin und her schwankt. Nach Gleichung (36) ist

$$\nu_k = \frac{d w_k}{dt}$$

und nach (39) auf S. 502

$$\frac{d w_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J_k} = \frac{\partial W}{\partial J_k},$$

also

$$(1) \quad v_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}.$$

Hier bedeutet  $W$  die Energie des bedingt periodischen Systems als Funktion der Phasenintegrale  $J_1, J_2, \dots, J_f$  dargestellt.

Nach der klassischen Auffassung strahlt das aus bewegten Ladungen aufgebaute System in den Perioden der Bewegung aus; die mechanischen Schwingungszahlen  $v_k$  sind also zugleich optische Schwingungszahlen; neben den  $v_k$  selbst kommen die Vielfachen derselben (Oberschwingungen) und die linearen Verbindungen der Vielfachen (Kombinationsschwingungen) als mechanische und optische Schwingungszahlen vor:

$$v = s_k v_k \quad \text{und} \quad v = \sum_1^f s_k v_k,$$

unter den  $s$  beliebige ganze Zahlen, die „Ordnungszahlen“ des betreffenden Schwingungsvorganges, verstanden. Wegen (1) ergibt sich also:

$$(2a) \quad v = \frac{\partial W}{\partial J_k} s_k$$

und

$$(2b) \quad v = \sum \frac{\partial W}{\partial J_k} s_k.$$

Anders nach der quantentheoretischen Auffassung. Das System strahlt in den stationären Bahnen nicht; Strahlung entsteht beim Übergang von einer Bahn in eine andere. Ist  $\Delta W$  der Energieunterschied zwischen Anfangsbahn und Endbahn, so gilt der Bohrsche Ansatz

$$(3) \quad v = \frac{\Delta W}{h}.$$

Wir wollen zunächst annehmen, daß bei einem Übergange nur die eine Quantenzahl  $n_k$  sich ändert um  $\Delta n_k$ . Da  $J_k = n_k h$ , also  $\Delta J_k = \Delta n_k \cdot h$  ist, können wir statt (3) schreiben

$$(4) \quad v = \frac{\Delta W}{\Delta J_k} \Delta n_k.$$

Mit  $\Delta n_k = 1$  haben wir das Analogon zu Gl. (1), mit  $\Delta n_k = s_k$  das Analogon zu Gl. (2a). Der Quantensprung um 1 tritt in Parallele zur Grundschwingung, die höheren Quantensprünge entsprechen den Oberschwingungen der klassischen Strahlung. Aber auch die Kombinationsschwingungen (2b) finden ihr

quantentheoretisches Analogon, sobald wir Quantenübergänge in Betracht ziehen, bei denen mehrere Quantenzahlen zugleich springen. Wir zerlegen die totale Energieänderung  $\Delta W$  in die partiellen Energieänderungen  $\Delta W_1, \Delta W_2, \dots, \Delta W_f$ , die den nacheinander ausgeführten Quantensprüngen  $\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_f$  entsprechen. Bei der partiellen Energieänderung  $\Delta W_1$  haben alle  $n_2, \dots, n_f$  ihre Anfangswerte und ändert sich nur  $n_1$  von seinem Anfangswerte aus um  $\Delta n_1$ . Bei  $\Delta W_2$  hat  $n_1$  seinen Endwert,  $n_2, \dots, n_f$  ihre Anfangswerte und ändert sich  $n_2$  um  $\Delta n_2$  usw. Schreiben wir also statt (3)

$$\nu = \frac{\Delta W}{h} = \frac{\Delta W_1}{h} + \frac{\Delta W_2}{h} + \dots + \frac{\Delta W_f}{h}$$

oder nach dem Vorbilde von (4)

$$(5) \quad \nu = \sum \frac{\Delta W}{\Delta J_k} \Delta n_k,$$

so sind die Größen  $\frac{\Delta W}{\Delta J_k}$  richtige „partielle Differenzenquotienten“, im einzelnen definiert durch die Veränderung des einen Phasenintegrals  $J_k$  und die Unveränderlichkeit der übrigen, von denen die einen ihren Anfangswert, die anderen ihren Endwert beibehalten. Gl. (5) ist also mit  $\Delta n_k = s_k$  das genaue Analogon zu (2b). Der allgemeine Quantensprung korrespondiert mit der allgemeinen Kombinationsschwingung der klassischen Strahlung. Charakteristisch ist dabei die Ersetzung der Differenzenquotienten durch die Differentialquotienten. Dieselbe Erscheinung tritt ganz allgemein auf beim Übergang von den atomistischen Theorien zu den Kontinuums-theorien. Die Quantentheorie der Strahlung bedeutet eine Art Atomismus des Geschehens (der „Wirkung“), die klassische Strahlungstheorie schematisiert diesen Atomismus im Sinne der Kontinuumsvorstellungen.

2. Es gibt aber Bedingungen, unter denen die beiden Vorstellungs- und Formelkreise nicht nur korrespondieren, sondern koinzidieren. Diese Bedingungen lauten:

$$(6) \quad \Delta n_k \ll n_k,$$

der Sprung soll in jeder Quantenzahl klein sein gegen die Quantenzahl selbst. Dann gilt asymptotisch

$$(6') \quad \frac{\Delta W}{\Delta J_k} \approx \frac{\partial W}{\partial J_k},$$

d. h. der Unterschied zwischen Differenzen- und Differentialquotient wird klein gegen die absoluten Werte dieser Größen. Zugleich geht dann, wie der Vergleich von (4) und (5) mit (1) und (2) zeigt, asymptotisch die quantentheoretisch gerechnete Schwingungszahl in die klassisch gerechnete über.

Zur Veranschaulichung dessen erinnern wir etwa an das Beispiel des Rotators. Hier gilt, wenn  $p$  das Impulsmoment,  $\Theta$  das Trägheitsmoment des um eine feste Achse drehenden Systems ist:

$$W = \frac{1}{2} \frac{p^2}{\Theta} = \frac{J^2}{8\pi^2 \Theta}.$$

$J$  bedeutet das Phasenintegral für den Rotator und wird gleich  $nh$  gesetzt. Nun ist bei dem Sprunge von  $n$  um  $\Delta n$  bzw. von  $J$  um  $\Delta J$

$$\Delta(J^2) = 2J\Delta J + (\Delta J)^2,$$

also

$$\frac{\Delta W}{\Delta J} = \frac{J}{4\pi^2 \Theta} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta J}{J}\right) = \frac{J}{4\pi^2 \Theta} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta n}{n}\right).$$

Dieser Differenzenquotient unterscheidet sich aber wegen der Bedingung (6) prozentisch beliebig wenig von dem Differentialquotienten

$$\frac{\partial W}{\partial J} = \frac{J}{4\pi^2 \Theta}.$$

Ein anderes, mit dem vorangehenden übrigens verwandtes Beispiel bildet die Balmerreihe. An diesem Beispiel überzeugte sich Bohr zum ersten Male von der Übereinstimmung der Schwingungszahl, die das Wasserstoffelektron beim Durchlaufen seiner Kreisbahn klassisch ausstrahlen würde, mit der Schwingungszahl, die die Balmerische Formel für hohe Quantenzahlen von Anfangs- und Endbahn angibt, insbesondere dann, wenn beide Quantenzahlen um eins verschieden sind; wenn sie um zwei oder mehr verschieden sind, wird die Balmerische Schwingungszahl eine Oberschwingung der klassisch gerechneten Kreisschwingung. Von diesem einfachen Beispiel ausgehend, hat Bohr die im vorangehenden dargestellte allgemeine Theorie entwickelt, die sich nunmehr auf ganz beliebige bedingt periodische Systeme erstreckt.

Die Koinzidenz der quantentheoretisch und klassisch gerechneten Schwingungszahlen für große Quantenzahlen und relativ kleine Quantensprünge ist formal eine vollkommene. Trotzdem bleibt sachlich ein beträchtlicher Unterschied der Auffassung bestehen. Vom klassischen Standpunkte aus werden sämtliche Schwingungen, Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen bei Durchlaufung der Bahn gleichzeitig ausgesandt. Das gesamte Schwingungsspektrum verdankt seinen Ursprung einem einheitlichen Vorgange. Vom quantentheoretischen Standpunkte aus dagegen entspricht jede Linie des Spektrums einem anderen Einzelvorgange und einer anderen Art des Quantensprunges. Die Einzelvorgänge treten nicht notwendig gleichzeitig auf, sondern sind voneinander unabhängig. Und die Erfahrungen über die Anregung der Spektrallinien bestätigen eindeutig den Standpunkt der Quantentheorie, widerlegen also die klassische Auffassung.

3. Die Korrespondenz bzw. Koinzidenz der Schwingungszahlen in den beiderlei Theorien ist gewiß kein Zufall, sondern tief begründet in der Rolle der klassischen Strahlungstheorie als einer Kontinuumsapproximation für die diskontinuierliche Wirklichkeit. Sollte sie nur für die Schwingungszahlen gelten und sich nicht auch auf die Schwingungsformen und Schwingungsgrößen, also Polarisierungen und Amplituden erstrecken? Für die in Nr. 2 präzisierten Umstände großer Quantenzahlen wird man dies kaum in Abrede stellen. Bohr verlangt darüber hinaus eine angenäherte Brauchbarkeit der klassisch gerechneten Amplituden usw. auch für mäßige und kleine Quantenzahlen. Gerade diese Ausdehnung bedingt die Fruchtbarkeit seines Korrespondenzprinzipes. Wir formulieren dasselbe so: Jedem quantentheoretischen Übergange korrespondiert eine klassisch gerechnete Schwingung, diejenigen nämlich, deren Ordnungszahlen  $s_k$  gleich sind den Quantensprüngen  $\Delta n_k$ . Man berechne nun Amplitude und Polarisation der fraglichen Partialschwingung nach den klassischen Methoden und übertrage sie auf die dem korrespondierenden Quantensprung entsprechende Spektrallinie. Das Korrespondenzprinzip behauptet, daß man so Intensität und Polarisation der Spektrallinien genau richtig für unendlich große, annähernd richtig für mäßige Quantenzahlen erhält.

Wie findet man nun nach der klassischen Theorie die Ausstrahlung einer einzelnen Partialschwingung, die in dem Zeitablauf der Atombahn steckt? Man hat sich auf Gl. (1) von S. 28 zu stützen, in der das Produkt aus Ladung und Beschleunigung  $e\dot{v}$  des dort betrachteten Elektrons vorkommt. Indem man bei einem zusammengesetzten Atom dieses Produkt über alle Elektronen einschließlich den eventuell mitbewegten Kern summiert, erhält man einen für die Ausstrahlung maßgebenden Vektor

$$\Omega = \sum \pm e\dot{v},$$

den man in seine drei rechtwinkligen Komponenten  $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$  zerlegen kann. An seine Stelle kann man etwas bequemer den Vektor  $\mathfrak{P}$  des variablen elektrischen Momentes des Atoms betrachten:

$$(7) \quad \mathfrak{P} = \sum \pm er$$

mit seinen drei Komponenten

$$(7a) \quad \mathfrak{P}_x = \sum \pm ex, \quad \mathfrak{P}_y = \sum \pm ey, \quad \mathfrak{P}_z = \sum \pm ez.$$

Wir müssen nun den ganzen Schwingungskomplex, der in der Atombahn enthalten ist und daher auch in  $\mathfrak{P}$  wiedergegeben wird, in die einzelnen Partialschwingungen zerlegen, weil diesen nach dem Korrespondenzprinzip eine gesonderte physikalische Bedeutung, nämlich die

der einzelnen Spektrallinien zukommt. Die spektrale Zerlegung des emittierten Lichtes fordert also als analytisches Gegenstück die Zerlegung von  $\mathfrak{P}$  (oder  $\mathfrak{Q}$ ) in seine periodischen Komponenten. Eine solche Zerlegung haben wir aber schon früher vorgenommen; sie wird gerade von den Winkelkoordinaten geleistet. Wir fanden in Gl. (43) des Zusatzes 8 für jede Separationsvariable  $q_i$  eine Darstellung als exponentiell-periodische Funktion der Zeit und können von hieraus übergehen zu einer entsprechenden Darstellung für jede rechtwinkelige Koordinate der am Atombau beteiligten Ladungen, indem ja jede solche Koordinate ihrerseits eine bestimmte Funktion der  $q_1, \dots, q_f$  ist. Tragen wir diese Darstellungen in (7a) ein, so können wir allgemein schreiben:

$$(8) \quad \mathfrak{P}_x = \left( \sum \right)_{s_1, s_2, \dots, s_f}^f D_{s_1, s_2, \dots, s_f} e^{2\pi i (s_1 v_1 + s_2 v_2 + \dots + s_f v_f) t},$$

analog wie in Gl. (43) von S. 503, aber mit entsprechend abgeendeter Bedeutung der konstanten [nach Gl. (44) von S. 503 im allgemeinen komplexen] Koeffizienten  $D$ . Der einzelnen durch den Quantensprung  $\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_f$  gegebenen Spektrallinie entspricht dasjenige Glied dieser Reihe, für welches  $s_k = \Delta n_k$  ist; der zugehörige komplexe Koeffizient  $D$  ist es, der uns hier interessiert. Gehen wir von dem Vektor  $\mathfrak{P}$  durch zweimalige Differentiation nach  $t$  zu dem Ausstrahlungsvektor  $\mathfrak{Q}$  über, so multipliziert sich der Koeffizient  $D$  unseres Gliedes mit dem reellen Faktor

$$-4\pi^2 (s_1 v_1 + s_2 v_2 + \dots + s_f v_f)^2.$$

Der komplexe Koeffizient  $D$  liefert also mit diesem Faktor multipliziert ein Maß für die klassisch gerechnete Amplitude und Phase unserer Partialschwingung und nach dem Korrespondenzprinzip auch ein Maß für die wirkliche quantentheoretische Amplitude und Phase in der zugehörigen Spektrallinie. Indem wir Amplitude und Phase für die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung einzeln bestimmen, erhalten wir zugleich ein Maß für die Polarisation der Ausstrahlung.

4. Diese Bestimmung von Intensität und Polarisation ist aber nicht völlig eindeutig und charakterisiert sich schon dadurch als ein Näherungsverfahren. Soll man bei der Berechnung der Darstellung (8) die Verhältnisse der Anfangsbahn oder die der Endbahn oder etwa die einer durch Mittelung beider zu definierenden Zwischenbahn zugrunde legen? Das Korrespondenzprinzip bleibt uns die Antwort darauf schuldig. Man übersieht zwar leicht, daß unter der asymptotischen Bedingung (6)  $\Delta n_k \ll n_k$  die Koeffizienten  $D$ , die aus der Anfangs- oder Endbahn oder aus einer Zwischenbahn erhalten werden, merklich gleich ausfallen müssen. Bei vergleichbaren Werten von  $\Delta n_k$  und  $n_k$  werden aber die  $D$  für Anfangs- und Endbahn im allgemeinen verschieden und bleibt daher eine gewisse Willkür bei der Anwendung des Korrespondenzprinzips bestehen.

Die Willkür verschwindet im besonderen, wenn es sich trifft, daß auch für endliche  $n_k$  die  $D$  von Anfangs- und Endbahn und, wie Bohr hervorhebt, auch für alle Zwischenbahnen denselben Wert, z. B. den Wert Null haben. In diesem Falle werden wir ohne Bedenken auch auf den Wert Null der Ausstrahlung schließen können. Unser Korrespondenzprinzip spezialisiert und verschärft sich dann zu einem Auswahlprinzip; es verbietet das Auftreten solcher Spektrallinien, deren korrespondierende Partialschwingungen in der Reihenentwicklung (8) nicht vorkommen.

Auf das uns wesentliche Beispiel für die Handhabung dieses Auswahlprinzipes (beim Vorhandensein einer zyklischen Koordinate) kommen wir unten in Nr. 6 zurück. Zunächst genüge es, das Verfahren an dem einfachen Lissajous-Fall zu erläutern. Hier reduziert sich (vgl. das Ende von Zusatz 8) dank der besonderen Einfachheit der quasielastischen Bindung die unendliche Fourier-Entwicklung für jede Komponente von  $\mathfrak{P}$  auf eine einzelne Frequenz:

$$(9) \quad \mathfrak{P}_x = D_1 e^{2\pi i \nu_1 t}, \quad \mathfrak{P}_y = D_2 e^{2\pi i \nu_2 t}, \quad \mathfrak{P}_z = D_3 e^{2\pi i \nu_3 t},$$

wobei jedesmal noch das gleichfrequente, konjugiert imaginäre Glied hinzugedacht werden kann. Verglichen mit der allgemeinen Darstellung (8) ist also bei  $\mathfrak{P}_x$  in jedem Falle  $s_2 = s_3 = 0$ , während von allen Werten  $s_1$  zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  nur der eine Wert  $|s_1| = 1$  in Erscheinung tritt (einen von Null verschiedenen Koeffizienten hat); entsprechendes gilt von  $\mathfrak{P}_y, \mathfrak{P}_z$ . Man schließt daraus nach dem Korrespondenzprinzip: Keiner der drei Quantensprünge  $\Delta n_1, \Delta n_2, \Delta n_3$  kann sich mit dem anderen kombinieren; wenn  $n_1$  springt, bleiben  $n_2$  und  $n_3$  ungeändert und umgekehrt; überdies kann  $n_1$  (und ebenso  $n_2, n_3$ ) nur je um eine Einheit springen. Das beim Springen von  $n_1$  ausgesandte Licht ist in der  $x$ -Richtung linear polarisiert, das beim Springen von  $n_2$  in der  $y$ -Richtung usw. (Nichtentartung, d. h. Verschiedenheit der  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  vorausgesetzt). Das ganze Spektrum des quasielastisch-anisotrop gebundenen Oszillators besteht hiernach aus nur drei Einzellinien mit linearer  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Polarisation. In diesem Falle haben wir überdies die Besonderheit, daß die quantentheoretisch bestimmten  $\nu$  mit den klassisch gegebenen  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  identisch ausfallen (wegen der Energie-Quantelung des Oszillators  $W = \sum n_i \cdot h \nu_i$ ), daß also die Korrespondenz hier nicht nur für große, sondern auch für kleine Schwingungszahlen in eine Koinzidenz übergeht. Auch gibt es hier keine Willkür bei der Anwendung des Korrespondenzprinzipes auf das Auftreten oder Nichtauftreten der Linien und ihre Polarisation, da wir für Anfangs-, End- und Zwischenbahnen dieselbe Form der Darstellung in allen drei Koordinaten haben, und da für alle diese Bahnen sämtliche  $D$  verschwinden, die zu Reihengliedern mit mehr als einem  $s$  gehören.

Unter die Rubrik der Lissajousschen Bewegungen gehört als äußerster Spezialfall natürlich auch Plancks linearer harmonischer Oszillator. Wenn es ein schwingendes System von dieser Einfachheit in der Natur gäbe, müßte sein Spektrum aus einer einzigen Linie bestehen von der Schwingungszahl der klassischen Ausstrahlung und müßte lediglich durch Quantensprünge  $\pm 1$  hervorgebracht werden. Bei einem linearen unharmonischen Oszillator (z. B. mit quadratischem Zusatzglied in der zurücktreibenden Kraft) werden auch die Oberschwingungen auftreten, und zwar mit bestimmten nach dem Korrespondenzprinzip zu berechnenden Amplitudenverhältnissen gegen die Grundschwingung.

Weitere Anwendungen des Korrespondenzprinzipes auf die Amplitudenberechnung bei wasserstoffähnlichen Systemen gibt H. A. Kramers in seiner S. 399 zitierten Dissertation. Hier liegt bereits der Fall vor, daß man mit einem gewissen Geschick zwischen den Werten der  $D$  in Anfangs- und Endbahn ausgleichen muß. Die vorzügliche Übereinstimmung mit der Erfahrung, zu der Kramers insbesondere im Falle der Paschenschen  $\text{He}_+$ -Beobachtungen sowie im Falle des Stark-Effektes gelangt, zeigt, daß dies möglich ist, und bekräftigt somit überzeugend die Fruchtbarkeit des Bohrschen Korrespondenzprinzipes.

5. Wir sagten S. 400, daß Bohr „in seinem Korrespondenzprinzip einen Zauberstab gefunden habe, der die Ergebnisse der klassischen Wellentheorie für die Quantentheorie nutzbar zu machen gestatte“. Um die erstaunliche Wirkung dieses Zauberstabes ins Licht zu rücken, haben wir zu bedenken, daß die Intensitätsfrage in Wirklichkeit ein statistisches Problem ist. Die Quantentheorie betrachtet Einzelvorgänge im Atom, sämtlich von der gleichen Energie  $h\nu$ , sofern es sich um eine bestimmte Spektrallinie handelt, und hat vorläufig keinen Maßstab für die Häufigkeit derselben. Auf diese Häufigkeit aber kommt es an, wenn es sich um die Bestimmung der Intensität vom quantentheoretischen Standpunkte aus handelt. Auch die klassische Strahlungstheorie macht keine Wahrscheinlichkeitsansätze, sondern leitet mechanisch aus einer gegebenen Bahnkurve den in ihr enthaltenen Schwingungskomplex mitsamt seiner Amplituden zwangsläufig ab. Das Korrespondenzprinzip aber behauptet: Die unbekannte Statistik der quantenmäßigen Einzelvorgänge wird tatsächlich von der klassischen Rechnung geliefert; indem man die Fourier-Koeffizienten des Spektrums berechnet, erhält man die richtigen Intensitätsverhältnisse, also die relativen Häufigkeitszahlen der korrespondierenden Quantenvorgänge. Obwohl wir überzeugt sind, daß die Quantentheorie recht hat, wenn sie die Vorgänge, die zur Ausstrahlung der verschiedenen Spektrallinien führen, als unabhängige Ereignisse ansieht, und obwohl wir wissen, daß die klassische Berechnung im Unrecht ist, wenn sie diese Vorgänge als mechanistisch durch den



Bahnmlauf bedingt behandelt, schenken wir der klassischen Theorie doch so weit Vertrauen, daß wir ihr die Intensitätsverhältnisse der Spektrallinien entnehmen. Die klassische Theorie täuscht sich, wenn sie diese Intensitätsverhältnisse als mechanistisch bestimmt ansieht; in Wirklichkeit liefert sie uns die fehlende Statistik der quantenmäßigen Einzelprozesse, gewissermaßen ohne es zu wollen und ohne sich in ihren Grundlagen davon Rechenschaft zu geben. Einigermaßen verständlich wird dieses Ineinandergreifen von Quantentheorie und klassischer Theorie natürlich nur von der Seite der großen Quantenzahlen her. Hier trifft die klassische Theorie die richtigen Schwingungszahlen; wir trauen ihr daher zu, daß sie für große Quantenzahlen auch die richtigen Intensitätsverhältnisse, in Wahrheit also die richtige Statistik der Einzelvorgänge trifft. Infolgedessen wird es verständlich, daß die klassische Theorie auch für die Statistik bei endlichen oder kleinen Quantenzahlen wenigstens näherungsweise herangezogen werden darf.

Dieselben Verhältnisse wie bei den monochromatischen Spektrallinien liegen auch beim kontinuierlichen Röntgenspektrum vor. Auch hier liefert die klassische Theorie, wenn sie die Intensität und den Wirkungsgrad der Röntgenstrahlen (vgl. Zusatz 6) bestimmt, tatsächlich eine Statistik von Einzelvorgängen, nämlich der elementaren Bremsprozesse der Kathodenstrahlteilchen an den Atomen des Antikathodenmaterials. Auch die merkwürdige Rolle, die die klassische Theorie in der ursprünglichen Planckschen Strahlungslehre spielt, ist nur aus dem Korrespondenzprinzip heraus zu verstehen.

6. Wir kommen schließlich zur wichtigsten Anwendung des Korrespondenzprinzipes auf den Fall, wo eine der Separationsvariablen zyklisch ist. Wir nennen diese zyklische Variable  $\varphi$ , die übrigen  $q_2, q_3, \dots, q_f$ . Aus der Definition der zyklischen Variablen (Unabhängigkeit des Energieausdruckes von  $\varphi$ , Konstanz des zugehörigen Impulses  $p = \frac{\partial S}{\partial \varphi}$ ) folgt als Darstellung von  $S$ :

$$S = J_\varphi \cdot \varphi + s(q_2, \dots, q_f, J),$$

wo  $J_\varphi = 2\pi p$  ist und  $s$  von  $\varphi$  unabhängig ist, also nur von  $q_2, \dots, q_f$  und den Phasenintegralen  $J$  (im allgemeinen einschließlich  $J_\varphi$ ) abhängt. Nach der Definition der Winkelkoordinaten im Zusatz 8, Gl. (38) ergibt sich für  $k = 2, 3, \dots, f$

$$w_k = f_k(q_2, \dots, q_f, J),$$

wo  $f_k = \frac{\partial s}{\partial \varphi}$  gesetzt ist, bzw. durch Umkehrung

$$(10) \quad q_k = F_k(w_2, \dots, w_f, J)$$

und speziell für  $k = 1$

$$w_\varphi = \varphi + \psi(q_2, \dots, q_f, J),$$

wo  $\psi = \frac{\partial s}{\partial J_\varphi}$  gesetzt ist, also nach (10)

$$(11) \quad \varphi = w_\varphi + \Psi(w_2, \dots, w_f, J).$$

Handelt es sich nun um ein kräftefreies Atom, so werden wir die Koordinaten seiner Massenpunkte passend auf die durch seinen Schwerpunkt gelegte invariable Ebene beziehen und mit  $r_k$ ,  $s_k$ ,  $\varphi_k$  bezeichnen ( $s_k =$  Abstand von der invariablen Ebene,  $\varphi_k =$  Azimut in dieser Ebene usw.). Alsdann können wir eines der  $\varphi_k$  (z. B.  $\varphi_1 = \varphi$ ) als zyklische Koordinate ansprechen und die relativen Azimute  $\varphi_k - \varphi$  sowie die  $r_k$  und  $s_k$  durch die übrigen Separationsvariablen  $q$  ausdrücken. Betrachten wir für jeden der Massenpunkte die Verbindung  $x_k + i y_k$  so ergibt sich

$$x_k + i y_k = e^{i\varphi} \cdot r_k e^{i(\varphi_k - \varphi)} = e^{i\varphi} f(q_2, \dots, q_f)$$

und daher auch

$$\mathfrak{P}_x + i \mathfrak{P}_y = \sum \pm e(x_k + i y_k) = e^{i\varphi} f_1(q_2, \dots, q_f)$$

$$\mathfrak{P}_z = \sum \pm e z = f_2(q_2, \dots, q_f).$$

Trägt man auch (10) und (11) ein, setzt  $w_\rho = v t + \delta$ ,  $w_k = v_k t + \delta_k$  und schreibt  $f_1, f_2$  nach Gl. (8) in Fourier-Reihen um, so erhält man

$$(12) \quad \mathfrak{P}_x + i \mathfrak{P}_y = e^{i v t} \left( \sum \right)^{f-1} D_{s_2, \dots, s_f} e^{2\pi i (s_2 v_2 + \dots + s_f v_f) t}$$

$$(13) \quad \mathfrak{P}_z = \left( \sum \right)^{f-1} E_{s_2, \dots, s_f} e^{2\pi i (s_2 v_2 + \dots + s_f v_f) t}.$$

Hier ist vor allem zu bemerken: Der dem zyklischen Azimut entsprechende Summationsbuchstabe  $s$  tritt in (12) nur mit dem Werte  $s = 1$  auf [sowie mit  $s = -1$ , wenn wir den reellen Teil von (12) bilden und daher den konjugiert imaginären Teil hinzufügen], in (13) dagegen nur mit dem Werte  $s = 0$ . Daraus folgt nach dem Korrespondenzprinzip: Der azimutale Quantensprung  $\Delta n$  ist nur der Werte  $\pm 1$  und  $0$  fähig. Dem Quantensprunge  $\pm 1$  entsprechen zirkular polarisierte Schwingungen parallel zur invariablen Ebene, dem Quantensprunge  $0$  eine linear polarisierte Schwingung senkrecht zur invariablen Ebene. Das sind unsere Resultate aus dem 6. Kapitel, § 2, S. 390 und 391, wobei sich jetzt auch die Richtung der linearen Polarisation, die früher eine Hilfsbetrachtung nötig machte, ohne Umstände ergibt.

Haben wir es nur mit einem Elektron (Keplerproblem, wasserstoffähnliches Atom) zu tun, so wird die invariable Ebene zur Bahnebene; es gilt  $z = 0$ ,  $\mathfrak{P}_z = 0$ , also verschwinden sämtliche Koeffizienten  $E$

in (13). Das bedeutet nach dem Korrespondenzprinzip, daß sämtliche Linien mit  $\Delta n = 0$  (linear polarisiert parallel  $z$ ) ausfallen. Wir kommen so zu dem verschärften Bohrschen Auswahlprinzip, welches wir im 6. Kapitel, § 3 zugrunde gelegt haben.

Annähernd das gleiche gilt von einem wasserstoffähnlichen Atom im angeregten Zustande; das äußere Elektron beschreibt dann eine annähernd ebene Bahn. Wir erwarten auch hier das Ausfallen der Linien vom Quantensprunge  $\Delta n = 0$  und finden diese Erwartung im Serienaufbau der Elemente voll bestätigt, vgl. 6. Kapitel, § 3.

Wirkt ein homogenes elektrisches Feld auf das Atom, so wird das „äquatoriale“, um die Kraftlinienrichtung gezählte Azimut zyklische Koordinate. Die Gl. (12) und (13) bleiben mit dieser abgeänderten Bedeutung von  $\varphi$  bestehen. Das Auswahlprinzip betrifft nunmehr lediglich „die äquatoriale Quantenzahl“, deren Sprünge auf  $\pm 1$  und 0 eingeschränkt sind. Auch beim einzelnen Wasserstoffelektron ist nicht mehr  $z = 0$ ; die linear polarisierten Schwingungen in der  $z$ -Richtung treten also mit endlicher Intensität auf.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß das Korrespondenzprinzip mit großer Sicherheit und Leichtigkeit nicht nur dieselben Resultate liefert, die wir früher aus der Betrachtung des Impulsmomentes gefunden haben, sondern diese Resultate auch verschärft in Hinsicht auf den Fall  $\Delta n = 0$  und sie namentlich nach der Seite der Amplitudenberechnung wesentlich ergänzt.

## 17. Komplizierte Zeemaneffekte, der magnetooptische Zerlegungssatz.

Wir haben gesehen, daß der normale Zeemaneffekt (Lorentzsches Triplett von der Aufspaltung

$$(1) \Delta\nu = \pm aH, \quad a = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c} = 4,70 \cdot 10^{-6} \text{ elmag. cgs-Einheiten)}$$

nur auftritt bei einfachen oder (im Paschen-Backeffekt) „merklich einfachen“ Linien. Bei zusammengesetzter Linienstruktur haben wir dagegen anomale Zeemaneffekte mit komplizierten Aufspaltungstypen. Für die bei ihnen vorkommenden Abstände der Komponenten von der Mitte des Aufspaltungsbildes gilt die Rungesche Regel<sup>1)</sup>: sie sind rationale Bruchteile der normalen Aufspaltung; in Zeichen:

$$(2) \quad \Delta\nu = \frac{q}{r} \cdot aH;$$

hier bedeutet  $r$  eine für den betreffenden Aufspaltungstyp feste und charakteristische Zahl, die Rungesche Zahl oder, wie wir weiterhin

<sup>1)</sup> Physikal. Zeitschr. 8, 232, 1907; aufgestellt an Hand der besonders reichhaltigen Zeemantypen des Neon.

sagen wollen, den „Rungeschen Nenner“,  $q$  eine innerhalb des Aufspaltungsbildes veränderliche Zahl aus der Reihe  $0, \underline{+1}, \underline{+2} \dots \underline{+r}, \underline{+(r+1)} \dots$ , die von Komponente zu Komponente wechselt, den „Rungeschen Zähler“. Die Komponenten sind zum Teil parallel ( $p$ ), zum Teil senkrecht ( $s$ ) polarisiert. Die Zerlegungen zusammengehöriger Linien eines Dubletts, Triplets, vollständigen Dubletts usw. verraten ihre Zusammengehörigkeit durch die Ähnlichkeit ihrer Zerlegungsbilder. (Prestonsche Regel.)

Nach dem Kombinationsprinzip setzt sich der beobachtbare magnetische Effekt  $\Delta v$  einer jeden Linie zusammen aus der magnetischen Beeinflussung  $\Delta v_1$  des ersten Termes (Energieänderung der Endbahn) und der magnetischen Beeinflussung  $\Delta v_2$  des zweiten Termes (Energieänderung der Anfangsbahn). Wir schreiben im Sinne der Gl. (2)

$$\Delta v_1 = \frac{q_1}{r_1} aH, \quad \Delta v_2 = \frac{q_2}{r_2} aH,$$

indem wir unter  $r_1, r_2$  die Rungeschen Nenner, unter  $q_1$  und  $q_2$  die Rungeschen Zähler des ersten und zweiten Termes verstehen. Dann folgt:

$$(3) \quad \Delta v = \left( \frac{q_1}{r_1} - \frac{q_2}{r_2} \right) aH = \frac{q_1 r_2 - q_2 r_1}{r_1 r_2} aH.$$

Dabei ist angenommen, daß  $r_1$  und  $r_2$  teilerfremd sind. Vergleichen wir dies mit der Rungeschen Darstellung (2) von S. 537, so ergibt sich

$$(4) \quad r = r_1 r_2.$$

Diese Gleichung enthält unseren magnetooptischen Zerlegungssatz<sup>1)</sup>: Der beobachtbare Rungesche Nenner der Termkombination zerlegt sich in den Rungeschen Nenner des ersten und zweiten Termes.

Nun ist für Einfachlinien der Zeemaneffekt normal, also

$$r = 1.$$

Daraus folgt für jeden Term, der am Aufbau von Einfachlinien beteiligt ist, nach (4)

$$r_1 = r_2 = 1.$$

Diese Aussage übertragen wir auf den  $s$ -Term beliebiger Seriensysteme, welcher ja, wie wir S. 231 sagten, auch bei Dublett- oder Triplettlinien, stets ein einfacher Term ist. Wir füllen also in der am Schluß dieses Paragraphen folgenden Tabelle 31 nicht nur die erste Horizontalreihe, sondern auch die erste Vertikalreihe mit lauter Einsern aus. Die in der Tabelle gewählte Termfolge  $s, p, d, b, \dots$  entspricht der natürlichen Reihen-

<sup>1)</sup> Vgl. eine Arbeit des Verf. in den Ann. d. Phys. 1920.

folge im Sinne wachsender azimutaler Quantenzahlen, die im vertikalen Eingange der Tabelle gewählte Aufeinanderfolge „Einfach-Triplett-Dublettlinien“ ist bis zu einem gewissen Grade willkürlich und belanglos.

Nunmehr lassen sich auch die freien Plätze in der zweiten Vertikalreihe unserer Schlußtablelle ausfüllen. Wie wir S. 420 mitteilten, gilt für die Hauptserie und die II. Nebenserie der Triplettssysteme, d. h. für die Kombination von  $s$ - und  $p$ -Term (vgl. Fig. 93):

$$r = 2.$$

Nach unserem Zerlegungssatz haben wir dafür zu schreiben

$$r = 1.2,$$

wobei die 1 dem  $s$ -Term, die 2 dem  $p$ -Term zukommt. Ebenso im Falle der Dublettsysteme, Hauptserie und II. Nebenserie (vgl. Fig. 92)

$$r = 3 = 1.3,$$

wo die 1 wieder dem  $s$ -Term, die 3 dem  $p$ -Term zukommt. Die zweite Vertikalreihe unserer Tabelle ist also mit den Zahlen 1, 2, 3 zu besetzen.

Wir kommen zur dritten Vertikalreihe, d. h. zur Bestimmung des Rungeschen Nenners beim  $d$ -Term. Hierzu dienen die Beobachtungen in der I. Nebenserie, der Kombination von  $p$ - und  $d$ -Term. Bevor wir diese mitteilen, ist es nötig, einige Angaben über die feinere Struktur der Linien der I. Nebenserie einzuschalten. Wie wir wissen (S. 231), ist bei den Dublettlinien nicht nur der  $p$ -Term, sondern auch der  $d$ -Term doppelt, bei den Triplettlinien nicht nur der  $p$ -, sondern auch der  $d$ -Term dreifach. Unterscheiden wir die Terme (vgl. S. 232) als

$$(m, p_i) \begin{cases} i = 1, 2 & \text{Dubletts} \\ i = 1, 2, 3 & \text{Triplettts} \end{cases} \quad \text{und} \quad (m, d_j) \begin{cases} j = 1, 2 & \text{Dubletts} \\ j = 1, 2, 3 & \text{Triplettts} \end{cases}$$

so können wir zwischen den  $p$ - und  $d$ -Termen allgemein  $2 \cdot 2 = 4$  Kombinationen bei den Dublettsystemen,  $3 \cdot 3 = 9$  Kombinationen bei den Triplettssystemen bilden. Ein Teil derselben wird aber durch eine Art Auswahlprinzip unterdrückt, ein Auswahlprinzip, welches sich nicht wie das im 6. Kapitel besprochene auf die äußere azimutale Quantenzahl, sondern auf gewisse unbekannte, die verschiedenen Termniveaus unterscheidende „innere“ Quantenzahlen bezieht. Um das zurzeit noch rein empirische Gesetz dieser Auswahl bezeichnen zu können, ordnen wir die verschiedenen Termwerte ihrer Größe nach an, so daß

$$(m, p_i) < (m, p_{i+1}) \quad \text{und} \quad (m, d_j) < (m, d_{j+1}).$$

Dann fallen erfahrungsgemäß alle Kombinationen fort, für welche

$$(5) \quad j < i;$$

wirkliche reale Linien entsprechen also nur den Kombinationen

$$(5a) \quad j \geq i.$$

Bei den Dublettermen treten also auf

$$(6) \quad p_1 d_2, p_1 d_1; p_2 d_2,$$

bei den Triplettermen:

$$(7) \quad p_1 d_3, p_1 d_2, p_1 d_1; p_2 d_3, p_2 d_2; p_3 d_3.$$

Die unterstrichenen Kombinationen geben die Hauptlinien, die nicht unterstrichenen schwächeren Linien werden auch als Satelliten bezeichnet. Die Linien sind in (6) und (7) nach der Reihenfolge der steigenden Schwingungszahlen angeschrieben. Alle Linien mit gleichem  $p$ -Term bilden eine engere Gruppe (da die Verschiedenheiten im  $d$ -Term erheblich kleiner sind als die im  $p$ -Term); die verschiedenen Gruppen sind durch das Zeichen (;) getrennt.

Man bezeichnet das Liniengebilde (6) und (7) nach Rydberg als „vollständiges Dublett“ und „vollständiges Triplet“. Passender wäre die Bezeichnung „Verbunddublett“ und „Verbundtriplett“, indem ihr eigentliches Merkmal nicht die Vollständigkeit, sondern die Unvollständigkeit in den darin auftretenden Verbindungen von  $p$ - und  $d$ -Term ist; auf das Vorkommen solcher vollständiger Dubletts und Triplets wurde bereits S. 177 und 187 hingewiesen. Die Erkenntnis ihrer Struktur bildet eine der merkwürdigsten und wichtigsten Leistungen Rydbergs.

Wir kehren hiernach zum Zeemaneffekt in der I. Nebenserie zurück und stützen uns auf Aufnahmen von Herrn E. Back aus dem Jahre 1914, die wegen des Krieges bisher nicht veröffentlicht worden sind. Sie werden hier in derselben Form dargestellt, wie die Zerlegungsschemata der Hauptserie und der II. Nebenserie auf S. 420 in den Fig. 92 und 93. Die verschiedenen Komponenten sind wie in (6) und (7) durch das Symbol  $p_i d_j$  bezeichnet; jeder derselben entspricht ein anderes Zerlegungsbild, wie aus den Fig. 104 und 105 ersichtlich ist.

In Fig. 104 ist der Rungesche Nenner 15; der Rungesche Zähler ist gerade, und zwar durch 4 teilbar bei den Satelliten  $p_1 d_2$ , ungerade bei den beiden Hauptlinien  $p_1 d_1$  und  $p_2 d_2$ . Die Skala unter dieser und der folgenden Figur stellt die Größe des Rungeschen Zählers an jeder Stelle dar. Die inneren Komponenten sind parallel polarisiert, die äußeren senkrecht, wie durch die mit  $p$  und  $s$  bezeichneten Klammern unter den Fig. 104 und 105 angedeutet wird. An einzelnen Stellen greift eine  $p$ -Komponente hinüber in das sonst von  $s$ -Komponenten innegehabte Gebiet; solche Stellen sind durch den Buchstaben  $p$  neben der betreffenden Komponente markiert.

In Fig. 105 ist der Rungesche Nenner im allgemeinen 6; er reduziert sich auf 2 bei allen Kombinationen, die  $d_3$  enthalten, indem hier der Rungesche Zähler durch 3 teilbar ist. In allen Kombinationen, welche  $d_2$  enthalten, ist der Rungesche Zähler gerade für die  $p$ -Komponenten, ungerade für die  $s$ -Komponenten.

Was schließen wir hieraus für die Vervollständigung unserer Tabelle 31? Zunächst fällt in die Augen: Der Rungesche Nenner 6 ist durch 2 teilbar, der Rungesche Nenner 15 durch 3. So muß es in der Tat nach unserem Zerlegungssatz sein. Denn die beobacht-

Fig. 104.

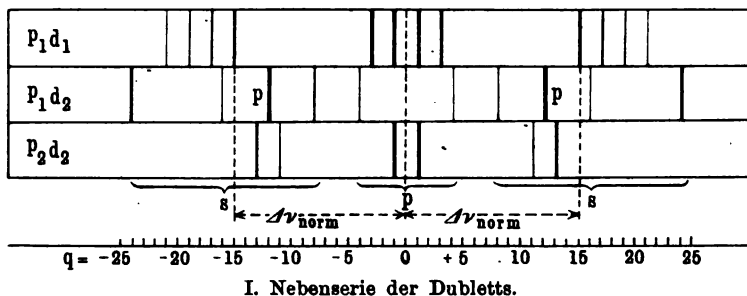
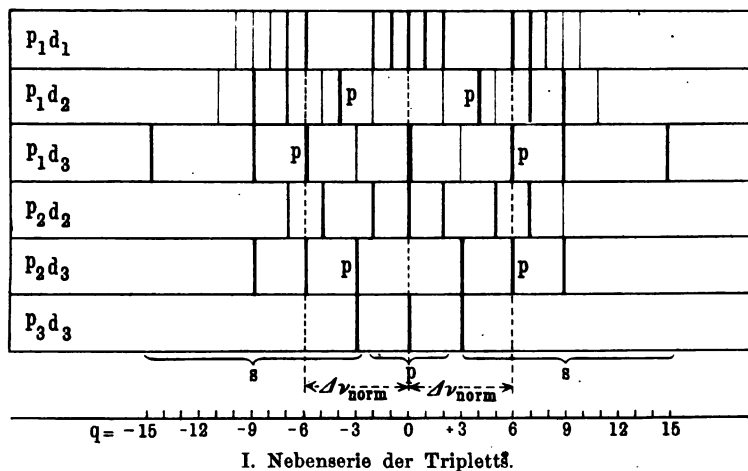


Fig. 105.



bare Zahl  $r$  der I. Nebenserie entsteht als Produkt aus dem Rungeschen Nenner  $r_1$  des  $p$ -Terms und dem Rungeschen Nenner  $r_2$  des  $d$ -Terms.

Wir erhalten daher

$$r_2 = \frac{6}{2} = 3 \text{ bei Tripletlinien,}$$

$$r_2 = \frac{15}{3} = 5 \text{ bei Dubletlinien.}$$

Die dritte Vertikalreihe unserer Schlußtable ist also der Reihe nach mit den Zahlen 1, 3, 5 auszufüllen.

Niemand wird zweifeln, daß in die vierte Vertikalreihe, welche dem  $b$ -Term entspricht, die Zahlen 1, 4, 7 zu setzen sind, obwohl bisher

keine Beobachtungen über den Zeemaneffekt der Bergmannlinien bekannt sind. Bei den Triplettsystemen schreiten die Rungeschen Nenner nach der Reihenfolge der ganzen Zahlen, bei den Dublettsystemen nach der Reihenfolge der ungeraden Zahlen fort. Die nur durch Analogie erschlossenen, nicht auf Beobachtungen beruhenden Zahlen haben wir eingeklammert.

Tabelle 31 der Rungeschen Nenner.

	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>b</i>
Einfachlinien . . . . .	1	1	1	1
Triplettslinien . . . . .	1	2	3	(4)
Dublettslinien . . . . .	1	3	5	(7)

Die somit abgeschlossene Zahlentafel ist vielleicht das vollkommenste Beispiel jener Zahlenharmonien, welche uns die neue Theorie der Spektren beschert hat. Sie stellt sich, wie an anderer Stelle (Naturwissenschaften 1920) gesagt wurde, einstweilen als ein „Zahlenmysterium“ dar. In der Tat ist unsere Tafel wesentlich empirischen Ursprungs und theoretisch ebenso unverstanden, wie der Ursprung der Linien-Multiplizitäten überhaupt (vgl. S. 304). Nur so viel scheint sicher zu sein, daß der ganzzahlige Zusammenklang unserer Rungeschen Nenner seinen letzten Grund in dem Walten verborgener Quantenzahlen und Quantenbeziehungen hat.

Unser Zerlegungssatz bewährt sich auch als zuverlässiger Führer durch das schwer entwirrbare Neonspektrum (Anmerkung 1, S. 297). Hierüber und über weitere empirische Bestätigungen des Satzes wolle man die S. 538 zitierte Arbeit nachlesen.

### 18. Der Starkereffekt nach der Hamilton-Jacobischen Methode behandelt. (Zum 6. Kapitel, § 6.)

Auch beim Starkereffekt kommen wir nach der Methode der Separation der Variablen am schnellsten und sichersten zum Ziel. Insbesondere zeigt diese Methode, weshalb wir die Quantenbedingungen in den parabolischen Koordinaten  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\psi$  anzusetzen haben. Wir definieren zunächst im Anschluß an Fig. 94, S. 440 parabolische Koordinaten  $\xi$ ,  $\eta$  in der Ebene. Seien  $x$  und  $y$  rechtwinklige Koordinaten,  $x$ -Achse = Feldrichtung,  $O$  = Kern. Der Zusammenhang zwischen ihnen und den parabolischen Koordinaten  $\xi$ ,  $\eta$  läßt sich am bequemsten in der imaginären Form schreiben

$$(1) \quad x + iy = \frac{1}{2} (\xi + i\eta)^2.$$

Durch Gleichsetzen des reellen und imaginären Teiles ergibt sich

$$(2) \quad x = \frac{1}{2} (\xi^2 - \eta^2), \quad y = \xi \eta.$$



Eliminiert man aus diesen beiden Gleichungen  $\xi$  bzw.  $\eta$ , so ergibt sich in Übereinstimmung mit Gl. (1) von S. 439:

$$(3) \quad x = \frac{1}{2} \left( \frac{y^2}{\eta^2} - \eta^2 \right) \text{ bzw. } x = \frac{1}{2} \left( \xi^2 - \frac{y^2}{\xi^2} \right).$$

Die erste bzw. zweite Gl. (3) zeigt: Setzt man  $\eta$  bzw.  $\xi$  konstant, so erhält man eine Parabel, welche die positive bzw. negative  $x$ -Richtung zur Achse hat; ihr Brennpunkt liegt in  $O$ , ihr Scheitel hat die Koordinate  $x = -\eta^2/2$  bzw.  $x = +\xi^2/2$ . Gibt man  $\eta$  bzw.  $\xi$  alle möglichen festen Werte, so erhält man das eine oder andere Parabelsystem der Fig. 94.

Aus (1) bilden wir das Linienelement in der Ebene, das heißt den Abstand zweier benachbarter Punkte  $PP'$ , und zwar am einfachsten wieder durch Rechnung mit imaginären Größen. Durch Differentiation von (1) ergibt sich

$$dx + i dy = (\xi + i\eta) (d\xi + i d\eta).$$

Vertauschen wir  $+i$  mit  $-i$ , so haben wir zugleich

$$dx - i dy = (\xi - i\eta) (d\xi - i d\eta).$$

Durch Multiplikation beider Gleichungen ergibt sich dann

$$(4) \quad ds^2 = dx^2 + dy^2 = (\xi^2 + \eta^2) (d\xi^2 + d\eta^2).$$

Aus (1) bilden wir andererseits den endlichen Abstand  $r$  irgendeines Punktes  $P$  der Ebene vom Ursprunge  $O$ . Wir multiplizieren dazu (1) mit der durch Vertauschung von  $+i$  mit  $-i$  daraus entstehenden Gleichung und erhalten:

$$(5) \quad r^2 = x^2 + y^2 = \frac{1}{4} (\xi^2 + \eta^2)^2.$$

Wir denken uns nun die Zeichenebene der Fig. 94 um die  $x$ -Achse gedreht und nennen den Drehwinkel  $\psi$ . Die bisherige  $y$ -Koordinate bedeutet dann den Abstand  $\rho$  von der Drehachse; die jetzt einzuführenden rechtwinkligen Raumkoordinaten  $xyz$  drücken sich durch die bisherigen ebenen Koordinaten  $x$  und  $y$  (wobei wir aber für  $y$  weiterhin  $\rho$  schreiben) und den Winkel  $\psi$  folgendermaßen aus:

$$x = x, \quad y = \rho \cos \psi, \quad z = \rho \sin \psi.$$

Das Linienelement im Raume wird

$$(6) \quad ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = dx^2 + d\rho^2 + \rho^2 d\psi^2$$

und der endliche räumliche Abstand irgendeines Punktes von  $O$

$$(7) \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = x^2 + \rho^2.$$

Da  $\rho$  identisch ist mit dem früheren  $y$ , so ergibt sich der Wert von (7) ebenso wie in (5) unmittelbar aus (2):

$$(8) \quad r^2 = \frac{1}{4} (\xi^2 - \eta^2)^2 + \xi^2 \eta^2 = \frac{1}{4} (\xi^2 + \eta^2)^2, \quad r = \frac{1}{2} (\xi^2 + \eta^2).$$

Es bedeutet einen wesentlichen Vorzug der parabolischen vor den rechtwinkligen Koordinaten, daß sich  $r$  in solcher Weise ohne Wurzelzeichen rational durch  $\xi$  und  $\eta$  ausdrücken läßt.

Ebenso ergibt sich der Wert von  $dx^2 + d\varrho^2$  in (6) aus (4); ersetzt man ferner in (6)  $\varrho$  durch den Wert von  $y$  aus (2), so geht (6) über in

$$(9) \quad ds^2 = (\xi^2 + \eta^2) (d\xi^2 + d\eta^2) + \xi^2 \eta^2 d\psi^2.$$

Aus (9) entnehmen wir nun den Ausdruck der kinetischen Energie in parabolischen Koordinaten ( $m_0 =$  Elektronenmasse)

$$(10) \quad E_{kin} = \frac{m_0}{2} \left( \frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{m_0}{2} \left\{ (\xi^2 + \eta^2) (\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2) + \xi^2 \eta^2 \dot{\psi}^2 \right\}.$$

Die potentielle Energie lautet ( $E =$  Kernladung,  $F =$  Feldstärke,  $-eF =$  Feldkraft auf das Elektron):

$$E_{pot} = -\frac{eE}{r} + eFx,$$

wegen (8) und (2) wird daraus in parabolischen Koordinaten

$$(11) \quad \begin{cases} E_{pot} = -\frac{2eE}{\xi^2 + \eta^2} + \frac{eF}{2} (\xi^2 - \eta^2) \\ = \frac{1}{2(\xi^2 + \eta^2)} \left\{ -4eE + eF(\xi^4 - \eta^4) \right\}. \end{cases}$$

Aus (10) folgen die Impulse  $p_\xi$ ,  $p_\eta$ ,  $p_\psi$  durch Differentiation nach den parabolischen Geschwindigkeitskoordinaten  $\dot{\xi}$ ,  $\dot{\eta}$ ,  $\dot{\psi}$  im Sinne der Gl. (5) von S. 213:

$$(12) \quad p_\xi = m_0(\xi^2 + \eta^2)\dot{\xi}, \quad p_\eta = m_0(\xi^2 + \eta^2)\dot{\eta}, \quad p_\psi = m_0 \xi^2 \eta^2 \dot{\psi}.$$

Als Funktion der Impulse ausgedrückt läßt sich daher (10) folgendermaßen schreiben:

$$(13) \quad E_{kin} = \frac{1}{2m_0(\xi^2 + \eta^2)} \left\{ p_\xi^2 + p_\eta^2 + \left( \frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2} \right) p_\psi^2 \right\}.$$

Die Summe von (11) und (13) ist der Ausdruck der Gesamtenergie in parabolischen Lagen- und Impulskordinaten oder nach S. 213 die Hamiltonsche Funktion  $H$ . Sie ist bei der Bewegung unveränderlich und gleich der Energiekonstanten  $W$ . Man hat daher

$$(14) \quad \begin{cases} 2m_0(\xi^2 + \eta^2) W = p_\xi^2 + p_\eta^2 + \left( \frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2} \right) p_\psi^2 \\ - 4m_0 eE + m_0 eF (\xi^4 - \eta^4) \end{cases}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (2) von S. 440. Setzen wir hier:

$$p_\xi = \frac{\partial S}{\partial \xi}, \quad p_\eta = \frac{\partial S}{\partial \eta}, \quad p_\psi = \frac{\partial S}{\partial \psi},$$

so erhalten wir die partielle Differentialgleichung für die Wirkungsfunktion  $S$  in der folgenden Form:

$$(15) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)^2 + \left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2}\right) \left(\frac{\partial S}{\partial \psi}\right)^2 \\ = 2m_0(\xi^2 + \eta^2)W + 4m_0eE - m_0eF(\xi^4 - \eta^4). \end{cases}$$

$\psi$  ist zyklische Koordinate. Daher gilt

$$\frac{\partial S}{\partial \psi} = p_\psi = \text{const}$$

und als äquatoriale Quantenbedingung

$$(16) \quad J_\psi = 2\pi p_\psi = n_3 h.$$

Gl. (15) geht daraufhin über in

$$(17) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)^2 = 2m_0(\xi^2 + \eta^2)W + 4m_0eE \\ - m_0eF(\xi^4 - \eta^4) - \left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2}\right) \left(\frac{n_3 h}{2\pi}\right)^2. \end{cases}$$

Wir schreiben die von  $\xi$  abhängigen Glieder nach links, die von  $\eta$  abhängigen nach rechts und haben dadurch die Separation der Variablen erreicht. Die separierten Teile müssen derselben Konstanten gleich sein, die wir bequemerweise mit  $2m_0\beta$  bezeichnen:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)^2 - 2m_0\xi^2W - 2m_0eE + m_0eF\xi^4 + \frac{1}{\xi^2} \left(\frac{n_3 h}{2\pi}\right)^2 \\ &= - \left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)^2 + 2m_0\eta^2W + 2m_0eE + m_0eF\eta^4 - \frac{1}{\eta^2} \left(\frac{n_3 h}{2\pi}\right)^2 \\ &= 2m_0\beta. \end{aligned}$$

Hieraus berechnet sich

$$\frac{\partial S}{\partial \xi} = \sqrt{f_1(\xi)}, \quad \frac{\partial S}{\partial \eta} = \sqrt{f_2(\eta)}$$

mit der in den Gl. (6) von S. 441 angegebenen Bedeutung von  $f_1$  und  $f_2$ . Die Quantenbedingungen für die parabolischen Koordinaten  $\xi, \eta$  als Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion geschrieben, lauten daher:

$$(18) \quad J_\xi = \oint \sqrt{f_1(\xi)} d\xi = n_1 h, \quad J_\eta = \oint \sqrt{f_2(\eta)} d\eta = n_2 h.$$

Beide Integrale haben dieselbe Form. Indem man im ersten Integral  $\xi^2$ , im zweiten  $\eta^2$  als neue Integrationsvariable [in (19) beidemal  $r$  genannt] benutzt, kann man die zwei Gl. (18) zusammenfassend schreiben:

$$(19) \quad \oint \sqrt{A + 2\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} + Dr} dr = 2nh.$$

Hier bedeuten die Koeffizienten  $A, B, C, D$  das eine Mal

$$(20a) \quad \begin{cases} A_1 = 2m_0 W, & B_1 = m_0(eE + \beta), & C_1 = -\left(\frac{n_3 h}{2\pi}\right)^2, \\ & D_1 = -m_0 eF, \end{cases}$$

das andere Mal

$$(20b) \quad \begin{cases} A_2 = 2m_0 W, & B_2 = m_0(eE - \beta), & C_2 = -\left(\frac{n_3 h}{2\pi}\right)^2, \\ & D_2 = +m_0 eF. \end{cases}$$

Auf der rechten Seite von (19) vertritt  $n$  das eine Mal die Zahl  $n_1$ , das andere Mal  $n_2$ . Der Faktor 2 neben  $n$  ist von der linken Seite herübersetzt und rührt daher, daß  $\xi d\xi$  beziehungsweise  $\eta d\eta$  gleich  $dr/2$  ist.

Die Ausrechnung der linken Seite von (19) ist bereits in Zusatz 7 unter f) vorweggenommen. Sie liefert nach Gl. (26) daselbst:

$$(21) \quad -2\pi i \left\{ \sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} - \frac{D}{4A^{3/2}} \left( \frac{3B^2}{A} - C \right) \right\}.$$

Infolgedessen ergibt (19), wenn wir nach  $B$  ordnen, folgende Gleichung:

$$(22) \quad B = \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{nh i}{\pi} \right) + \frac{D}{4A} \left( C - \frac{3B^2}{A} \right).$$

Wir betrachten das Glied mit  $D$  als Korrektionsglied (äußeres elektrisches Feld klein gegen Kernfeld) und ersetzen daher in ihm  $B^2/A$  durch den aus (22) folgenden Wert erster Näherung

$$\frac{B^2}{A} = \left( \sqrt{C} - \frac{nh i}{\pi} \right)^2, \quad C - \frac{3B^2}{A} = -2C + 6 \frac{nh i}{\pi} \sqrt{C} + 3 \left( \frac{nh}{\pi} \right)^2;$$

mithin wird aus (22)

$$(23) \quad B = \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{nh i}{\pi} \right) + \frac{D}{4A} \left( \frac{3n^2 h^2}{\pi^2} + \frac{6nh i}{\pi} \sqrt{C} - 2C \right).$$

Diese eine Gleichung vertritt eigentlich zwei Gleichungen. Wir denken sie uns das eine Mal für

$B = B_1 = m_0(eE + \beta), \quad D = D_1 = -m_0 eF, \quad n = n_1,$   
das andere Mal für

$B = B_2 = m_0(eE - \beta), \quad D = D_2 = +m_0 eF, \quad n = n_2$   
hingeschrieben, bei gleichen Werten von

$$A = 2m_0 W \quad \text{und} \quad C = -\left(n_3 h/2\pi\right)^2$$

und bilden die halbe Summe der beiden so entstehenden Gleichungen. Dabei fällt die Integrationskonstante heraus, die uns nicht interessiert und es ergibt sich:

$$(24) \quad \begin{cases} m_0 eE = \sqrt{A} \left( \sqrt{C} - \frac{(n_1 + n_2) h i}{2\pi} \right) \\ \quad + \frac{m_0 eF}{4A} \left( \frac{3(n_2^2 - n_1^2) h^2}{2\pi^2} + \frac{3(n_2 - n_1) h i \sqrt{C}}{\pi} \right). \end{cases}$$

Hier setzen wir ein

$$\sqrt{C} = -\frac{n_3 h i}{2\pi}$$

(wegen des Vorzeichens vgl. S. 479) und berechnen  $A$  zunächst in erster Näherung, das heißt für  $F = 0$

$$A = -\frac{4\pi^2(m_0 e E)^2}{(n_1 + n_2 + n_3)^2 h^2}$$

Diesen Wert tragen wir in dem mit  $F$  behafteten Korrektionsgliede der Gl. (24) ein und berechnen nunmehr  $A$  in zweiter Näherung:

$$A = -\frac{4\pi^2(m_0 e E)^2}{(n_1 + n_2 + n_3)^2 h^2} - \frac{3 F h^2}{4\pi^2 E} (n_2 - n_1) (n_1 + n_2 + n_3).$$

Daraus folgt durch Division mit  $2 m_0$  der in Gl. (9) von S. 444 angegebene Wert

$$(25) \quad W = -\frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{(n_1 + n_2 + n_3)^2 h^2} - \frac{3 F h^2}{8\pi^2 m_0 E} (n_2 - n_1) (n_1 + n_2 + n_3).$$

Wie im Text näher ausgeführt ist, enthält der zweite Term rechts in Gl. (25) die ganze Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die Stark bei den verschiedenen Balmerlinien beobachtet hat. „Man darf wohl ohne Übertreibung sagen, daß die formale Erklärung dieser Erscheinungen nicht einfacher gegeben werden kann, als in den vorstehenden Zeilen geschehen“<sup>1)</sup>.

## 19. Stetiger Übergang aus den Röntgenserien in die sichtbaren Spektren.

Wir geben hier eine lehrreiche Figur von Kossel wieder, welche uns das Ineinandergreifen von Atomäußeren und Atominneren, von sichtbaren und Röntgenspektren vor Augen stellt. Die Abszissenachse zeigt die Ordnungszahlen der niederen Elemente, auf der Ordinatenachse ist nach dem Vorgange Moseleys die Wurzel aus der Schwingungszahl der Hauptlinie jeder Röntgenserie aufgetragen; die Wurzel wird vor der Schwingungszahl selbst wegen ihres geradlinigen Verlaufs und ihrer leichten Extrapolierbarkeit bevorzugt.

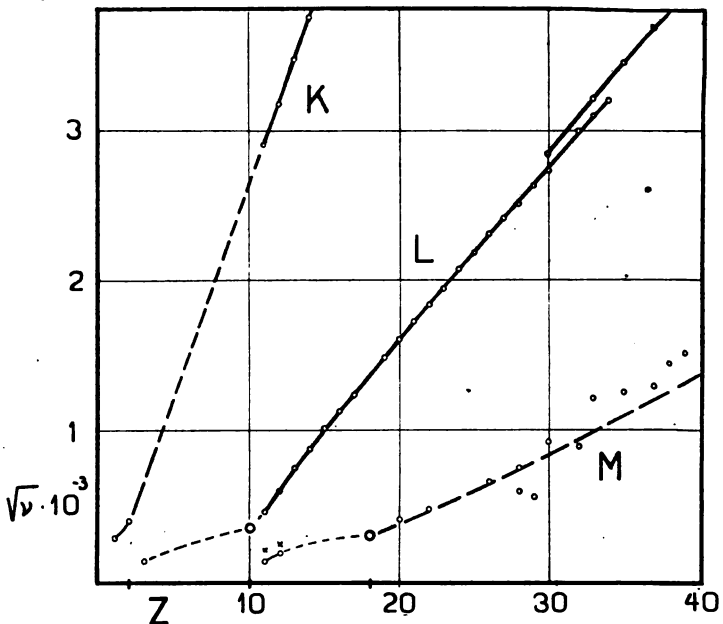
Die Linie  $K_\alpha$  ist bis herab zu Na,  $Z = 11$  beobachtet, ihre Schaulinie läßt sich ohne Unsicherheit bis zu He verlängern. Sie mündet hier genau in die ultraviolette He-Absorptionslinie ein; die der Entfernung eines der beiden He-Elektronen aus der Grundbahn in die nächst benachbarte Quantenbahn entspricht und deren Lage durch die

<sup>1)</sup> Mit dieser Bemerkung hat Verfasser seine unmittelbar an die Arbeiten von Schwarzschild und Epstein anschließende Darstellung des Starkeffektes in der Physik. Zeitschr. 17, 506 (1916) beschlossen.

Anregungsspannung von 20,5 Volt (Franck und Knipping, vgl. S. 287) fixiert ist. An diese He-Linie schließt sich die erste Linie der Lymanserie (S. 227) an, welcher die entsprechende Bedeutung für H zukommt; ihre Lage ist durch die Balmerische Formel gesichert.

Die Linie  $L_\alpha$  ist nur in ihrem oberen Verlauf bis Zn,  $Z = 30$  direkt gemessen (neuerdings bis  $Z = 29$ , Cu, vgl. Siegbahn, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 1920, S. 74). Sie kann aber mit einer für die vorliegenden

Fig. 106.



Zwecke ausreichenden Genauigkeit für kleinere  $Z$  aus der Kombination von  $K_\beta$  und  $K_\alpha$  entnommen werden; der kleine Höhenunterschied in dem anfänglichen obersten und dem späteren unteren Verlauf der  $L$ -Linie bedeutet den Kombinationsdefekt (vgl. S. 162). Die so konstruierte  $L$ -Linie zielt nun (mit leichter Krümmung, auf die Kossel besonders aufmerksam macht) direkt auf den Ne-Punkt hin. Dieser entspringt einer älteren Anregungsbeobachtung von Franck und Hertz (16 Volt, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 15, 34, 1913) und ist als Grundlinie des Neonspektrums (fundamentale Absorptionslinie) zu deuten. Der Punkt liegt nicht mehr fern von der Grundlinie des Li, der ersten Hauptserienlinie desselben,  $\lambda = 6708$  und ist mit dem diese Linie wiedergebenden Punkte durch einen punktierten Kurvenbogen verbunden, dessen Krümmung zum Teil theoretischen Erwägungen entspringt. In dem gründ-

lichen Wechsel des  $L$ -Linienverlaufes vor und hinter Neon kommt der Gegensatz zum Ausdruck zwischen der spektroskopischen Äußerung der schrittweise sich aufbauenden und der von Ne ab vollendeten  $L$ -Schale. Daß der Aufbau der  $L$ -Schale (des  $L$ -Ringes) mit Li anhebt und daß daher die Grundlinie des Li-Spektrums der  $L$ -Serie zuzuweisen ist, wird schon durch unsere vorläufigen Betrachtungen über die Atomvolumina im 1. Kapitel, § 5 angezeigt.

Die dritte und unterste Linie unserer Figur stellt die  $M_\alpha$ -Linie dar. Diese ist, wie wir wissen, nur bei den schwersten Elementen direkt gemessen (bis  $Z = 66$ ); bis  $Z = 40$  herab kann sie hinreichend genau aus der Kombination von  $L_\alpha$  und  $L_\gamma$  entnommen werden (vgl. S. 162). Bei den niederen Elementen aber sieht sich Kossel auf die naturgemäß viel unsicherere Kombination von  $K_\beta$  und  $K_\gamma$  angewiesen. Die Punkte streuen dementsprechend stark, lassen aber zwanglos einen allgemeinen Verlauf erkennen, der direkt in den Argonpunkt,  $Z = 18$ , 12 Volt (nach Franck und Hertz, l. c.) hineinzielt. Der Argonpunkt ist zu verbinden mit der Grundlinie des Na-Spektrums, der  $D$ -Linie; auch die Grundlinie des Mg-Spektrums (Grundglied der Hauptserie einfacher Linien) ordnet sich hier ein. Die Kreuze über den beiden letztgenannten Punkten bedeuten die zugehörigen Seriengrenzen (Ionisierungsspannungen). Auch in der  $M$ -Schaulinie tritt der Gegensatz zwischen dem an der Atomperipherie sich bildenden  $M$ -Ringe (von Na bis Ar) und der fertigen mehr und mehr ins Atominnere rückenden  $M$ -Schale zutage, welche letztere den einheitlichen Verlauf der  $M$ -Linie für höhere Ordnungszahlen erklärt.

Die Figur ist hiernach in verschiedener Hinsicht lehrreich:

1. Zeigt sie die Wesensgleichheit von Röntgenemission und gewöhnlicher Lichtemission. Jede Röntgenserie mündet mit abnehmender Ordnungszahl unverkennbar in gewisse (ultraviolette oder sichtbare) Linien der optischen Spektren.

2. Macht die Figur die Periodizität der Atomanordnung deutlich. Jeder der zu zeichnenden Linienzüge vertritt eine Sphäre oder Schale des Atombaues derart, daß mit jedem Alkali der Beginn eines neuen Ringes (einer neuen Schale) kenntlich wird.

3. Läßt sich in der Figur auch der schrittweise Aufbau jeder Schale zwischen Alkali und Edelgas verfolgen. Der Aufbau ist vollendet mit dem Edelgase, von hier ab verläuft unsere Schaulinie nach größeren Ordnungszahlen hin geradlinig; zwischen Alkali und Edelgas verfolgt sie ein deutlich abweichendes Gesetz. Das Edelgas bildet sozusagen den Eckpfeiler in der Entwicklung des Atombaues und den Drehpunkt für unsere spektroskopischen Schaulinien.

4. In experimentell-methodischer Hinsicht zeigt unsere Figur, daß sich zwischen die Röntgenspektroskopie und die Spektroskopie des ultra-

violetten oder optischen Gebietes die Franck- und Hertzsche Methode des Elektronenstoßes stellt, welche insbesondere den wichtigen Edelgaspunkt unserer Kurven festlegt. Auch die weitere Erforschung der zunächst zu punktierenden Übergangskurven zwischen den beiderlei spektroskopischen Gebieten und die Auffindung höherer Serienemissionen des Röntgengebietes (äußerer Schalen des Atombaus) ist wohl nur von dieser Methode zu erwarten.

## 20. Über Bandenspektren und Molekularmodelle.

Bei der Besprechung des Bohrschen Modells für die Wasserstoffmolekel haben wir S. 79 ausgeführt, daß die Bandenspektren, wenn sie einmal theoretisch gedeutet sein werden, eine unzweideutige Probe auf die Richtigkeit unserer Molekularmodelle gestatten müssen, geradeso wie die Linienspektren die Richtigkeit unserer Atommodelle verbürgen. Wir verwiesen auch auf das Viellinienspektrum des Wasserstoffs, welches voraussichtlich den Aufbau der Wasserstoffmolekel mit derselben Schärfe widerspiegeln müßte, wie das Balmerische Spektrum den Aufbau des Wasserstoffatoms. In Ermangelung einer Erklärung der Bandenspektren gründete sich unsere bisherige Kenntnis der Molekularmodelle wesentlich auf die Beobachtungen über Dispersion und Refraktion der Gase. Diese geben aber nur so wenige und verhältnismäßig so unbestimmte Aufschlüsse, daß sie neben den in den Bandenspektren enthaltenen Daten kaum ins Gewicht fallen.

Die ersten Schritte zur empirischen Klärung der Bandenspektren wurden bekanntlich von Deslandres getan. Die Grundlage für ihre theoretische Deutung im Sinne der Quantentheorie und der Bohrschen Modelle hat Schwarzschild geschaffen, in derselben Arbeit (vgl. S. 435), in der er auch den Starkeffekt behandelt hat. Er legt dabei die von N. Bjerrum<sup>1)</sup> für die ultraroten Absorptionsspektren gegebene Vorstellung zugrunde, nach der die verschiedenen Bandenlinien verschiedenen Rotationszuständen der absorbierenden Gasmolekel entsprechen. Wie sich diese Vorstellung in den letzten Jahren weiter entwickelt und empirisch bewährt hat, wollen wir im folgenden kurz darstellen.

a) Einheitliche Auffassung des Deslandresschen und des Balmerischen Termes. Wir gehen aus von der Quantenbedingung für den Rotator. Nehmen wir etwas allgemeiner als S. 218 statt des einzelnen im festen Abstände  $a$  umlaufenden Massenpunktes einen um eine Hauptachse rotierenden starren Körper an, ähnlich wie Zusatz 16, S. 530, bezeichnen das Trägheitsmoment um die Umdrehungsachse mit  $J$ , die Winkelgeschwindigkeit mit  $\omega$ , so wird

$$J\omega = \frac{mh}{2\pi} \quad (m \text{ ganzzahlig}).$$

<sup>1)</sup> Nernst-Festschrift 1912, S. 90.



Als kinetische Energie der Rotation folgt dann:

$$(1) \quad E_{kin} = \frac{J\omega^2}{2} = \frac{(J\omega)^2}{2J} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} m^2.$$

Wir unterscheiden nun zwei Fälle:

I. Das Trägheitsmoment hat einen von der Rotation unabhängigen Hauptbestandteil  $J_0$  und wird durch die Rotation nur unwesentlich abgeändert (Beispiel: die Erde und ihre Abplattung).

II. Das Trägheitsmoment wird erst durch die Rotation erzeugt und verschwindet mit verschwindender Rotation (Beispiel: ein Zentrifugalregulator oder das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms).

Im Falle I haben wir für den  $m$ ten Quantenzustand

$$(2) \quad J = J_0 + \Delta J_m \quad (\Delta J_m \ll J_0);$$

im Falle II wird speziell für das Wasserstoffmodell:

$$(3) \quad J_m = m_0 a_m^2 = m_0 a_1^2 m^4,$$

wo  $m_0$  die Elektronenmasse,  $a_m$  und  $a_1$  der Radius des  $a_m$ ten oder 1ten Bohrschen Kreises bedeuten.

Setzen wir die Werte (2) und (3) in (1) ein, so entsteht im Falle I ein Energiewert, der im wesentlichen (d. h. bei Vernachlässigung von  $\Delta J_m$ ) proportional mit  $m^2$  ist:

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} m^2;$$

dagegen hebt sich im Falle II das  $m^2$  des Zählers gegen den Nenner fort und es bleibt ein Ausdruck, der proportional mit  $1/m^2$  wird:

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8\pi^2 m_0 a_1^2} \frac{1}{m^2}.$$

Durch Division mit  $h$  geht man von der Energie zum „Term“ über, d. h. zum Beitrag, welchen die betrachtete Energiestufe zu einer etwaigen spektralen Emission unseres Rotators leistet. Wir erhalten so im Falle I den Deslandresschen Term

$$(4) \quad Am^2, \quad A = \frac{h}{8\pi^2 J},$$

im Falle II den Balmerschen Term

$$(5) \quad \frac{N}{m^2}, \quad N = \frac{h}{8\pi^2 m_0 a_1^2} = \frac{2\pi^2 m_0 c^4}{h^3}.$$

Die Gleichheit der beiden hier angegebenen Darstellungen der Rydbergfrequenz  $N$  folgt in der Tat aus dem Werte von  $a_1$  (vgl. S. 241):

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}.$$

Bezüglich des Balmertermes ist nur noch hinzuzufügen, daß wir im vorstehenden lediglich die kinetische Energie des Rotators berücksichtigt haben; fügen wir noch die potentielle Energie hinzu, so ändert diese lediglich das Vorzeichen des Termes ab (vgl. Zusatz 5).

Wir dürfen hiernach den Deslandresschen Term als ebenso fundamental ansehen wie den Balmerschen, ersteren für Systeme mit ursprünglichem Trägheitsmoment (Molekeln), letzteren für Systeme ohne solches (Atome).

b) Darstellung des Bandengesetzes bei Schwarzschild. Sei  $m$  eine beliebige,  $m'$  eine feste Rotationsquantenzahl;  $m$  charakterisiere den Anfangszustand,  $m'$  den Endzustand der Rotation. Ziehen wir zunächst ausschließlich die Energie der Rotation in Betracht, so würde sich aus dem Bohrschen Ansatz ( $h\nu = \text{Energiedifferenz}$ ) und aus der vorstehenden Berechnung des Deslandresschen Termes [Gl. (4)] ergeben:

$$(6) \quad \nu = A(m^2 - m'^2).$$

Allgemeiner werden wir mit Schwarzschild annehmen, daß die Änderung der Rotationsenergie verbunden sei mit einer Konfigurationsänderung der Molekel, mag dieselbe nun, wie Schwarzschild zur Darstellung der sichtbaren Spektren annimmt, bestehen in einer Elektronenumlagerung, oder, wie wir insbesondere für die Zwecke der ultraroten Spektren annehmen müssen, in einer veränderten relativen Bewegung der Kerne, einem Sprung in der „Kernschwingung“, oder schließlich in beiden Vorgängen gleichzeitig. Sei  $\nu_0$  die dieser Konfigurationsänderung entsprechende Schwingungszahl, so ergibt sich durch Überlagerung derselben mit der Schwingungszahl (6) (Überlagerung der betreffenden Energiedifferenzen)

$$(7) \quad \nu = \nu_0 + A(m^2 - m'^2).$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie diejenige Darstellung, die Deslandres auf empirischem Wege für die von einem Bandenkopf auslaufenden Linien ursprünglich aufgestellt hat:

$$(8) \quad \nu = a + Am^2.$$

Schwarzschild versucht bereits bei den sogenannten Cyanbanden (die von Runge und Grotrian als Banden des Stickstoffs nachgewiesen sind), aus dem Vergleich des theoretischen Wertes (4) und des aus der Deslandresschen Darstellung (8) folgenden empirischen Wertes von  $A$  das Trägheitsmoment  $J$  der  $N_2$ -Molekel zu entnehmen. (Näheres s. u. bei f.)

c) Das Auswahlprinzip und die ultraroten Absorptionsbanden. Der von Schwarzschild vorausgesetzte Übergang  $m \rightarrow m'$  (Quantensprung um mehrere Einheiten) widerspricht dem zu Schwarzschilds Lebzeiten noch unbekanntem Auswahlprinzip, nach welchem der

Quantensprung höchstens eine Einheit betragen darf. Wir setzen also

$$(9) \quad m' = m - 1 \quad \text{oder} \quad m' = m + 1, \quad \text{eventuell} \quad m' = m$$

und erhalten aus (6) mit  $m' = m - 1$

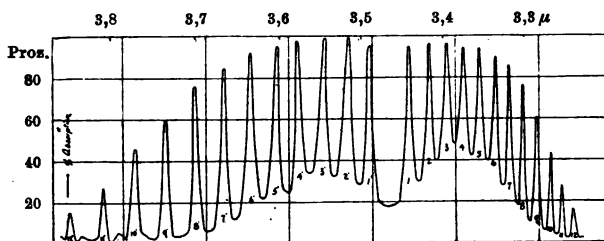
$$(6a) \quad \nu = A(2m - 1)$$

und aus (7) mit  $m' = m \mp 1$

$$(7a) \quad \nu = \nu_0 + A(\pm 2m - 1).$$

Von den drei nach dem Auswahlprinzip möglichen Übergängen (9) war in (6a) nur der erste zu berücksichtigen — der zweite würde auf eine negative Schwingungszahl führen —, in (7a) nur die beiden

Fig. 107.



Rotationschwingungsspektrum von HCl, aufgenommen von Imes mit einem Reflexionsgitter großen Auflösungsvermögens. Als Ordinate ist die Absorption in Prozenten, als Abszisse ein Ablenkungswinkel aufgetragen; die oben beigegebene Skala zeigt die zugehörigen Wellenlängen in  $\mu$ . Die Bandenmitte (siehe Lücke in der Zackenfolge) entspricht  $\lambda = 3,46 \mu$ .

ersten — der dritte würde bei der bisher eingehaltenen Näherung [Konstanz von  $A$ , d. h. Streichung von  $\Delta J_m$  in Gl. (2)] auf keine Bande, sondern auf die Einzellinie  $\nu = \nu_0$  führen.

Die Linienfolgen (6a) und (7a) sind gekennzeichnet durch die konstante Schwingungsdifferenz

$$(10) \quad \Delta \nu = 2A = \frac{h}{4\pi^2 J},$$

stellen also Systeme äquidistanter Linien dar. Bei (6a) haben wir ein solches System, bei (7a) je nach der Vorzeichenwahl zwei; sie gruppieren sich symmetrisch um die Schwingungszahl  $\nu = \nu_0 - A$ . Vergleiche die Fig. 107, die die ultraroten Absorptionsbanden von HCl bei  $3,5 \mu$  nach Imes<sup>1)</sup> darstellt.

Für beide Arten von Banden haben wir Beispiele in den ultraroten Absorptionsspektren (von Paschen auch als Emissionsspektren beobachtet). (6a) bezeichnen wir als reines Rotationsspektrum (beobachtet bei Wasserdampf von Rubens 1913 und Eva v. Bahr 1913), (7a) als Rotationsschwingungsspektrum (beobachtet bei HCl und H<sub>2</sub>O von denselben, neuerdings 1919 mit großer Präzision

<sup>1)</sup> Astrophys. Journ. 50, 251 (1919). Vgl. auch Sleator, ebenda 1917.

von Imes und Sleator bei HF, HCl, HBr). Die Rotationspektren liegen im ferneren Ultrarot, bei rund  $100 \mu$ , die Rotations-schwingungspektren im näheren Ultrarot bei einigen  $\mu$ . Damit die durch (7a) dargestellten Schwingungen dem eben genannten Wellenlängenbereiche angehören, darf  $\nu_0$  keine Elektronenschwingung sein, sondern muß eine Kernschwingung bedeuten, die selbst dem ultraroten Gebiete angehört. Auf die interessanten, noch nicht völlig geklärten Fragen, welche die Mitte der Linienfolge (7a) betreffen, soll hier nur kurz hingewiesen werden. Empirisch zeigen insbesondere die Untersuchungen von Imes und Sleator einwandfrei, daß in der Mitte der Linienfolge (7a) ein Glied fehlt (vgl. unsere Figur), derart, daß hier die Schwingungsdifferenz nicht wie sonst  $\Delta\nu$ , sondern  $2\Delta\nu$  beträgt. Theoretisch ist dies dahin zu deuten, daß der Zustand  $m = 0$  (rotationsfreie Molekel) nicht vorkommt, wofür auch die nähere Untersuchung der spezifischen Wärme von  $H_2$  bei tiefen Temperaturen spricht.

Zwischen den Rotationspektren und den Rotations-schwingungspektren derselben Molekel besteht ein interessanter Zusammenhang, auf den Eucken hingewiesen hat: Die Schwingungsdifferenzen  $\Delta\nu$  aufeinanderfolgender Linien sind in beiden Spektren im wesentlichen gleich. Theoretisch bedeutet dies nach Gl. (10), daß die Trägheitsmomente der Molekel in beiden Zuständen nicht wesentlich voneinander abweichen.

Die ursprüngliche Bjerrumsche Deutung der ultraroten Banden, die der Bohrschen Theorie vorausging, war naturgemäß eine andere. Bjerrum quantelte nicht das Impulsmoment, sondern die Energie der rotierenden Molekel. Als Schwingungsdifferenz benachbarter Rotationszustände erhielt er so

$$(10a) \quad \Delta\nu = \frac{h}{2\pi^2 J},$$

also das Doppelte unseres Wertes (10); derselbe Unterschied um den Faktor 2 ist uns bereits von S. 219 her bekannt, wo wir die Quantelung des Rotators und des Oscillators miteinander verglichen.

Eine empirische Entscheidung zwischen den Formeln (10) und (10a) wäre nur möglich, wenn man das Trägheitsmoment  $J$  der Molekel von anderer Seite her genau kennen würde, was nicht der Fall ist. Trotzdem kann heutzutage kein Zweifel sein, daß der Bjerrumsche Standpunkt der Energiequantelung zugunsten des Bohrschen Standpunktes zu verlassen ist.

Schon bei den ultraroten Bandenspektren zeigt sich, daß das Gesetz der äquidistanten Linienfolgen nur ein Näherungsgesetz ist, daß nämlich die aufeinanderfolgenden  $\Delta\nu$  einen deutlichen Gang besitzen, wie unmittelbar aus Fig. 107 zu ersehen ist. Wir erklären diesen Gang, wenn wir die genäherte Annahme eines konstanten, von  $m$  unabhängigen Trägheitsmomentes  $J$  fallen lassen und zu dem allgemeineren, unter a)

eingenommenen Standpunkte eines mit  $m$  langsam variablen Trägheitsmomentes  $J = J_m$  zurückkehren.

In noch höherem Grade ist die Veränderlichkeit des Trägheitsmomentes bei den sichtbaren Spektren zu berücksichtigen, denen wir uns nun zuwenden. Freilich ist es hier nicht die Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl  $m$ , die ins Gewicht fällt, sondern der Wechsel des Trägheitsmomentes bei der Konfigurationsänderung, die gleichzeitig mit dem Wechsel der Rotation auftritt [vgl. das unter b) Gesagte]. Wir unterscheiden daher jetzt das Trägheitsmoment  $J$  des Anfangszustandes vom Trägheitsmoment  $J'$  des Endzustandes.

Gleichzeitig verstehen wir, um die Betrachtung ins sichtbare Gebiet zu verlegen, unter  $\nu_0$  nicht mehr eine Kern-, sondern eine Elektronenschwingungszahl.

d) Allgemeine Form des Bandengesetzes. Wir bilden jetzt die Differenz des Deslandreschen Termes (4) für zwei Rotationsquantenzahlen  $m$  (Anfangszustand, Trägheitsmoment  $J$ ) und  $m' = m - \Delta m$  (Endzustand, Trägheitsmoment  $J'$ ):

$$\frac{h m^2}{8 \pi^2 J} - \frac{h m'^2}{8 \pi^2 J'} = \frac{h m^2}{8 \pi^2} \left( \frac{1}{J} - \frac{1}{J'} \right) + \frac{h m \Delta m}{4 \pi^2 J'} - \frac{h \Delta m^2}{8 \pi^2 J'}$$

Setzen wir, dem Auswahlprinzip und Gl. (9) entsprechend,  $\Delta m = \pm 1$  oder 0 und fügen überdies als Folge innerer Konfigurationsänderungen die Schwingungszahl  $\nu_0$  hinzu, so entsteht die allgemeine Bandenformel<sup>1)</sup>

$$(11) \quad \nu = \nu_0 \pm c_1 m + c_2 m^2.$$

Die Konstanten  $c_0, c_1, c_2$  haben folgende Bedeutung für den Übergang  $\Delta m = \pm 1$ :

$$(11a) \quad c_0 = \nu_0 - \frac{h}{8 \pi^2 J'}, \quad c_1 = \frac{h}{4 \pi^2 J'}, \quad c_2 = \frac{h}{8 \pi^2} \left( \frac{1}{J} - \frac{1}{J'} \right),$$

dagegen für den Übergang  $\Delta m = 0$ :

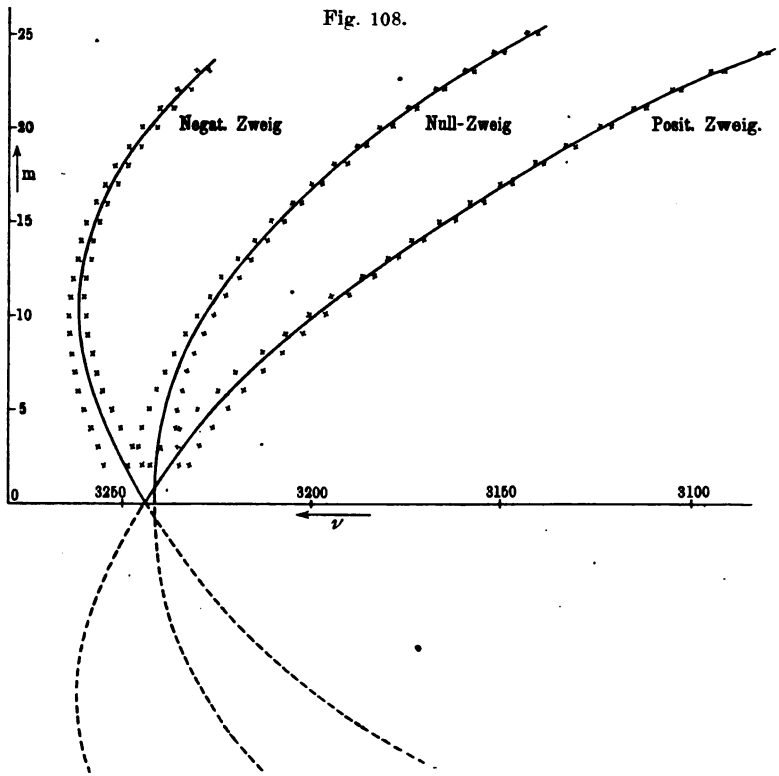
$$(11b) \quad c_0 = \nu_0, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = \frac{h}{8 \pi^2} \left( \frac{1}{J} - \frac{1}{J'} \right).$$

Wir haben also drei einander zugeordnete Linienreihen zu erwarten, entsprechend den drei Quantensprüngen  $+1, -1$  und  $0$ . Die beiden

<sup>1)</sup> Vgl. R. Fortrat, These, Paris 1914, S. 109 und namentlich T. Heurlinger, Untersuchungen über die Struktur der Bandenspektren, Dissertation Lund 1918, ferner Arkiv för Matematik, Astron. och Fysik 12 (1916); Physik. Zeitschr. 20, 188 (1919); Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 18, 241 (1919). In seiner Dissertation geht Heurlinger bei der Aufstellung der Gl. (11), die bei ihm übrigens in allgemeinerer Form erscheint, im wesentlichen empirisch vor; dagegen benutzt er in der Physik. Zeitschr. bereits das Auswahlprinzip und begründet mit ihm die gegenseitige Zuordnung der  $P$ - $Q$ - $R$ -Reihen. Unsere Darstellung schließt an W. Lenz, Verh. D. Phys. Ges. 31, 632 (1919) an.

ersten gehen durch Vorzeichenumkehr von  $m$  ineinander über und mögen als „positiver“ und „negativer“ Zweig unterschieden werden (bei Heurlinger als  $P$ - und  $R$ -Reihe bezeichnet); die dritte Reihe geht durch Vorzeichenumkehr von  $m$  in sich über und möge „Null-Zweig“ genannt werden (bei Heurlinger  $Q$ -Reihe).

Zur Veranschaulichung diene eine Art graphische Darstellung, wie sie wohl zuerst von Fortrat l. c. verwertet wurde: Auf der Abszissen-



achse werden die Schwingungszahlen  $\nu$ , auf der Ordinatenachse die Quantenzahlen  $m$  aufgetragen. Alle drei Reihen bilden sich dann in Parabeln mit horizontalen Symmetrieachsen ab. Der Nullzweig hat die Abszissenachse selbst zur Symmetrielinie, der positive und negative Zweig liegen symmetrisch zu Parallelen zur Abszissenachse. Das Spiegelbild des negativen Zweiges gegen die Abszissenachse setzt den positiven Zweig fort und umgekehrt, wie durch die punktierten Linien der Figur angedeutet ist. Die Bedeutung der Quantenzahl  $m$  bringt es mit sich, daß von den Parabelpunkten nur diejenigen mit ganzzahligen Ordinatenwerten physikalisch in Betracht kommen. Unsere Figur ist nach

messungen von Grebe und Holtz <sup>1)</sup> von Herrn Heurlinger entworfen und dem Verfasser freundlichst zur Verfügung gestellt. Sie bezieht sich auf H<sub>2</sub>O-Dampf und die Nähe von  $\lambda = 3064 \text{ \AA}$ . Der größeren Deutlichkeit wegen haben wir nicht die Meßpunkte selbst, sondern die Mitten der Dubletts, in die sich jede der drei Reihen zerlegt, durch Kurven verbunden. Wie man sieht, stimmt der allgemeine Verlauf der Kurven und ihrer Spiegelbilder vollkommen überein mit den Folgerungen, die wir aus der Theorie, Gl. (11), gezogen haben. Dagegen bleibt die theoretische Bedeutung der Dubletts (oder bei anderen Banden der Triplets) hier ebenso dunkel, wie bei den wasserstoffähnlichen Serienspektren. Was die quantitative Übereinstimmung mit Gl. (11) betrifft, so ist nach Heurlinger zu bemerken, daß sie zumal im Falle von Einfachlinien (z. B. Cyanbanden) befriedigt.

e) Die Stellung des Bandenkopfes im System der Serienlinien. Unsere Figur läßt aufs schönste den Ursprung und die Bedeutung der Bandenköpfe hervortreten. Ein Bandenkopf ist nicht, wie die Grenze der Linienserien, eine natürliche Häufungsstelle, sondern gewissermaßen eine zufällige. Die Linien rücken nicht unendlich dicht aneinander, sondern nur bis zu einem endlichen Maximum der Dichte. Dieses Maximum entsteht an den Scheitelpunkten beim Herunterloten der Parabelpunkte auf die Abszissenachse, in deren Nachbarschaft sich ersichtlich die Lote auf die Abszissenachse häufen würden. Bei dem Nullzweig entspricht der Bandenkopf dem Werte  $m = 0$ . Von dem positiven und negativen Zweig hat nur derjenige einen Bandenkopf, für welchen die Vorzeichen von  $c_1$  und  $c_2$  entgegengesetzt sind. Die analytische Bedingung für die Lage des Bandenkopfes lautet nach (11) ( $m$  vorübergehend als kontinuierliche Variable behandelt):

$$(12) \quad \frac{dv}{dm} = 0 = \pm c_1 + 2 c_2 m,$$

$$m = \frac{1}{2} \left| \frac{c_1}{c_2} \right| \quad \text{bzw.} = \text{der nächsten ganzen Zahl.}$$

Die Stellenzahl  $m$  wird also nicht, wie bei Deslandres, von dem Bandenkopf aus gezählt, sondern schreitet bei der Annäherung an den Bandenkopf und bei der darauffolgenden Entfernung stetig fort, entsprechend dem Umstande, daß der Bandenkopf keine eigentliche Singularität des Bandengesetzes bedeutet.

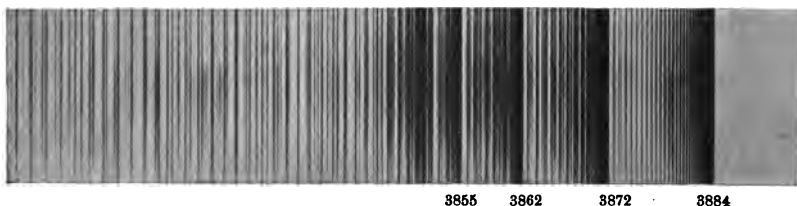
Diese neue und wesentliche Auffassung von der Natur des Bandenkopfes geht auf Arbeiten von J. N. Thiele <sup>2)</sup> zurück und ist überzeugend ausgearbeitet von Fortrat und Heurlinger im Zusammenhang mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **39**, 1243 (1912); bei Heurlinger, Diss., Tab. III, S. 30 in der hier aufgetragenen Weise geordnet und numeriert.

<sup>2)</sup> Astrophys. Journ. **6**, 65 (1897); Kopenhagener Akad. 1899 S. 143.

der Frage: An welche Stelle des Bandenspektrums ist der Nullpunkt für die Zählung von  $m$  zu verlegen? Fortrat gibt darauf in seiner These (l. c.) folgende Antwort: Im regelmäßigen Fortschreiten der Bandenlinien treten zuweilen Störungen, Anomalitäten der Schwingungszahl, und zwar paarweise auf; für die formelmäßige Darstellung des Bandengesetzes ist es vorteilhaft, den Nullpunkt der Zählung in die Mitte des Störungspaares zu legen, so also, daß den gestörten Linien entgegengesetzte Ordnungszahlen  $\pm m$  zugeordnet werden. Ein neues wichtiges Kriterium bringt Heurlinger bei: Er bemerkt, daß die Intensität der Bandenlinien ganz ähnlich wie bei den ultraroten Spektren (vgl. Fig. 107) von einer gewissen Stelle aus beiderseits steil zunimmt, um dann wieder abzunehmen; die Intensitätskurve der Bandenlinien hat also eine scharfe

Fig. 109. C B A



Cyanbande  $\lambda$  3884 aus dem Kohlebogen. An den Kanten erscheinen die Linien, die nicht mehr aufgelöst sind, als kontinuierlicher schwarzer Streifen. Zweite Ordnung eines großen Konkavgitters. Lange Wellen rechts.

Einsenkung zwischen zwei beiderseitigen Erhebungen. Die Stelle der Einsenkung liefert in Übereinstimmung mit dem Falle der ultraroten Spektren den Nullpunkt für die Zählung von  $m$ , und zwar erweist sich die so erhaltene Regel konform mit der aus den Störungen abgeleiteten.

Es versteht sich von selbst, daß nur bei einer bestimmten, durch physikalische Merkmale festgelegten Zählung von  $m$  unsere Koeffizienten  $c$  in der Bandenformel (11) den bestimmten physikalischen Sinn haben können, der ihnen durch unsere Gl. (11 a) und (11 b) beigelegt wird.

f) Numerisches über die Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$ . Das klassische Beispiel für die Bandentheorie sind die sogenannten Cyan- $(N_2)$ -Banden. Sie bestehen aus Einfachlinien und folgen dem Gesetze (11) mit besonderer Schärfe. Heurlinger hat sie einer genauen Neubearbeitung und teilweisen Neumessung unterzogen. In einigen dieser Banden gibt es über 100 Linien (z. B.  $\lambda = 4216$ , A-Serie von  $m = -77$  bis  $m = +97$ ), mit Ausnahme von  $m = 0$  sämtlich vorhanden, wenn auch in der Nähe der Bandenkante ( $m = -15$  bis  $m = -30$ ) naturgemäß nicht trennbar, der ganze Linienkomplex in gesetzmäßiger Folge geordnet.

Wir geben in Fig. 109 eine allgemeine Anschauung von diesen Banden und stellen in der darauf folgenden Tabelle die Resultate ihrer



Berechnung durch Heurlinger zusammen. Es handelt sich um vier Bandensysteme, deren jedes noch in mehrere Teilbanden zerfällt. Die Bandensysteme sind je durch die Wellenlänge ihres langwelligsten Bandenkopfes bezeichnet (vgl. die erste Spalte der Tabelle). Unsere Figur stellt das zweite dieser Systeme dar, welches von der Wellenlänge  $\lambda = 3884$  ausgeht. Die an diesen Bandenkopf anschließende Teilserie ist in der Tabelle mit  $A$  bezeichnet. Bei  $\lambda = 3872$  beginnt die Teilbande  $B$ , bei  $\lambda = 3862$  die Teilbande  $C$ . Eine weitere Teilbande mit dem Kopf  $\lambda = 3855$  ist in der Figur zu sehen, aber von Heurlinger nicht berechnet. Jede Teilbande zerlegt sich noch in einen positiven und negativen Zweig, ein „Nullzweig“ fehlt hier bezeichnenderweise durchweg (s. u.). In analoger Weise bauen sich die anderen Bandensysteme  $\lambda = 3590$ ,  $\lambda = 4216$  usw. aus Teilbanden  $A, B, C$  usw. auf. Wir sehen nun

$\lambda$	$c_1$			100 $c_2$		
	$A$	$B$	$C$	$A$	$B$	$C$
3590	—	3,88	3,80	—	4,5	4,1
3884	3,84	3,81	3,88	6,8	6,4	5,6
4216	3,83	3,80	3,78	8,5	8,2	7,6
4606	3,85	3,82	—	10,1	9,7	—

Die  $c_1$  stimmen in allen zehn Banden sehr nahe überein; die  $c_2$  sind etwa 100 mal so klein und weichen untereinander stärker ab. Das ist aber gerade nach den Formeln (11 a) zu erwarten.  $c_1$  ist proportional mit  $1/J'$ , behält also seinen Wert merklich bei, solange die Gestalt der Molekel sich nicht erheblich ändert. Dagegen ist  $c_2$  proportional mit

$$\frac{1}{J} - \frac{1}{J'}$$

diese Differenz ist gegen Gestaltsänderungen offenbar viel empfindlicher, als jeder der beiden Teile, aus denen sie sich zusammensetzt. Auch die Kleinheit von  $c_2$  im Verhältnis zu  $c_1$  wird durch unsere Darstellung unmittelbar verständlich.

Eine weitere Probe liefert die absolute Größe von  $c_1$ . Um sie mit unserer theoretischen Formel (11 a) vergleichen zu können, haben wir zu bedenken, daß Heurlinger mit Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ), unsere Theorie mit Schwingungszahlen ( $\text{sec}^{-1}$ ) rechnet. Um erstere auf letztere zurückzuführen, haben wir mit  $c = 3 \cdot 10^{10}$  zu multiplizieren, also auch  $c_1$  zu ersetzen durch  $cc_1$ . Wir berechnen daraufhin nach (11 a)

$$(13) \quad J' = \frac{h}{4\pi^2 cc_1} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27}}{12\pi^2 \cdot 3,8 \cdot 10^{10}} = 1,4 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2.$$

Andererseits ergibt sich bei zwei Stickstoffatomen (Masse =  $14 \cdot m_H = 14 \cdot 1,6 \cdot 10^{-24}$  g), die beispielsweise im molekularen Abstände  $10^{-8}$  cm

voneinander angeordnet sind, als Trägheitsmoment um ihre Mittelachse

$$J = 2 \cdot 14 \cdot m_H \cdot (5 \cdot 10^{-9})^2 = 1,1 \cdot 10^{-39} \text{ g cm}^2.$$

Unser voriger Wert von  $J'$  fällt also ganz in die zu erwartende Größenordnung; dagegen hat Schwarzschild auf Grund der unvollkommenen Formel (7) als Trägheitsmoment von  $N_2$  gefunden

$$J = 40 \cdot 10^{-39},$$

was zweifellos zu groß ist.

Ohne Begründung<sup>1)</sup> wollen wir hinzufügen: Verschiedene Merkmale der Cyanbanden sprechen dafür; daß die  $N_2$ -Molekel im Gegensatz zu unserem Modell derselben in Fig. 23 im ganzen kein resultierendes Impulsmoment um die Verbindungslinie der Kerne besitzen darf, nämlich erstens das Fehlen des „Nullzweiges“, zweitens das Vorhandensein sämtlicher Bandenlinien bis herab zu  $m = \pm 1$  (hätte die Molekel ein Impulsmoment 6, wie unser Modell mit seinen 6 im ersten Quantenringe umlaufenden Elektronen, so würden neben der stets fehlenden Linie  $m = 0$  auch die Nachbarlinien  $m = \pm 1$  bis  $m = \pm 6$  nicht erscheinen dürfen; z. B. fehlt bei den  $H_2O$ -Banden  $\lambda = 3064$  außer  $m = 0$  auch  $m = \pm 1$ , wie aus Fig. 108 zu entnehmen ist), drittens und letztens das Verhalten der Cyanbanden im Magnetfelde (Fehlen einer Zeemanaufspaltung).

Diese Merkmale sind ebensoviel Gründe gegen die Stichhaltigkeit unseres früheren Modells von  $N_2$ .

Gleichzeitig mit dem  $N_2$ -Modell müssen wir offenbar auch unser analog gebautes Modell der  $O_2$ -Molekel (Fig. 22) fallen lassen. Da durch das Folgende auch das Bohrsche Modell der  $H_2$ -Molekel widerlegt wird, kommen wir zu dem Schluß, daß wir zurzeit noch von keinem Molekularmodell die quantitativen Einzelheiten kennen.

g) Die Viellinienspektren. Als Abstand benachbarter Linien in der Nähe der Stelle  $m = 0$  ergibt sich nach Gl. (11) der schon in Gl. (10) angemerkte Wert

$$\Delta\nu = c_1 = \frac{h}{4\pi^2 J}$$

Bei den Cyanbanden war  $c_1 = \Delta\nu = 3,8$ , woraus sich ergibt  $\Delta\lambda = 0,6 \text{ \AA}$ . Wie aber, wenn das Trägheitsmoment erheblich kleiner wird, z. B. beim Übergang von  $N_2$  zu  $H_2$  14 mal so klein oder, wegen kompakterer Bauart der Wasserstoffmolekel, noch kleiner? Dann rücken die Linien weit auseinander und der Bandencharakter verflüchtigt sich. Dazu kommt, daß die Zahl der Bandenlinien von beobachtbarer Stärke mit abnehmendem Trägheitsmoment abnehmen muß, was zu dem gleichen Ergebnis, der Verflüchtigung des Bandencharakters, führt. Je kleiner nämlich das Trägheitsmoment, desto geringer ist nach der Quanten-

<sup>1)</sup> Näheres hierüber siehe bei W. Lenz, l. c.

statistik bei gegebener Temperatur die Anzahl der Molekeln, die mit einem beträchtlichen Werte  $mh$  des Rotationsimpulses begabt sind. Wir erinnern daran, daß bei sehr tiefen Temperaturen (unterhalb  $200^{\circ}$  abs.) die Rotation der  $H_2$ -Molekel mehr und mehr abstirbt und sich der Wasserstoff in seinem thermischen Verhalten dem der einatomigen Gase nähert. Ohne auf das Quantitative eingehen zu wollen, folgern wir hieraus, daß bei gewöhnlichen Temperaturen jedenfalls die höheren Rotationsquantenzahlen statistisch unterdrückt werden und dementsprechend, daß die Intensität in den Linienfolgen des Viellinienspektrums nach wenigen Gliedern zu Null abklingen muß.

Wir erwarten also beim Wasserstoff-Bandenspektrum Folgen geringer Linienzahl mit weitem Linienabstand. Vom Zusammentreten der Linien zu Bandenköpfen kann unter diesen Umständen keine Rede mehr sein. Schieben sich viele solche kurze Linienfolgen durcheinander, so haben wir den Charakter des Viellinienspektrums, ein Gewirr von Linien ohne Kannelierung oder sonst augenfällige Gesetzmäßigkeiten.

Wir erwähnten schon S. 237, daß Fulcher und Croze aus dem Viellinienspektrum einzelne zusammengehörige Systeme herausgehoben haben, die dem Bandengesetz genügen und ihre Zusammengehörigkeit insbesondere durch gleiches Verhalten im Zeemaneffekt zu erkennen geben, kopflose Banden von beispielsweise sechs Linien, gewissermaßen Torsen eigentlicher Bandenfolgen. Der Linienabstand ist bei ihnen

$$\Delta\nu = c_1 = \text{rund } 280,$$

also 70 mal so groß wie bei den Cyanbanden. Daraus berechnet sich als Trägheitsmoment der  $H_2$ -Molekel nach dem Vorbilde von Gl. (13)

$$J = 1,85 \cdot 10^{-41}.$$

Der von Debye aus dem Bohrschen  $H_2$ -Modell berechnete Wert ist  $2,9 \cdot 10^{-41}$ , also erheblich größer. Dagegen nähert sich unser Wert der von Reiche<sup>1)</sup> nach dem Verhalten der spezifischen Wärme geforderten ungefähren Zahl  $2 \cdot 10^{-41}$ .

Wir müssen uns vorstellen, daß die  $H_2$ -Molekel sehr mannigfacher Zustände fähig ist mit vielleicht anderen Werten des Trägheitsmomentes, die zu anderen Linienfolgen des Spektrums Anlaß geben. Die bisher zusammengeordneten Linien bilden nur einen winzigen Bruchteil der Gesamtlinien..

Im Mittelpunkt unseres Interesses stehen die Folgerungen, die sich aus unserer Auffassung des Viellinienspektrums für das Molekularmodell von  $H_2$  ergeben. Wäre das Bohrsche Modell mit seinen zwei gleichmäßig im ersten Quantenringe umlaufenden Elektronen richtig, so besäße die Molekel im Normalzustande ein ihrem Impulsmoment proportionales magnetisches Moment um die Kernverbindungsline; dann

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 58, 682 (1919).

aber müßten alle Bandenlinien, die von diesem Molekularzustande aus emittiert werden, einen Zeemaneffekt zeigen, ähnlich wie die Balmerlinien, deren Zeemaneffekt nach § 5 des 6. Kapitels ebenfalls auf dem magnetischen Momente des umlaufenden Elektrons beruht. Tatsächlich besteht das Viellinienspektrum aus einem bisher unentwirrbaren Gemisch von magnetisch unempfindlichen und empfindlichen Linien. Insbesondere zeigen die oben genannten Banden von Fulcher und Croze keinen Zeemaneffekt. Wir müssen deshalb annehmen, daß in diesem, wie wohl überhaupt im Normalfalle, die  $H_2$ -Molekel kein magnetisches Moment besitzen kann. Im angeregten Zustand mag dies indessen vorübergehend auftreten, worin wir den Grund für das Vorkommen auch von magnetisch empfindlichen Bandenlinien sehen. Wir fassen zusammen: Das magneto-optische Verhalten des Viellinienspektrums zusammen mit dem sonstigen diamagnetischen Verhalten des Wasserstoffgases spricht sehr dafür, daß die Wasserstoffmolekel im Normalzustande kein magnetisches Moment besitzen kann, wie es die umlaufenden Elektronen des Bohrschen Modells erzeugen müßten. Wie das richtige Modell der Wasserstoffmolekel aussehen muß, läßt sich hiernach im allgemeinen vermuten; die quantitativ genaue Bestimmung desselben scheint aber großen mathematischen Schwierigkeiten zu begegnen. Wegen aller näheren Angaben muß auf die wiederholt zitierte Arbeit von Lenz verwiesen werden. Dieser Arbeit und freundlichen mündlichen Mitteilungen von Herrn Lenz sind die vorstehenden und folgenden Angaben entnommen.

Als allgemeine die  $H_2$ -Molekel betreffende Ergebnisse der Untersuchung von Lenz heben wir hervor: Sie stützt unsere S. 238 geäußerte Ansicht, daß im Sinne von Dufour<sup>1)</sup> und entgegen der Meinung von Fabry und Buisson das Viellinienspektrum der Wasserstoffmolekel zuzuschreiben ist. Sie unterstreicht die S. 285 geäußerten Einwände gegen das Bohrsche Modell der  $H_2$ -Molekel. Indem sie aus dem Viellinienspektrum ein kleineres Trägheitsmoment entnimmt, weist sie auf eine stabilere kompaktere Anordnung der beiden H-Kerne und Elektronen hin, aus denen sich die  $H_2$ -Molekel aufbaut, und begegnet sich darin mit dem aus der Dissoziationswärme (S. 283) zu ziehenden Schlusse: Diese ist in Wirklichkeit erheblich größer, die Molekel also erheblich stabiler, als man nach dem Bohrschen Modell erwarten sollte. —

Ein lehrreiches Zwischenglied zwischen dem Viellinienspektrum des Wasserstoffs und den gewöhnlichen Bandenspektren bildet das schon S. 237 genannte Viellinienspektrum des Heliums. Es ist entdeckt von Goldstein (1913); Fowler hat es ausgemessen, aber seine Resultate bisher nur unvollständig mitgeteilt. Der Bandencharakter ist bei diesem Spektrum zwar noch unverkennbar, aber lange nicht so ausgeprägt wie z. B. bei den Cyanbanden. Die Linienfolgen sind zum

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 10, 124 (1909), besonders S. 134 ff.

Teil kopflos, zum Teil mit einem Bandenkopf ausgestattet. Die Linienzahl beträgt in der von Fowler gemessenen Gruppe 11, der Linienabstand ist  $\Delta\nu = 30$ . Als Trägheitsmoment würde hieraus nach Gl. (10) folgen

$$J = 1,7 \cdot 10^{-40},$$

also etwa zehnmal größer wie bei  $H_2$  und zehnmal kleiner wie bei  $N_2$ . In diesen Zahlen kommt die Mittelstellung unseres Spektrums gegenüber dem Wasserstoff-Viellinienspektrum einerseits und den eigentlichen Bandenspektren andererseits zum Ausdruck.

Was sollen wir aber von dem „Trägheitsmomente“ des Heliums denken? Das Trägheitsmoment des He-Atoms ist praktisch gleich Null; es kann sich also nur um das Trägheitsmoment einer vorübergehend existierenden „He-Molekel“ handeln! Ihre Entstehungsweise können wir uns nach Lenz folgendermaßen näher führen: Zwei He-Atome mögen sich im angeregten Zustande befinden, derart, daß von den beiden He-Elektronen jedes Atoms eines weiter als gewöhnlich vom Kern entfernt ist. Zwei solche He-Atome gleichen zwei Wasserstoffatomen, bestehen nämlich je aus einem äußeren Elektron und einem einfach positiv geladenen Restatom. Sie werden also eine ähnliche Bindung eingehen können wie zwei Wasserstoffatome, und mögen daher zu einer wenig stabilen  $He_2$ -Molekel zusammentreten.

Dabei sind die Erregungsbedingungen für H und He entgegengesetzt. Bei H entsteht das Viellinienspektrum leichter (bei geringeren Spannungen) als das sogenannte „Vierlinienspektrum“ der Balmerlinien  $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ ; bei He erfordert dagegen das Viellinienspektrum stärkere Anregung (kondensierte Entladung und große Stromdichte) als die gewöhnlichen Serienspektren. Dies scheint mit der vorstehenden Auffassung wohl verträglich zu sein, nach der als Vorbedingung für die Entstehung der „ $He_2$ -Molekel“ eine erhebliche Auflockerung der He-Atome gefordert wurde.

Die Regel von S. 222, nach der die Bandenspektren der Molekel, die Linienspektren dem Atom zukommen, erfährt durch den Fall des He-Bandenspektrums eine eindringliche Beleuchtung; hier zwingt uns der spektrale Charakter des Bandenspektrums geradezu, die vorübergehende Existenz einer  $He_2$ -Molekel zu fordern; da diese hier nur für den Fall elektrischer Anregung angenommen wird, so widerspricht sie durchaus nicht den sonstigen chemischen Erfahrungen, die es stets nur mit unangeregten Molekeln zu tun haben.

h) Allgemeine Struktur und Darstellung der Bandensysteme. Wie insbesondere in Fig. 109 zum Ausdruck kam, besteht ein Bandensystem in der Regel aus mehreren Teilbanden, die sich an verschiedene Bandenköpfe anschließen. Sie erscheinen bei geringerer Auflösung als die bekannten Kannelierungen der Banden. Wie ist diese Erscheinung im Sinne unserer Theorie aufzufassen?

Bisher haben wir nur von den Koeffizienten  $c_1 c_2$  unserer Bandenformel gesprochen, die den Einfluß der Rotationen enthalten. Jetzt müssen wir von dem Koeffizienten  $c_0$  handeln, der aus den inneren Konfigurationsänderungen der Molekel entspringt.

Wir gehen dabei am besten nochmals auf die ultraroten Spektren zurück. Bei den reinen Rotationsspektren, Gl. (6a), war  $c_0 = 0$ . Bei den Rotationsschwingungsspektren, Gl. (7a), trat die Kernschwingung  $\nu_0$  auf und war  $c_0 = \nu_0 - A$ . Nehmen wir an, daß z. B. im Falle von HCl die beiden Kerne rein harmonisch an ihre Ruhelage gebunden sind, so erfolgt ihre gegenseitige Bewegung im Rhythmus der Grundschiwingung  $\nu_0$ . In den wirklichen Molekeln ist die Bindung sicher nicht genau harmonisch. In diesem Falle treten in der gewöhnlichen klassischen Behandlung des Schwingungsvorganges auch die Oberschwingungen  $2\nu_0, 3\nu_0 \dots$  auf und das Bohrsche Korrespondenzprinzip lehrt (S. 534), daß dann bei quantentheoretischer Behandlung Konfigurationsänderungen zu betrachten sind, deren Energieunterschiede den Oberschwingungen  $2\nu_0, 3\nu_0 \dots$  zugeordnet sind und deren Beiträge zum Schwingungsvorgang annähernd durch  $2\nu_0, 3\nu_0$  dargestellt werden (um so genauer, je mehr sich der Bewegungsvorgang dem harmonischen nähert). Wir erwarten also mit Kemble<sup>1)</sup> bei den Rotationsschwingungsspektren zu einer bei  $\nu_0$  gelegenen Bande solche bei annähernd  $2\nu_0, 3\nu_0 \dots$ . Bei HCl hatten wir z. B. eine Bande bei  $3,5\mu$  (vgl. Fig. 107). Wir erwarten entsprechende Banden bei  $1,7\mu, 1,2\mu$  usw. Solche zugeordneten Bandensysteme („Oberbanden“ und bei mehreren inneren Freiheitsgraden „Kombinationsbanden“) sind in der Tat nachgewiesen und von Hettner<sup>2)</sup> aufs sorgfältigste diskutiert worden.

Im Ultraroten liegen diese zusammengeordneten Bandensysteme weit getrennt. Transformieren wir aber den Vorgang ins Sichtbare, indem wir voraussetzen, daß außer der Kernkonfiguration auch die Elektronenkonfiguration sich ändert, daß also in dem Bandenkoeffizienten  $c_0$  neben der Kernschwingung  $\nu_{0k}$  auch eine Elektronenschwingung  $\nu_{0e}$  vorkommt ( $\nu_{0e} \geq \nu_{0k}$ ), so erhalten wir für die nunmehrige Lage der Teilbanden einen Wellenlängenunterschied  $\Delta\lambda$ , der klein ist gegen  $\lambda$ , also zwei Teilbanden, die wenig getrennt sind. Z. B. berechnet man im Falle der tatsächlich beobachteten HCl-Banden  $\lambda = 3,46\mu$  und  $\lambda = 1,76\mu$ :  $\Delta\lambda = 1,70\mu$ ,  $\Delta\nu = 2800 \text{ cm}^{-1}$ . Würden dieselben Vorgänge im Sichtbaren bei  $3000 \text{ \AA}$  erscheinen, was man durch Hinzufügung eines geeigneten  $\nu_{0e}$  gedanklich erreichen könnte, so würde das  $\Delta\nu$  der so entstehenden Bandenköpfe zwar das gleiche bleiben, aber das  $\Delta\lambda$  würde sich nach der Formel  $\Delta\lambda = \Delta\nu\lambda^2$  verkleinern zu  $\Delta\lambda = 250 \text{ \AA}$ . Von derselben Größenordnung sind in der Tat die  $\Delta\lambda$ ,

<sup>1)</sup> Phys. Rev. 8, 701 (1916).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Phys. 1, 351 (1920).

die man aus der ersten Spalte der Tabelle auf S. 559 im Falle der Cyanbanden entnimmt.

Wir sehen also in den Folgen von Bandensystemen und weiterhin in den Kannelierungen einer gewöhnlichen Bande das Abbild des Systems der ultraroten Kernschwingungen, ihrer Grund- und Oberschwingungen, ins Sichtbare geworfen durch eine gleichzeitige Änderung in der Elektronenkonfiguration der Molekel.

Auf Grund dieser Anschauung ist nun der Weg gewiesen zur theoretischen Analyse des Bandenkoeffizienten  $c_0$  in Gl. (11). Vorab ist zu betonen, daß, wenn wir im vorausgehenden kurz von Kernschwingung sprachen, wir quantentheoretisch darunter die (durch  $h$  dividierte) Energiedifferenz bei der Änderung des Kernschwingungszustandes zu verstehen haben. Auch die Kernschwingung kann und muß gequantelt werden; die Quantenzahl der Anfangsschwingung sei  $p$ , die der Endschwingung  $p'$ . Hätten wir rein harmonische Schwingungen, so würde die Energie (als Vielfaches der Schwingungszahl) mit der Quantenzahl  $p$  proportional gehen. Haben wir unharmonische Schwingungen, so tritt eine Reihenentwicklung nach der Quantenzahl  $p$  auf<sup>1)</sup>, die wir bei einem vom harmonischen nicht erheblich abweichenden Schwingungszustand mit der zweiten Potenz abbrechen können. Für die durch  $h$  dividierte Energie der Anfangs- und Endschwingung schreiben wir:

$$ap + bp^2 \quad \text{bzw.} \quad a'p' + b'p'^2.$$

Ihre Differenz definiert quantentheoretisch das, was wir früher die Kernschwingungszahl\* nannten:

$$(14) \quad \nu_{0k} = ap + bp^2 - (a'p' + b'p'^2).$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (7a) für  $\nu_0$  ein, so erhalten wir die zusammenfassende analytische Darstellung eines ultraroten Bandensystems. Gegenüber diesem durch die Kernquantenzahlen  $p, p'$  gegebenen Zuordnungsgesetz der Bandenköpfe („Bandkantengesetz“) kann man das durch die Rotationsquantenzahl  $m$  gegebene Liniengesetz als „Feinstruktur“ der Bande bezeichnen. Derselbe Ausdruck (14) gibt aber auch die analytische Darstellung des Koeffizienten  $c_0$  in Gl. (11) für die sichtbaren Banden; nur ist in diesem Falle noch die Elektronenschwingungszahl  $\nu_{0e}$  hinzuzufügen. Schreiben wir, um die Fälle (11a) und (11b) zusammenzufassen, für den von  $p$  und  $p'$  unabhängigen, im wesentlichen durch  $\nu_{0e}$  gegebenen Bestandteil von  $c_0$  im Anschluß an Deslandres  $K$ , so entsteht

$$(15) \quad c_0 = ap + bp^2 - (a'p' + b'p'^2) + K.$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Heurlinger, Zeitschr. f. Phys. 1, 82 (1919).

Auch die Konstante  $c_2$  wechselt von Kopf zu Kopf, hängt also von den Kernquantenzahlen  $p, p'$  ab; wir schreiben deshalb  $c_2(p, p')$ . Dagegen ist nach Ausweis unserer Tabelle von S. 559  $c_1$  innerhalb eines Bandensystems merklich konstant, weshalb wir weiterhin bei  $c_1$  die Argumente  $p, p'$  nicht hinzufügen werden. Unser früheres Bandengesetz (11), das zunächst nur die Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl  $m$  zum Ausdruck brachte, erweitert sich hiernach zur Darstellung des ganzen Bandensystems in Abhängigkeit von den Kernquantenzahlen  $p$  und  $p'$  folgendermaßen:

$$(16) \quad \nu = K + ap + bp^2 - (a'p' + b'p'^2) + c_1 m + c_2(p, p') m^2.$$

Wir sind somit genau zu derjenigen Formel gekommen, auf die auch Deslandres<sup>1)</sup> von seinem ursprünglichen Ansatz (8) aus im Verlauf rein empirischer Untersuchungen geführt worden ist und die er einer Studie vom Jahre 1919 zugrunde legt. Da die Konstante  $K$  einem Elektronenübergange entspricht, hängt sie noch von zwei weiteren ganzen Zahlen  $n$  und  $n'$ , den Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes dieses Überganges, ab. Auch die übrigen Koeffizienten der Formel (16) wechseln mit der Art dieses Überganges, hängen also ebenfalls noch von den zwei „Elektronenquantenzahlen“  $n$  und  $n'$  ab. Das Gesamtsystem der Banden einer Molekel erscheint somit schließlich in Gl. (16) als Funktion von fünf Quantenzahlen  $m, p, p', n, n'$ , entsprechend dem Aufbau des Gesamtvorganges der Bandenemission aus Rotationen, Kernschwingungen und Elektronenübergängen. —

Worauf es bei diesem Nachtrage vor allem ankam, war zweierlei: Einmal wollten wir auf die Bandenspektren als die eigentliche Quelle für die Kenntnis der Molekularmodelle und als Unterlage für ein hoffnungsvolles neues Kapitel hinweisen, welches sich demnächst unseren Betrachtungen über die Atommodelle anschließen wird. Sodann wünschten wir dem Leser den Eindruck der Zuverlässigkeit unserer Molekularmodelle zu benehmen, den wir durch die bildliche Darstellung derselben im zweiten Kapitel hervorgerufen haben.

## 21. Der Aufbau der Kerne.

Am Ende vom 2. Kapitel haben wir einander gegenübergestellt: Atomphysik und Kernphysik. Während die Atomphysik Aufgabe der Gegenwart ist, wiesen wir die Kernphysik der Zukunft zu. Inzwischen hat Rutherford durch Zerlegung des Stickstoffs das Gebiet der Kernphysik erfolgreich beschritten. Wir werden daher nicht umhin können, das Wenige hier beizubringen, das sich vom theoretischen Standpunkte zurzeit über die Probleme der Kernphysik sagen läßt.

<sup>1)</sup> Compt. rend., Dezember 1919, S. 1365, Formel (6).



Die Radioaktivität zeigt, daß die Kerne der radioaktiven Atome Heliumkerne und Elektronen enthalten, die sie als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen abgeben. Daß auch Wasserstoffkerne als Zerfallsprodukt auftreten können, wurde vielfach vermutet und wird durch eine Untersuchung von Marsden und Landsberry (S. 96) wahrscheinlich gemacht. Als Bausteine der Kerne kommen hiernach in Betracht: Heliumkerne, Wasserstoffkerne und Elektronen.

Auf diese Bausteine weisen auch die Regelmäßigkeiten in den Atomgewichten hin. Wir besprachen S. 94 die alternierenden Reihen von Atomgewichten der Form  $4n$  und  $4n - 1$ , denen als Ordnungszahlen  $2n$  und  $2n - 1$  entsprechen. Die Atomgewichte der Form  $4n$  werden vermutungsweise aufgebaut aus  $n$  He-Kernen; dem entspricht als Kernladung (Ordnungszahl)  $2n$ . Die Atomgewichte von der Form  $4n - 1$  würden nach derselben Vermutung aufgebaut sein aus  $n - 1$  He-Kernen und 3 H-Kernen; ihre Kernladung betrüge zunächst  $2(n - 1) + 3 = 2n + 1$ ; um von hieraus auf die Ordnungszahl  $2n - 1$  zu kommen, müssen wir dem Kern noch zwei Elektronen als integrierende Bestandteile hinzufügen. Übrigens ist dies nur eine (wenn auch die einfachste) Art des Aufbaues; man könnte statt dessen die Anzahl  $x$  der He-Kerne kleiner und dafür die Anzahl  $y$  der H-Kerne und  $z$  der Elektronen größer nehmen entsprechend den Diophantischen Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{At.-Gew.} & \dots = 4x + y, \\ \text{Ordnungszahl} & = 2x + y - z. \end{aligned}$$

Die regelmäßige Aufeinanderfolge  $4n$  und  $4n - 1$  der Atomgewichte ist besonders ausgeprägt in der Reihe der Elemente zwischen O,  $Z = 8$ , und Ca,  $Z = 20$ . Eine Ausnahme macht gegen Ende dieser Reihe A,  $Z = 18$ , welches nicht das At.-Gew. 36, sondern abgerundet 40 besitzt; diese Ausnahme trifft zusammen mit der sonstigen Ausnahmestellung von A im periodischen System. Gehen wir andererseits in derselben Reihe über O hinaus einen Schritt weiter nach links, so stoßen wir abermals auf eine Ausnahme: N,  $Z = 7$  hat nicht das At.-Gew.  $4n - 1 = 15$ , sondern das At.-Gew.  $4n - 2 = 14$ . Der N-Kern muß daher bei einfachster Annahme nicht aus 3 He-Kernen, 3 H-Kernen und 2 Elektronen, sondern aus 3 He-Kernen, 2 H-Kernen und 1 Elektron bestehen. Vielleicht kann man sagen, daß der Aufbau mit drei H-Kernen, der zum At.-Gew. 15 führen würde, instabil ist und vielleicht kann man vermuten, daß auch in dem Aufbau mit zwei H-Kernen, der das wirkliche At.-Gew. 14 liefert, die H-Kerne weniger fest gebunden sind, wie bei anderen Elementen.

Rutherford fand nun, daß, wenn Luft oder reines Stickstoffgas mit den  $\alpha$ -Strahlen von RaC bombardiert wird, Kerne großer Geschwindigkeit (vermutlich H-Kerne, „H-Strahlen“) auftreten. Diese werden erkannt an ihrer abnormen Reichweite, viermal so groß als die Reichweite der

$\alpha$ -Strahlen, und sind mit einem Zinkblendeschirm durch ihre Szintillationen sicher nachzuweisen und von den primären  $\alpha$ -Strahlen zu unterscheiden. Es versteht sich von selbst, daß Rutherford alle Vorsichtsmaßregeln angewandt hat, um den Ursprung der H-Kerne aus dem Stickstoff sicherzustellen und sich nicht durch das etwaige Vorhandensein von Wasserdampf oder von Wasserstoffverbindungen in den Gefäßwänden täuschen zu lassen. Bei den dem Stickstoff im periodischen System benachbarten Elementen, C und O, die nach unserer Anschauung lediglich aus He-Kernen bestehen sollen (oder können), wurden keine H-Strahlen beobachtet. Die H-Strahlen werden nur durch solche Stöße der  $\alpha$ -Strahlen erzeugt, die den N-Kern unmittelbar treffen oder in Abständen kleiner als  $3 \cdot 10^{-13}$  cm an ihm vorbeigehen, und entnehmen ihre Geschwindigkeit aus der Energie der primären  $\alpha$ -Strahlen. Dagegen ist die Beteiligung von He-Kernen und Elektronen am Aufbau des N-Kerns von Rutherford bisher nicht nachgewiesen.

Wenn wir oben als Bausteine der Kerne bezeichneten: He-Kerne, H-Kerne und Elektronen, so soll damit nicht gesagt sein, daß dies schon die letzten Bausteine wären. Vielmehr ist die Vorstellung kaum zu vermeiden, daß der He-Kern aus 4 H-Kernen bestehe, die durch zwei Elektronen zusammengehalten werden. Diese Ansicht vertritt Rutherford schon in seiner ersten Arbeit zur Kernphysik von 1914<sup>1)</sup> und führt sie weiter aus in seiner letzten Arbeit von 1919<sup>2)</sup>. Er bemerkt hier unter anderem: „Angesichts der gewaltigen Kräfte des Zusammenstoßes muß man sich weniger darüber wundern, daß die N-Atome durch  $\alpha$ -Strahlen zerlegt werden, als daß die  $\alpha$ -Teilchen selbst der Zerlegung in ihre Bestandteile entgehen.“ Ferner: „Die beobachteten Wirkungen sind von solcher Art, als ob der Heliumkern beispielsweise bestünde aus einer geladenen Scheibe vom ungefähren Radius  $3 \cdot 10^{-13}$  cm, welche sich im  $\alpha$ -Strahl senkrecht gegen die Bewegungsrichtung stellt; ja es scheint sicher, daß der Heliumkern Abmessungen von dieser Größenordnung haben muß.“

Eine Strukturierung des Heliumkerns und Auflösung in positive und negative Ladungen wird unvermeidlich, wenn man die Atomgewichte von der Form  $4n$  lediglich aus  $n$  Heliumkernen aufbauen will, wie es oben als einfachste Vorstellung empfohlen wurde, also ohne Mitwirkung anderer Elektronen als solcher, die bereits in den Kernen vorkommen. Wären nämlich die He-Kerne nicht strukturiert, sondern besäßen sie die Symmetrie reiner Punktladungen, so würden sich die He-Kerne in jeder Anordnung abstoßen müssen und niemals zu höheren Komplexen zusammentreten können. Erst das Vorkommen negativer Ladungen innerhalb der He-Kerne macht es möglich, mehrere

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 27, 488 (1914).

<sup>2)</sup> Ebenda 37, 587 und 560 (1919).

He-Kerne so ineinander zu hängen, daß die anziehende Wirkung zwischen positiven und negativen Partien überwiegt und das Ganze zusammenhält.

Die große Stabilität der Helium-Kerne, die Rutherford in Erstaunen versetzt, wird unmittelbar verständlich, wenn man mit Lenz<sup>1)</sup> das Atomgewicht von He mit dem Atomgewicht der vier Wasserstoffkerne vergleicht, aus denen sich der He-Kern aufbaut. Das Atomgewicht von H ist nach den genauesten Messungen 1,0077, dasjenige von He 4,002. Beim Zusammentritt zu He erleiden also die vier H-Kerne einen Massendefekt

$$\Delta m = 4 \cdot 1,0077 - 4,002 = 0,029.$$

Nach dem Satz von der Trägheit der Energie bedeutet dieser Massendefekt einen Energiedefekt

$$(1) \quad \Delta E = \Delta m c^2 = 0,029 \cdot c^2,$$

berechnet für das Grammatom He.

Der Energiedefekt  $\Delta E$  bestimmt zugleich den Arbeitsaufwand, der zur Trennung jedes He-Kerns des Grammatoms in seine vier H-Kerne erforderlich ist und liefert daher ein Maß für die Stabilität des He-Kerns. Dieser Arbeitsaufwand ist so groß, daß wir ihn durch keinen physikalischen Eingriff leisten können. Wir vergleichen ihn z. B. mit der Energie, die in der Bewegung der  $\alpha$ -Teilchen von RaC zur Verfügung steht. Pro Grammatom berechnet, beträgt die kinetische Energie dieser  $\alpha$ -Strahlen (Geschwindigkeit  $2,0 \cdot 10^9$ , Masse 4)

$$(2) \quad E_{kin} = \frac{m}{2} \left( \frac{v}{c} \right)^2 c^2 = \frac{4}{2} \left( \frac{2}{30} \right)^2 \cdot c^2 = 0,009 c^2,$$

also dreimal so klein wie die oben in gleicher Weise gerechnete, d. h. auf das Grammatom bezogene Energie  $\Delta E$  in Gl. (1).

Die Energie  $\Delta E$ , die beim Zusammentritt von vier H-Kernen zu einem He-Kern frei wird, kann man auch als die (in energetischem Maß ausgedrückte) „Bildungswärme“  $Q$  der Kernverbindung



bezeichnen. Die zwei Elektronen, die wir der Vollständigkeit wegen links hinzugeschrieben haben, brauchten bei unserer obigen Massenbilanz nicht berücksichtigt zu werden, da sie nur noch die letzte unsichere Dezimale unseres  $\Delta m$  beeinflussen würden. In große Kalorien umgerechnet wird die rechts hinzugeschriebene Bildungswärme

$$Q = \frac{0,029 c^2}{4,19 \cdot 10^{10}} = 6,25 \cdot 10^9 \text{ Cal.}$$

<sup>1)</sup> W. Lenz, Münchener Akademie, 1918, S. 355. Derselbe Gedankengang findet sich schon früher bei Harkins und Wilson, Zeitschr. f. anorg. Chem. **95**, 1 (1916).

Zum Vergleich diene die Angabe, daß die Bildungswärme bei gewöhnlichen chemischen Prozessen von der Größenordnung 100 Cal ist. Im Verhältnis dieser beiden Zahlen ist unsere He-Kernverbindung stabiler als die gewöhnlichen chemischen Verbindungen. Während bei letzteren vielfach die Temperaturbewegung zur Lösung der Verbindungen führt, reicht bei unserer Kernverbindung nicht einmal die Energie der schnellsten  $\alpha$ -Strahlen dazu hin.

Wir sehen aus dieser bemerkenswert allgemeinen Überlegung, die keine spezielle Vorstellung über die Kernkonstitution, sondern nur das zuverlässige Prinzip von der Trägheit der Energie nötig hat, daß die Stabilität des He-Kerns in der Tat gesichert ist und daß eine Sprengung desselben in vier H-Kerne mit den uns derzeit zur Verfügung stehenden Mitteln ausgeschlossen erscheint. Allerdings ist unsere Stabilitätsbetrachtung gebunden an die Voraussetzung, daß der Zerfall im Sinne der Gleichung (3) erfolgen, der He-Kern sich also unmittelbar in vier H-Kerne disintegrieren solle. Bei unvollständigem Zerfall, z. B. Abspaltung nur eines H-Kernes, läßt sich über die Energie des entstehenden Restproduktes nichts sagen und kann daher auch keine Stabilitätsangabe gemacht werden.

Wenden wir dasselbe Stabilitätskriterium auf den N-Kern an, so finden wir, in Übereinstimmung mit den Rutherford'schen Versuchen, daß dieser den  $\alpha$ -Strahlen von Ra C gerade nicht mehr standhalten würde. Das Atomgewicht von N ist 14,008, das Atomgewicht von Kohlenstoff, in den N beim Abbau seiner beiden H-Kerne übergehen könnte, ist nach Ph. A. Guye kleiner als 12,005 und im Mittel der neuesten Messungen gleich 12,002. Der Massenunterschied 2,006 ist kleiner als die Masse der zwei H-Kerne nach ihrem Abbau. Der resultierende Massendefekt

$$\Delta m = 2 \cdot 1,0077 - 2,006 = 0,009$$

liefert zugleich die Energie, die zur Überführung des N-Kerns in einen C-Kern und zwei H-Kerne erforderlich wäre, nämlich pro Grammatom berechnet

$$(4) \quad \Delta E = 0,009 c^2.$$

Indem diese Energie der kinetischen Energie (2) der  $\alpha$ -Strahlen von Ra C gleich wird, erweist sich das N-Atom noch gerade als instabil gegenüber letzteren.

Es versteht sich von selbst, daß unsere Rechnung, die ganz auf den letzten Stellen der Atomgewichtsbestimmungen beruht, recht unsicher ist. Dazu kommt, daß der aus dem zertrümmerten N-Kern austretende H-Strahl eine erhebliche kinetische Energie besitzt, die in unserer Energiebilanz (4) berücksichtigt werden sollte<sup>1)</sup> und daß unsere Betrachtung

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die nähere Diskussion bei W. Lenz, Naturwissenschaften 8, 181 (1920).

an die besondere Art des Zerfalls (Absprengung von zwei H-Kernen, unmittelbarer Abbau des N-Kernes auf den C-Kern) gebunden ist. Wenn der  $\alpha$ -Strahl nicht zwei, sondern einen H-Kern abspaltet, ist das entstehende Spaltprodukt nicht mehr Kohlenstoff, sondern ein unbekannter Kern vom Atomgewicht 13, für den wir eine Energiebilanz nicht aufstellen können. Es mag sein, daß bei dieser Art des Zerfalls die nötige kinetische Energie für den entstehenden H-Strahl verfügbar wird, die bei dem von uns angenommenen Zerfall fehlte. Immerhin bleibt als Ergebnis unserer Überlegungen so viel bestehen, daß wir uns unter vorläufiger Zurückschiebung der genannten Unbestimmtheiten und Schwierigkeiten in einfacher Weise von den Rutherford'schen Versuchsergebnissen, der Stabilität des He-Kerns und der Instabilität des N-Kerns, eine wenigstens oberflächliche Rechenschaft geben können.

Indem wir uns den Heliumkern aus Wasserstoffkernen aufgebaut denken, kommen wir ganz auf die Prout'sche Hypothese zurück: Alle schwere Materie würde letzten Endes aus Wasserstoffkernen bestehen, mögen diese nun einzeln auftreten oder in Gruppen zu vieren als Heliumkerne oder vielleicht in komplizierteren Anordnungen von größerer Anzahl; das Bindemittel bilden in jedem Falle die Elektronen.

Die Vorstellung, zu der Rutherford durch den allgemeinen Charakter der Erscheinungen geführt wird, stimmt auffallend überein mit einem Vorschlage zur Konstitution des He-Kerns, den wir schon S. 112 angedeutet haben: der von W. Lenz berechneten „invertierten Sauerstoffmolekel“ (vgl. die S. 569 zitierte Arbeit). Damit ist folgendes gemeint: Während nach unserem früheren (jedenfalls nicht richtigen) Modell die Sauerstoffmolekel aus zwei Kernen und vier Elektronen bestand, welche in der Äquatorebene zwischen beiden Kernen umlaufen, soll der Heliumkern (durch Vertauschung von Elektronen und Kernen) bestehen aus zwei Elektronen, axial angeordnet, wie die Kerne der Fig. 22, und vier H-Kernen, äquatorial angeordnet, wie die Elektronen der Fig. 22. Wie schon S. 112 behauptet, verkleinert sich bei dieser Inversion die absolute Größe des Modells ins Subatomare. Wir wollen den Beweis hierfür jetzt nachliefern.

Sei  $a$  der Radius des Kreises, auf dem die Wasserstoffkerne umlaufen,  $\omega$  ihre Winkelgeschwindigkeit,  $b$  der Abstand der beiden Elektronen von diesem Kreise. Wir halten — wenigstens vorläufig — am Coulombschen Gesetz fest und sehen — nicht nur vorläufig, sondern grundsätzlich — die Regeln der Quantentheorie als unverbrüchlich an. Dementsprechend setzen wir an:

1. Als Quantenbedingung für den Umlauf der Wasserstoffkerne, die Quantenzahl gleich 1 gesetzt:

$$2\pi m_H a^2 \omega = h.$$

2. Als Gleichgewichtsbedingung für die Elektronen in axialer Richtung

$$\frac{e^2}{4b^2} = \frac{4e^2b}{(a^2 + b^2)^{3/2}}, \quad 16^{2/3}b^2 = a^2 + b^2, \quad a = b\sqrt{16^{2/3} - 1}.$$

3. Als Gleichgewichtsbedingung für die H-Kerne in radialer Richtung

$$m_H a \omega^2 = \frac{2e^2a}{(a^2 + b^2)^{3/2}} - \frac{e^2}{a^2} s_4,$$

also wegen 2.:

$$m_H a \omega^2 = \frac{e^2}{a^2} \left( \frac{(16^{2/3} - 1)^{3/2}}{8} - s_4 \right) = 0,58 \frac{e^2}{a^2}.$$

Der wesentliche Unterschied gegenüber dem früheren Sauerstoffmodell besteht darin, daß jetzt die Elektronenmasse  $m$  ersetzt ist durch die etwa 2000mal größere Wasserstoffmasse  $m_H$ . Dies hat zur Folge, daß der Radius  $a$  etwa 1000mal so klein wird, wie der Radius  $a_1$  im ersten Bohrschen Kreise des Wasserstoffatoms. Man erhält nämlich aus 1. und 3.

$$(5) \quad a = \frac{1}{0,58} \frac{\hbar^2}{4\pi^2 e^2 m_H} = \frac{m}{m_H} \frac{a_1}{0,58} = \frac{a_1}{1070} = 5,0 \cdot 10^{-12}.$$

Dieses Ergebnis möge als Beleg dienen für die am Ende von Kap. 6 geäußerte Ansicht, daß die Kernkonstitution von denselben Quantengesetzen beherrscht werde wie das Innere der Atome. In der Tat sehen wir hier die Kerndimensionen eben wegen unserer Quantenbedingung für den Rotator und wegen des darin vorgenommenen Ersatzes von  $m$  durch  $m_H$  um einen Faktor Tausend kleiner herauskommen wie die Atomdimensionen.

Der hier vorgeschlagene Heliumkern ist übrigens nicht das einfachste Modell, das sich auf unserem Wege darbietet. Lenz behandelt als einfachstes Beispiel das folgende: Zwei Wasserstoffkerne rotieren gemäß unserer Quantenbedingung 1. um ein Elektron, welches ruht. Der so entstehende Kern, der noch etwas kleiner ausfällt wie der Heliumkern, würde das Atomgewicht 2 und die Kernladung 1 haben. Er wäre isotop mit dem Wasserstoffkern<sup>1)</sup>.

Indessen sind die Kerndimensionen, die wir durch unsere Rechnung in Gl. (5) für Helium fanden, immer noch wesentlich größer als die aus den  $\alpha$ -Strahlversuchen erschlossenen. Es kommt hinzu, daß auch die Energie unseres He-Kernmodells zu groß oder, anders ausgedrückt, seine Stabilität zu klein ist.

<sup>1)</sup> Stern und Vollmer [Ann. d. Phys. 59, 225 (1919)] haben sich gefragt, ob das unganze H-Atomgewicht erklärt werden könne durch Mischung von H-Kernen des Atomgewichtes 1 und von isotopen Kernen des Atomgewichtes 2. Die angestellten Versuche ergaben aber keine meßbare Menge einer solchen Isotope.

Wir gaben auf S. 63 als empirisch erschlossene Kerngröße  $3 \cdot 10^{-12}$  bzw.  $2 \cdot 10^{-13}$  bei Au bzw. H an. Rutherford findet aus seinen neuen Messungen, daß der He-Kern im Abstände  $3 \cdot 10^{-13}$  nicht mehr nach dem Coulombschen Gesetze als Punktladung wirke und schließt daraus, daß sich in solchen Abständen die spezielle Konstitution des He-Kerns bemerkbar mache, dessen Ausdehnung also etwa von der gleichen Größe  $3 \cdot 10^{-13}$  sein müßte. Unsere Rechnung dagegen ergab  $5 \cdot 10^{-12}$ .

Die Energie unseres He-Kernmodells andererseits berechnet sich nach Lenz aus den obigen, unter 1., 2. und 3. angegebenen Daten pro Grammatom zu

$$3,7 \cdot 10^{-5} \cdot c^2.$$

Diese Energie ist ihrem Zahlenwert nach viel zu klein; sie unterscheidet sich von dem in Gl. (1) aus dem Gesetz von der Trägheit der Energie berechneten Werte um den Faktor 1000. Dementsprechend würde unser Modell die erforderliche Stabilität gegenüber äußeren Eingriffen vermissen lassen. Nach dem  $h\nu$ -Gesetz würden bereits Röntgenstrahlen der Wellenlängen

$$\lambda = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$$

genügen, um den He-Kern zu sprengen. Erst recht würde die Energie der  $\alpha$ -Strahlen von RaC dazu imstande sein.

Man entgeht beiden Einwänden, demjenigen der zu großen Kerndimensionen und demjenigen der zu kleinen Stabilität, wenn man mit Lenz annimmt, daß die gewöhnliche Elektrodynamik in Feldern von so großer Energieanhäufung, wie sie am Orte eines Kerns auftreten müssen, nicht mehr gilt und daß insbesondere das Coulombsche Gesetz durch ein Kraftgesetz zu ersetzen ist, das in der Nähe der Quelle viel stärker zunimmt als jenes. Diese Annahme ist nicht etwa willkürlich für den vorliegenden Zweck eingeführt, sondern sie folgt naturgemäß aus der Mieschen Theorie der Materie. Schon die bloße Existenz des Elektrons, sein Zusammenhalten gegen die abstoßende Wirkung der Ladungsteile, weist auf die Notwendigkeit einer abgeänderten Elektrodynamik hin. Vielleicht ist es möglich, aus weiteren Erfahrungen über das Kraftfeld der Kerne, ähnlich denjenigen, die Rutherford seinen  $\alpha$ -Strahlversuchen entnimmt, etwas über diese abgeänderte Elektrodynamik zu erfahren, unter Bedingungen der Energiekonzentration, die der Experimentator anders nicht hervorzubringen vermag. Dies würde bedeuten, daß wir mit unserer Spekulation nicht nur in das Innere der Atome und der Kerne, sondern auch in das Innere des Elektrons eindringen und dem Gesetze nachspüren könnten, welches dieses Urelement alles Geschehens zusammenhält.

## Namen- und Sachverzeichnis.

- A**braham, Massenveränderlichkeit des Elektrons 370, Impuls der Strahlung 380.
- Abschirmung durch Elektronen eines Kreisringes 81.
- Absorption von Röntgenstrahlen 36, 201.
- Absorptionsgrenze der Röntgenspektren 202, Zahlenwerte 206, 206.
- Absorptionskoeffizient durch Zerstreuung 36, Massen- — 36, Abhängigkeit von Ordnungszahl und Wellenlänge 206.
- Absorptionsspektren 223.
- Adiabatenhypothese 427.
- Äquivalentladung 4.
- Äther 243, 308, 380.
- Aktiniumreihe, Abzweigung der — aus der Uranreihe 42, 91.
- Alkalien, Atomgröße der — 103, Spektren der — 234, Funkenspektren der — 297, Bogenspektren der — 300, Zeemaneffekt der — 420, 537.
- Analogieprinzip, Bohrsches 527.
- Anregung der Eigenstrahlung nach Kossel 153.
- Anregungsbedingungen der optischen Spektren 248, 280, — der Balmerlinien 281, — der Heliumlinien 286, — von Quecksilberlinien 288, — der Alkalien 292, Unterschied gegen Röntgenspektren 293.
- Anregungsgrenze der Röntgenlinienspektren 153, 198 u. f.
- Anregungsspannung des kontinuierlichen Röntgenspektrums 196, Unterschied gegen optische Spektren 293.
- Argon, Ionisierungsspannung 549.
- $\alpha$ -Strahlen 17 u. f., Geschwindigkeit der — 18, Masse der — 19, Bahnen von — in Gasen 20, Ablenkung von — beim Durchgang durch Metalle 62, —-Ablenkung und Atommodelle 66, Modell des —-teilchens 73, Energie der — 569.
- Atom, Zahl der Elektronen im — 37, 64, 261, — als Planetensystem 65, periphere Eigenschaften des — 109, Elektronenbahnen im — 240.
- Atomares Leitvermögen und periodisches System 107.
- Atomgewicht und Ordnungszahl 59, — und Isotopen 93.
- Atomgröße 102 u. f., — der Alkalien 103, — und periodisches System 104 u. f., — in Kristallen 108.
- Atomismus der Elektrizität 4 u. f.
- Atommodelle 66 u. f.
- Atomvolumen 98 u. f.
- Aufspaltung durch Relativitätskorrektur 335.
- $\alpha$ -Umwandlung, radioaktive 87.
- Ausdehnungskoeffizient und periodisches System 101.
- Auswahlprinzip 387 u. f., — bei Kraftfeldern 395, — nach Bohr 3: 8, Prüfung des — bei ionisiertem He 402, — und wasserstoff-unähnliche Spektren 403, — und Zeemaneffekt 430, — und Starkeffekt 446, Ableitung aus dem Korrespondenzprinzip 533.
- Avogadro'sche Zahl 5.



- Bahr, E. von**, ultrarote Absorptionsspektren 553.
- Balmer, J. J.**, Wasserstoffserie 224.
- Balmerserie**, s. a. u. Wasserstofflinien, 224, theoretische Ableitung der — 246, — und Ellipsenbahnen 268, Entstehungsmöglichkeiten der — 271, — mit Relativitätskorrektur 331, Feinstruktur der — 342.
- Bandenkopf** 223, 557.
- Bandenspektren** 222, 550, — und Molekularmodelle 79, 560.
- Bandkantengesetz** 565.
- Barkla**, Polarisation der Röntgenstrahlen 27, Eigenstrahlung 31, Massenabsorptionskoeffizient 37, *K*- und *L*-Strahlung 149.
- Bedingt periodische Systeme** 494.
- Benoistsche Härteskala** 209.
- Bergmannserie** 231, variabler Term der — 230, Theorie der — 278.
- Berührungstransformationen** 470, homogene, verallgemeinerte — 472.
- Beugung der Röntgenstrahlen** 116 u. f., — als Reflexion 134.
- Beugungsgitter**, Strich— 118, ebenes — (Kreuz—) 119, Raum— 121.
- Bjerrum**, Rotationspektren 550.
- Blake und Duane** 205.
- Bogenspektren** 294 u. f., — und neutrales Atom 295.
- Bohr, N.**, Balmerserie und Frequenzbedingung 239, Rydbergsche Zahl und Kernmitbewegung 251, Lithiumspektren 255, Energie des He-Atoms 286, Relativitätskorrektur für Kreisbahnen 335, Auswahlprinzip 398, 406, 446.
- Bohrsche Frequenzbedingung** 245.
- Bohrscher Kreis** 71, 241.
- Bohrsche Theorie** 239 u. f.
- Born**, Kubische Atommodelle 108, 365.
- Born und Landé**, Berechnung der Kristallgitterkonstanten 108, räumliche Elektronenanordnungen 108.
- Bragg und Peirce**, Absorptionskoeffizient 208.
- Bragg, W. H.**, X-Strahlen und Kristallstruktur 115, Ionisierungsmethode 142.
- Bragg, W. H. und W. L.**, Bestimmung der Kristallstruktur 129, Drehkristall 138, Aufnahme der *K*-Serie nach der Ionisierungsmethode 145.
- Bremsstrahlung** 31, Impulsbreite der — 33, Spektrum der — 34, Härte der — 34, Entstehung der — 37, Härteunterschiede der — 39, Intensitätsunterschiede der — 39.
- Broek, van den**, Ordnungszahl und Kernladung 66.
- Brogie, de**, Drehkristallaufnahmen 138, Anregungs- und Absorptionsgrenze der *A*-Serie 201, 203, Absorptionsgrenzen der *K*-Serie 205, Absorptionsgrenzen der *L*-Serie 206.
- $\beta$ -Strahlaktivität** 45.
- $\beta$ -Strahlen** 18 u. f., Geschwindigkeit der — 18, Bahnen von — in Gasen 21, Ablenkung von — 22.
- $\beta$ -Umwandlung**, radioaktive — 87.
- Burgers, J. M.**, Adiabatenhypothese und bedingt periodische Systeme 427.
- Charakteristische Strahlung** 31, s. auch Eigenstrahlung.
- Croze**, Zeemaneffekt bei Wasserstoff 434.
- Cyan-(Stickstoff-)banden** 558.
- Darwin, C. G.**, Kerngrößen 63.
- Davis und Goucher**, Ionisierungsspannungen 285, 291.
- Debye**, Kohärenz der Streustrahlung 458, Lichtbrechung von Wasserstoff 79, Kristallstruktur von Graphit 133, Theorie der *K<sub>a</sub>*-Emission 257.
- Debye und Scherrer**, Ionisation der Kristallatome 130, Kristallpulvermethode 143, 146.
- Debyescher Faktor** 464.
- Deslandrescher Term** der Bandenlinien 550.
- Dissoziationsarbeit** bei Wasserstoff 282.

- Dorn, sekundäre Kathodenstrahlen 27.  
 Drude, Valenzregel bei Lichtbrechung 84.  
 Duane und Hunt, Bestimmung von  $h$  aus der Anregungsspannung 197.  
 Dublett der Röntgenspektren, der  $K$ -Serie 167, 273, der  $L$ -Serie 185 u. f., 354, Konstanz der Wellenlängendifferenzen bei —s 193, — und Anregungsgrenzen 200, — von  $K_{\beta}$  366.  
 Dublett der sichtbaren Spektren 231, — der Nebenserien 232, — der Hauptserie 232, Intensitäten in den — 233, — des Wasserstoffs 236, 342, — der Funkenspektren 300, 341, — und Verschiebungssatz 300, relativistisches — 337, — von Lithium 352.  
 Dynamiden 14.  
 Edelgase, Stellung im periodischen System 549.  
 Eder und Valenta, Funkenspektren der Alkalien 297.  
 Ehrenfest, P., Adiabatenhypothese 427.  
 Eigenstrahlung 31, 149, — als homogene Strahlung 33, Linienspektrum der — 33, Härte der — 33, Anregung der — 153.  
 Einstein, Relativitätsprinzip 313, Gravitation 323, Merkurperihel 325, Lichtquanten 475.  
 Einsteinsche Formel für den lichtelektrischen Effekt 197, 474.  
 Elektrizität, positive — als Ion 6, negative, freie — 6, unitarische oder dualistische Auffassung der — 25.  
 Elektromagnetische Schwingungen, Erzeugung von — 27.  
 Elektron 6 u. f., Masse des — 7, spezifische Ladung des — 7, Ausdehnung des — 8, absolute Ladung des — 17, 368, Veränderlichkeit der —enmasse 23, Abraham'sche Formel für diese 370, relativistische Veränderlichkeit der —enmasse 24, 320, Zahl der —en im Atom 37, 64, strahlungsfreie Bahn des — 67, 242, Berechnung der Bahn des — im Wasserstoffatom 240, Bahn des — beim Zeemaneffekt 423, beim Starkeffekt 442.  
 Elementarladung, Bestimmung der — 17.  
 Ellipsenbahnen beim Wasserstoff 263 u. f., Quantelung der — 504, 519.  
 Ellipsenverein 366.  
 $e/m$  7, Bestimmung von — aus Kathodenstrahlablenkungen 14, Bestimmung von — aus der Rydbergschen Zahl 252, 255, 368.  
 Emissionsvorgang bei Röntgenstrahlen 154.  
 Energie, Verhältnis von kinetischer und potentieller — 472, — des  $H_2$ -Ions 284, 514, — des neutralen He 286, 515, — der relativistischen Keplerbahn 329, 521, — der  $\alpha$ -Strahlen 569, Trägheit der — 96, 321, — der wasserstoffähnlichen Atome 242, 250, — des Wasserstoffatoms 280, — der Wasserstoffmolekel 283.  
 Energieausstrahlung nach. Elektrodynamik 454.  
 Energiequantum 216.  
 Entartete Systeme 274, 500.  
 Epstein, P., Starkeffekt 435, 451, 497.  
 Erdalkalien, Spektren der — 298.  
 Erochin, Zeemaneffekt bei Wasserstoff 434.  
 Fabry u. Buisson, Wasserstoffdublett 236, Viellinienspektrum 237, 562.  
 Fajans, radioaktive Verschiebungssätze 89, H-Umwandlung 96.  
 Feinstruktur, 333 u. f., — der Balmerreihe 342, — des ionisierten Heliums 348 u. f., — bei Funkenentladung 349, — bei Gleichstromanregung 350, — von Lithium 352, —konstante 367.  
 Feldtheorie 1 u. f.  
 Fizeau, Versuch von — 308.  
 Flammenspektrum 294, siehe auch Bogenspektrum.  
 Flamm, L., Ableitung der Frequenzbedingung 245, spektroskopische

- Bestimmung von  $e/m$  255, halbspektroskopische Einheiten 369.
- Fluoreszenzstrahlung 31, s. auch Eigenstrahlung.
- Fokussierungsprinzip 141.
- Fortrat, Bandenformel 555.
- Fowler, Hauptserie d. Wasserstoffs 227, 228, Funkenspektren von Mg 299.
- Fowlerserie 227.
- Franck, J., Anregung und Absorption von Serienlinien 248.
- Franck und Hertz, Ionisierungsspannungen 285, 291, 550.
- Franck und Knipping, Ionisierungsstufen von Helium 287.
- Franck, Knipping und Thea Krüger, Ionisierung der Wasserstoffmolekel 281.
- Fraunhofersche Linien 224.
- Frequenzbedingung 245.
- Friedrich, W., Kohärenz der Streustrahlung 458.
- Friman, Wellenlängen der  $L$ -Serie 179.
- Funkenspektrum 294, — als Spektrum des ionisierten Atoms 295, Termdarstellung des — 295, Verschiebungssatz für — 295, Dublett bei — 300, Feinstruktur bei — 341.
- Geschwindigkeit, Addition der —en 315.
- Gibbs, Phasenraum 213.
- Gitter, flächenzentriertes — 131, 466, raumzentriertes — 131, 466, quadratische Form für — 459.
- Gitterkonstante 117, 119, — der Kristalle 125, Berechnung der — 147.
- Glitscher, K., Viellinienspektrum 238, spektroskopische Entscheidung zwischen Absolut- und Relativitätstheorie 370.
- Glocker, R., Absorptionskoeffizient 206.
- Goldstein, Viellinienspektrum des He 237, Grundspektren 297.
- Grundspektren 297.
- Grüneisen, atomares Leitvermögen 107.
- Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.
- $\gamma$ -Strahlen 40, Spektrum der — 40, 184, Härte der — 40.
- $h$ , Plancksches — 158, 211, Bestimmung von — aus der Anregungsspannung 197, spektroskopische Bestimmung von — 369.
- Haga und Wind, Beugung der Röntgenstrahlen 116.
- Hahn und Meitner, Verzweigung der Uranreihe 42, 91.
- Halbwertszeit 44.
- Hamiltonsche Funktion 213.
- Hamiltonsche Gleichungen 213, Invarianz der 467.
- Hamiltonsche partielle Differentialgleichung 482.
- Hamiltonsche Theorie in der Relativitätsmechanik 517.
- Härte der Röntgenstrahlen 32, — und Energiedifferenz 157, — und periodisches System 157.
- Härteskala 209.
- Hauptserie 231, — des Wasserstoffs 227, Term der — 230, Teilserien der — 232, diffuse — 235, 406, scharfe — 235, theoretische Darstell. der — 278.
- Helium, Energie des neutralen — 286, 515, Spektrum des ionisierten — 253.
- Heliumatom, Modell des — 70, Modell des ionisierten — 71.
- Heliumkern 571.
- Heliumlinien, sog. H. S. und II. N. S. des Wasserstoffs 228, — des ionisierten He 253, Anregungsspannung der — 286, Feinstruktur der — 348.
- Helmholtz, Atomismus der Elektrizität 4.
- Hertz, Heinrich, Feldtheorie 1 u. f.
- Hettner, ultrarote Absorptionsspektren 564.
- Heurlinger, Bandenspektren 555.
- Hjalmar, E., Satelliten der  $K\beta$ -Linie 366.
- Holtzmark, J., Absorptionsserie von Na 223.
- Horton, F. und Ann. Davies 287.
- H-Umwandlung 95, 567.

- I**mes, Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe 553.  
**I**mpulsbreite 33.  
**I**mpuls, mechanischer — 212, — der Strahlung 380.  
**I**mpulsmoment des Atoms 379, — der Strahlung 383, 521.  
**I**mpulsstrahlung 31, s. unter Bremsstrahlung.  
**I**nterferenz bei Röntgenstrahlen 121 u. f.  
**I**on 4, spezifische Ladung des — 6.  
**I**onisation der Kristallatome 130.  
**I**onisierungskammer 30, 142.  
**I**onisierungsmethode 142, 145.  
**I**onisierungsspannung des Heliums 287, 515, — des Wasserstoffatoms 280, — der Wasserstoffmolekel 284, — bei Quecksilber 291, — der Alkalien 292.  
**I**sotopen ·92, Spektren der — 112, Röntgenspektren der — 181.  
**K**alium,  $\beta$ -Aktivität von — 52.  
**K**analstrahlen 15 u. f., Geschwindigkeit der 16.  
**K**anonische Bewegungsgleichungen 213.  
**K**athodenstrahlen 10 u. f., Geschwindigkeit der — 10, — im Magnetfelde 12, — im elektrischen Felde 13, Bestimmung von  $e/m$  mit — 14, sekundäre — 27.  
**K**aufmann, Ablenkung von  $\beta$ -Strahlen 22, Nachweis der Massenveränderlichkeit 320.  
**K $\beta$** -Dublett 366.  
**K**-Dublett 167, Beziehung zum *L*-Dublett 189.  
**K**eplerbewegung mit Relativität 324.  
**K**eplersche Gesetze für wasserstoffähnliche Atome 241, 249, 263.  
**K**ern 62, Größe des — 63, —ladung 64, Aufbau der —e 571, Mitbewegung des — 249.  
**K**ernladung 64, effektive — 72.  
**K**ernladungszahl 64, — und periodisches System 65.  
**K**ernmasse, Berechnung der — 97, 569.  
**K**erntheorie 15.  
**K**och, P. P., Photometrierung von Röntgenstrahlenbeugungsbildern 116.  
**K**ohärenzdauer 375.  
**K**ohärenz der Streustrahlung 458.  
**K**ombinationsdifferenzen 161.  
**K**ombinationsprinzip 159, 407.  
**K**ombinationsserien 160, 235, 406.  
**K**omplexe Integration 476, 496.  
**K**ompressibilität und periodisches System 101.  
**K**oordinatenwahl für Quantelung 221, 498.  
**K**orrespondenzprinzip, Bohrsches 527. ✓  
**K**ossel und Sommerfeld, spektroskopischer Verschiebungssatz 296.  
**K**ossel, W., Atombau und Molekülbildung 103, Erklärung der Kombinationsdefekte im Falle von  $K\beta$  163, Anregungs- und Emissionsvorgang bei Röntgenstrahlen 153, bei optischen Spektren 293, stetiger Übergang aus den Röntgenspektren in die sichtbaren Spektren 547.  
**K**ramers, H. A., Intensitätsfragen 399, 450.  
**K**-Ring 152, 168, Energie des — 258, Besetzungszahl des — 264.  
**K**ristallpulvermethode 143, 145.  
**K**ristallstruktur, Bestimmung der — 129 u. f., — von NaCl 130, — von CaCO<sub>3</sub> 131, — von ZnS 132, — von Diamant 132, — von Graphit 133.  
**K**roo, J.,  $K_\alpha$ -Linie 261.  
**K**-Serie 164 u. f., Bezeichnung der Linien 168, Ursprung der Linien 168, Wellenlängen der — 169, untere Grenze im periodischen System für die — 170,  $\nu/N$ -Werte der — 173, Anregungsgrenze der — 198, Absorptionsgrenzen der — 202, Zahlenwerte hierfür 205, Moseleysche Formel für  $K_\alpha$  175, theoretische Darstellung der Moseleyschen Formel 256 u. f.

- K*-Strahlung 149, Figur nach Siegbahn 152, Anregung der — 153, Emission der — 154, Übergang ins sichtbare Gebiet 548.  
 Kugelwelle 375, 521 u. f.
- Ladenburg, R.**, Valenzelektronen bei Mn 304.
- Landé, räumliche Elektronenanordnung 365.
- Langmuir, Dissoziationsarbeit bei Wasserstoff 233.
- Larmor, Elektronenbahnen im Magnetfelde 423.
- Laue, v., Beugung der Röntgenstrahlen 115 u. f., Gittertheorie 460, Strukturfaktor 465.
- Laue, Friedrich, Knipping, Beugungsbilder 126.
- L*-Dublett 185 u. f., — und Atommodell 188, Beziehung zum *K*-Dublett 189, formelmäßige Darstellung des — 194, Anregungsgrenze des — 200, Absorptionsgrenzen des — 205, Theorie des — 354, Beziehung zum Wasserstoffdublett 357.
- A*-Dublett 185 u. f.
- Lebensdauer, mittlere, radioaktiver Substanzen 49.
- Lenard, Korpuskularstrahlen 14, Dynamidentheorie 14, 61, III. Nebenserie 235.
- Lenz, W., Kerntheorie 112, 569, Bandenspektren 238, 555, 560.
- Lichtäther 308, 244, 380.
- Lichtelektrisches Gesetz 197, 474.
- Lichtgeschwindigkeit, Konstanz der — 310.
- Linienpektren 223 u. f., s. unter Serienspektren.
- Lissajoussche Kurven 494, 533.
- Lithium, Atommodell des — 75, Spektr. des zweifach ionisierten — 255.
- Lithiumdublett 352.
- Löbe, W., Intensitätsunterschiede bei Röntgenstrahlen 39.
- Lorenser, Termdarstellung der Funkenspektren 299.
- Lorentz, H. A., Elektrodynamik bewegter Körper 313, Zeemaneffekt 418.
- Lorentzkontraktion 314.
- Lorentzscher Faktor 464.
- Lorentztransformation 312.
- Loschmidtsche Zahl 5.
- L*-Ring 152, 178, Energie des — 258, Besetzungszahlen des — 261.
- Lo Surdo, Starkeffekt 436.
- L*-Serie 176 u. f., Ursprung der — 177, Wellenlängen der — 179,  $\nu/N$ -Werte der — 183, Dubletts der — 185, Anregungsgrenzen der — 199, Absorptionsgrenzen der — 203, Zahlenwerte hierfür 206.
- L*-Strahlung 149, 548.
- Lyman, Funkenspektren der Erdalkalien 302, ultraviolette Wasserstoffserie 227.
- Lymanserie 227.
- Magnetisches Moment der Moleküle** 562.
- Marsden und Landsberry, H-Umwandlung 96, 567.
- Masse des Elektrons 7, — des Wasserstoffatoms 9, Veränderlichkeit der — 24, 317, Ruh- — 24, 317, resultierende — 249, longitudinale — 319, transversale — 319, Nachweis der Veränderlichkeit der — 320, 370, — und Energie 322.
- M*-Dublett 192, Zusammenhang mit *L*-Dublett 192.
- M*-Grenzen 201.
- Mendeleejeff, periodisches System 54.
- Metaneon 93.
- Meyer, Edgar, Einseitigkeit der  $\gamma$ -Strahlenemission 40.
- Meyer, Lothar, periodisches System 54, Atomvolumen 98.
- Meyer, Stefan, Atomvolumina 100.
- Michelson, Wasserstoffdublett 236, Versuch von — 309.
- Millikan, Bestimmung der Elementarladung 17.

- Minkowski, vierdimensionale Welt 313.
- Mol 5.
- Molekularmodelle 76, 560.
- Moseley, Vakuumspektrograph 142,  $K$ -Serie 164, Formel für  $K_\alpha$  175, Bezeichnung der  $L$ -Serie 177.
- Moseley und Darwin, Dublett der Anregungsgrenzen 200.
- $M$ -Ring 152, 193.
- $M$ -Serie 191 u. f., Wellenlängen der — 191,  $\nu/N$ -Werte der — 191.
- $M$ -Strahlung 152, 195, 548, Anregung der — 153, Emission der — 156.
- Nebenserie, Seriengrenze der — 231, Dublett und Triplett der — 232; I. Nebenserie 231, variabler Term der — 230, theoretische Darstellung der — 278; II. Nebenserie 231, — des Wasserstoffs 227, Term der — 230, theoretische Darstellung der — 278, Teilsereien der — 232. III. Nebenserie 235, — und Auswahlprinzip 406.
- Neon, Isotope von — 93, Ionisierungsspannung 548.
- Ordnung des Beugungsspektrums 118, 120, — des Röntgenspektrums 138.
- Ordnungszahl 58, — und Atomgewicht 59, — und Wellenlängen der Röntgenspektren 151, 166, 174.
- Oscillator 214, Quantelung des — 215.
- Paschen, ultrarote Wasserstoffserie 226, Wasserstoffdublett 236, 343, Wellenlängen der Pickeringserie 254, Rydbergkonstante 255, Quecksilberlinien 289, Neonspektrum 297, Feinstruktur der He-Linien 348.
- Paschen und Back, anomaler Zeemaneffekt 422, — bei Wasserstoff 431, 434.
- Perihelbewegung infolge relativistischer Massenveränderlichkeit 324.
- Periodisches System der Elemente 54 u. f., — und Isotopen 92, — und Atomvolumen 100, — und Ausdehnungskoeffizient 101, — und Kompressibilität 101, — und Schmelztemperatur 101, — und Röntgenspektren 165, — und sichtbare Spektren 234.
- Periphere Eigenschaften des Atoms 109.
- Phase 213, —nbahn 214, —nraum 214.
- Phasenintegral 217, 491.
- Pickeringserie 227, Feinstruktur der — 352.
- Planck, M., Wirkungsquantum 158, Quantenhypothese 210, Quantelung bei mehreren Freiheitsgraden 220.
- Plejade 92.
- Polarisation der Strahlung 385.
- Polarisationsregel 390, — im Kraftfelde 397.
- Popow, Triplett bei Al-Funkenspektren 302.
- Positive Strahlen 15.
- Proutische Hypothese 54, 571, — und Ganzzahligkeit der Atomgewichte 58.
- Quadratische Form für Kristallgitter 459.
- Quantelung des Oscillators 215, — des Rotators 218, — bei mehreren Freiheitsgraden 220, — der Elektronenbahnen im Wasserstoffatom 240, — der Ellipsenbahnen 263, 504, — der relativistischen Keplerbahn 327, 519, — der räumlichen Lage 408, — des Zeemaneffektes 425, — des Starkeffektes 443, 545.
- Quantenbahn 241.
- Quantenhypothese 210 u. f., 217.
- Quantenzahl 241, azimutale — 265, radiale — 265, äquatoriale — 397, 409, Breiten- — 410.
- Radioaktive Substanzen 41 u. f., Halbwertszeit bei — 44, Zerfallsgesetze von — 44, mittlere Lebensdauer — 49.
- Radioaktive Verschiebungssätze 86 u. f.
- Radioaktivität 41 u. f., — von Kalium und Rubidium 52, — und Kern 111.

- Rau, Anregungsspannung von He-Linien 285.
- Raum, Relativität des — 306, 309.
- Raumgitter 121.
- Reflexion von Röntgenstrahlen 134 u. f.
- Relativitätsprinzip 309.
- Relativitätstheorie 306 u. f., — und Hamiltonsche Mechanik 517, Keplerellipse mit — 324, 519, — und Balmerreihe 331, Feinstruktur und — 333.
- Resonanzlinien 289.
- Reziprokes Gitter zu einem gegebenen Kristallgitter 459.
- Ritz, Kombinationsprinzip 159, Grundfrequenz  $N$  226.
- Ritzterm 229, 510.
- Röntgenspektrum, Linien — 33, weißes — 34, kontinuierliches — 34, kurzwellige Grenze desselben 34, 196,  $K$ -,  $L$ -,  $M$ - — siehe dort, — als Eigenschaft des Atoms 165, — und Ordnungszahlen 166, — der Isotopen 181, Anregungsgrenze des — 196.
- Röntgenstrahlen 26 u. f., sekundäre, tertiäre — 27, Entstehung sekundärer — 29, Polarisierung der — 29, — als transversale Wellenstrahlung 29 u. f., Härte der — 32, weißes Spektrum der — 34, kontinuierliches Spektrum der — 34, zerstreute — 35, Absorption von — durch Zerstreuung 36, Absorptionskoeffizient für — 36, 206, Intensitätsverteilung der primären — nach Richtung 39, Härteunterschiede der — nach der Richtung 39, Bestimmung der Wellenlänge der — 133 u. f., Reflexion der — 134, Emissionsvorgang bei — 154, Absorptionsgrenzen 202, Durchlässigkeit für — 208.
- Rotationsschwingungsspektren 553.
- Rotationsspektren 553.
- Rotator, Quantelung des — 218.
- Rowlandscher Versuch 308.
- Rubens, ultrarote Absorptionsspektren 553.
- Rubidium,  $\beta$ -Aktivität von — 52.
- Rubinowicz, A., Auswahlprinzip und Polarisationsregel 390.
- Ruhmasse 24.
- Rungescher Nenner 538.
- Rungesche Regel 419, 537.
- Runge und Paschen, komplizierter Zeemaneffekt 419.
- Rutherford, Kerntheorie 15, 61 u. f., 566.
- Rutherford und Andrade,  $\gamma$ -Strahlungsspektrum von Ra 181.
- Rutherford, Geiger und Marsden, Ablenkungen von  $\alpha$ -Strahlen 62.
- Rutherford und Soddy, Zerfallstheorie radioaktiver Substanzen 46.
- Rydberg, Grundzahl  $N$  226, Valenz und Spektren 303.
- Rydbergfrequenz, Rydberg-Ritzsche Konstante 172, 225, theoretische Darstellung der — 246, Mitbewegung des Kerns und — 251.
- Rydberg-Schustersche Regel 231.
- Rydbergterm 229, 509.
- Sadler, Massenabsorptionskoeffizient 37.
- Sauerstoffmolekel, Modell der — 50, 560, Lichtbrechung der — 84.
- Sauerstoffvalenz 54.
- Schillinger, Funkenspektren der Alkalien 298.
- Schmelztemperatur und periodisches System 101.
- Schwarzschild, K., Starkeffekt 435, Bandenspektren 552.
- Schwingungszahl 157, Berechnung der — 158, 245.
- Seemann, Metallschneidenmethode 144.
- Sekundärstrahlen 27.
- Separation der Variablen 491.
- Serienspektrum 222, — des Na 233, — des Wasserstoffs (Balmerreihe) 224 u. f., Dubletts und Triplets bei — 231, Seriengrenze des — 223,

- 231, — der Alkalien 234, — und periodisches System 235, — des ionisierten Heliums 227, 253, — des zweifach ionisierten Lithiums 255, — der wasserstoff-unähnlichen Elemente 275.
- Seriensystem 276.
- Serienterm 159, 226, 229, 236, theoretische Darstellung des — 277, Aufspaltung des — 337.
- Siegbahn; Wellenlängenbestimmungen 133, Vakuumspektrograph 142, Wellenlänge und Ordnungszahl 151, *M*-Strahlung 151, *K*-Serie 167, Bezeichnung der *K*-Linien 168, Wellenlängen der *K*-Serie 169, Bezeichnung der *L*-Linien 177, Wellenlängen der *L*-Serie 179, Wellenlängen der *M*-Serie 191, Präzisionsmessungen 171, 262, — und Jönsson 205.
- Siegbahn und Stenström, Röntgenspektren der Isotopen 181.
- Sleator, ultrarote Absorptionsspektren 554.
- Soddy, radioaktive Verschiebungssätze 89.
- Spektrograph, Röntgen- — 139, Vakuum- — 142.
- Spektroskopische Einheiten 367.
- Spektrum, Linien- — der Eigenstrahlung 33, kontinuierliches Röntgen- — 34, weißes Röntgen- — 34, sichtbares — und periodisches System 109, Röntgen- — und periodisches System 110, — der Isotopen 112, 181, Linien- — 222 siehe unter Serienspektren, — wasserstoffähnlicher Elemente 253 u. f., — der wasserstoff-unähnlichen Elemente 275 u. f., Bogen- — 294 u. f., Flammen- — 294, Funken- — 294, Grund- — 297.
- Stabilität der Elektronenringe 107, 109, dynamische und energetische beim He- und H<sub>2</sub>-Modell 517.
- Stark, J., Kombinationsserien 160, 235, Viellinienspektrum 237, kontinuierliches Wasserstoffspektrum 239, Serienlinien im elektrischen Felde 406.
- Starkeffekt 435, — bei Balmerreihe 269, 436, Theorie des — 439, 542, Prüfung der Theorie an der Erfahrung 447.
- Statistik der Quantenvorgänge 534.
- Stenström, Wellenlängen der *K*-Serie 169, Wellenlängen der *M*-Serie 192, Absorptionsgrenzen der *M*-Serie 201.
- Stickstoffkern 567.
- Stickstoffmolekel, Modell der — 80, 560, Lichtbrechung der — 85, — und Bandenspektren 558.
- Stokessche Regel 150, — für Röntgenspektren 199.
- Stoney, Elektron 6.
- Streustrahlung 35, siehe unter Zerstreuung von Röntgenstrahlen.
- Strukturfaktor 190, 465.
- Swinne, Dublettdifferenz der *L*- und *M*-Serie 192.
- Tate und Foote, Ionisierungsspannungen von Alkalien 292.
- Teilserien 232.
- Term 159, 226, 229, 236, s. Serienterm.
- Thomson, J. J., Kanalstrahluntersuchungen 69.
- Thomson, J. J. und F. W. Aston, Neon und Metaneon 93.
- Thoriumreihe 42.
- Trägheit der Energie 96, 321.
- Trägheitsmomente der Molekeln 559.
- Triaden 113.
- Triplett bei Serienspektren 231, — bei Hauptserien 232, — der N. S. 232, — der Funkenspektren 302, — und Verschiebungssatz 302, relativistisches — 338.
- Trouton und Noble, Versuch von — 309.
- Ultrarote Absorptionsbanden 553.
- Umwandlung, radioaktive 42.
- Uranreihe 42.



- Valenz** 54, 'Sauerstoff— 54, Wasserstoff— 54, ---regel bei Dispersion 85.
- Vektorprodukt** 454.
- Verbunddoublets und -tripletts** 540.
- Verschiebungssätze, radioaktive** — 86 u. f., Übertragung der — auf nicht radioaktive Elemente 94, spektroskopische — 294.
- Viellinienspektrum des Wasserstoffs** 237, 560, — des He 562.
- Voigt, Zeemaneffekt bei Alkalien** 422.
- Vollständige Doublets und Tripletts** 540.
- Wagner, . E.**, Wellenlängenbestimmung bei Röntgenstrahlen 133, Aufnahme der *L*-Serie 144, Bestimmung von  $h$  aus der Anregungsspannung 197, Absorptionsgrenzen der *K*-Serie 205, der *L*-Serie 209.
- Wagner, E. und Brentano, J.**, Brom- und Silberkante 203.
- Walter und Pohl**, Beugung der Röntgenstrahlen 116.
- Wasserdampfbanden** 556.
- Wasserstoffatom, Modell des** — 66, Ionisierungsspannung des — 280.
- Wasserstoffdoublett** 342.
- Wasserstoffion, Modell des** — 69.
- Wasserstofflinien** 224 u. f., theoretische Deutung der — 247, Balmer-serie 224, 246, ultrarote — 226, ultraviolette (Lyman) — 227, Hauptserie des Wasserstoffs 227, II. Nebenserie des Wasserstoffs 227, Doublett der — 236, Viellinienspektrum des Wasserstoffs 237, 560, Feinstruktur der — 342, Theorie des Zeemaneffekts bei — 423, anomaler Zeemaneffekt bei — 434, Starkeffekt bei — 435.
- Wasserstoffmolekel, Modell der** — 76, 282, 562, Lichtbrechung der — 79, Dissoziationsarbeit der — 282, Energie der — 283, Ionisierungsspannung der — 284, Ion der — 514, — und Viellinienspektrum 562.
- Wasserstoff-unähnliche Spektren** 275, 506, Auswahlprinzip für — 403.
- Wasserstoffvalenz** 54.
- Webster, D. L.**, Bestimmung von  $h$  aus der Anregungsspannung 197, Anregungsgrenze der *K*-Serie 199.
- Wehneltsskala** 209.
- Wellenlänge, Bestimmung der** — aus Beugungsbildern 123, 128.
- Wellentheorie** 374 u. f.
- Wien, W.**, Wirkungsgrad der Kathodenstrahlen 474.
- Wilson, C. T. R.**, Bahnen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen in Gasen 20, 21, 62, Bahnen von Röntgenstrahlen in Gasen 32.
- Winkelkoordinaten** 501 u. f.
- Wirkungsfunktion** 484.
- Wirkungsquantum** 158, 211.
- Zeeman, Lithiumdoublett** 352.
- Zeemaneffekt** 416 u. f., Elektronenbahnen beim — 269, 423, komplizierter — 420, 537, Quantelung des — bei Wasserstoff 443.
- Zeit, Relativität der** — 313, ---dilatation 316.
- Zerfall, radioaktiver** 42 u. f., Gesetze des — 44.
- Zerfallskonstante** 46.
- Zerfallstheorie** 46.
- Zerlegungssatz, magnetooptischer** 538.
- Zerstreuung von Röntgenstrahlen** 35, 458, — durch gebundene Elektronen 455, Absorption durch — 36, Absorptionskoeffizient durch — 36.
- Zirkularpolarisation** 385.

---

---

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

---

---

*Im Spätherbst 1920 wird erscheinen:*

# N. Bohr

## Abhandlungen über Atombau

### aus den Jahren 1913—1916

Autorisierte deutsche Übersetzung

von

Dr. Hugo Stintzing

Mit einer Einleitung von N. Bohr

Etwa 10 Bogen. gr. 8°.

---

### Inhalt:

Einleitung von N. Bohr.

- I. bis III. Über die Konstitution von Atomen und Molekülen. *(Aus Philosoph. Magazine 1913.)*
  - IV. Die Spektren von Wasserstoff und Helium. *(Aus Nature 1913.)*
  - V. Atommodelle und X-Strahlenspektren. *(Aus Nature 1914.)*
  - VI. Über den Einfluß elektrischer und magnetischer Felder auf Spektrallinien. *(Aus Philosoph. Magazine 1916.)*
  - VII. Über das Serienspektrum des Wasserstoffs und die Struktur der Atome. *(Aus Philosoph. Magazine 1915.)*
  - VIII. Die Spektren von Wasserstoff und Helium. *(Aus Nature 1915.)*
  - IX. Über die Quantentheorie der Strahlung und die Struktur des Atoms. *(Aus Philosoph. Magazine 1915.)*
  - X. Die Anwendung der Quantentheorie auf periodische Systeme. *(Bisher nicht veröffentlicht.)*
- 
-



**14 DAY USE**  
**RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED**

**LOAN DEPT.**

This book is due on the last date stamped below, or  
on the date to which renewed.  
Renewed books are subject to immediate recall.

	<b>REC'D LD</b>
21 Oct '61 Wc	FEB 3 '65 - 4 M
	17 Feb 65 SG
IN STACKS	IN STACKS
OCT 7 1961	<del>REC'D LD</del> FEB 9 1965
REC'D LD JAN 29 1962	JUN 10 '65 - 11 AM JUN 9 - 1966 7 7
	RECEIVED
27 Jun 64 JA	JUL 29 '66 - 11 AM
REC'D LD	LOAN DEPT.
	MAY 6 1970
JUN 21 '64 - 5 PM	IN STACKS
3 Oct 64 ME	APR 22 1970
IN STACKS	
SEP 19 1964	
REC'D LD	JUN 10 70 - 10AM 6

NO

LD 21A-50m-8.'61  
(C1795s10)476B

General Library  
University of California  
Berkeley

YC 40033

