

2. *Magnetische Atomfelder und Serienspektren;* *von W. Ritz.*

Bekanntlich beziehen sich alle bis jetzt in den Linienspektren gefundenen, einfachen Gesetze — wie die Balmerische Formel, das Gesetz der konstanten Differenzen usw. — auf die Schwingungszahlen, und nicht auf deren Quadrate. Es liegt hierin für die Erklärung dieser Spektren eine besondere Schwierigkeit, auf die Lord Rayleigh¹⁾ aufmerksam gemacht hat: wenn ein mechanisches oder akustisches System kleine Schwingungen ausführt, so daß die Zeit nur in der Form eines Faktors $\sin \nu(t - t_0)$ in die Lösung eingeht, so wird durch Bildung der Akzeleration, d. h. durch zweimalige Differentiation nach t , der Faktor ν^2 eingeführt; die Gleichung, welche die Schwingungszahl ν bestimmt, wird also das Quadrat von ν enthalten, und es gelingt nur in Ausnahmefällen, die Schwingungszahlen selbst einfach auszudrücken.²⁾ Lord Rayleigh schließt hieraus, daß es sich bei den Spektren vielleicht um rein kinematische Beziehungen handle, in welche die Akzeleration nicht eingehe. Wie man sich diese zu denken hätte, und in welcher Weise man diese Annahme mit der Theorie der Dispersion, des Zeemaneffektes usw., bei welchen die Trägheitsreaktion eine wesentliche Rolle spielt, in Einklang bringen könnte, ist allerdings kaum einzusehen. Der Schluß, daß zwischen den für den Zustand maßgebenden Größen nur Differentialgleichungen erster Ordnung in bezug auf die Zeit bestehen, läßt sich aber in anderer Weise aufrecht erhalten: man hat nur anzunehmen, daß jene Größen *Geschwindigkeiten*

1) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* (5) 44. p. 356. 1897.

2) Verfasser hat einige solche, den Spektralgesetzen entsprechende Fälle untersucht (Inaug.-Diss. Göttingen 1903; *Ann. d. Phys.* 12. p. 264. 1903). Die Komplikation der hierbei nötigen Annahmen, für die sich eine befriedigende physikalische Deutung nicht hat finden lassen, nötigt wohl, die dort gegebene Theorie fallen zu lassen, und ist eher geeignet, Lord Rayleighs Schlußweise zu stützen; vgl. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* (6) 11. p. 123. 1906.

sind, oder anders ausgedrückt, daß die wirkenden Kräfte nicht, wie gewöhnlich, von der *Lage* der Teile des Systems, sondern von deren Geschwindigkeiten abhängen. Dies ist bei *magnetischen Kräften* allgemein der Fall, und die Annahme intensiver magnetischer Atomfelder dürfte, auf Grund der im Gebiet des Magnetismus vorliegenden Tatsachen, kaum zu umgehen sein.¹⁾ Durch diese Überlegung wird also die Hypothese nahe gelegt, daß *die Schwingungen der Serienspektren durch rein magnetische Kräfte erzeugt werden*, und es soll im folgenden gezeigt werden, daß diese Annahme in einfacher Weise zum Verständnis der Gesetze der Serienspektren *und der anormalen Zeemaneffekte* führt.

Es sei e die Ladung, m die Masse eines elektrischen Teilchens; befindet sich dasselbe in einem magnetischen Feld H parallel zur Z -Achse, so ist

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{eH}{c} \frac{dy}{dt}, \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{eH}{c} \frac{dx}{dt}, \quad m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0,$$

$$x = A \sin \frac{eH}{mc} (t - t_0), \quad y = A \cos \frac{eH}{mc} (t - t_0), \quad z = z_0 + Bt,$$

wo A , B , z_0 , t_0 willkürliche Konstanten bedeuten. Die Bewegung ist also, wie bekannt, helikoidal; sie zerfällt in eine gleichförmige Translation parallel H , und eine zirkulare Schwingung in einer Ebene senkrecht zu H , deren Schwingungszahl proportional ist H . Ist das Feld nicht homogen, so muß dafür gesorgt werden, daß x , y , $z - z_0$ sehr klein bleiben. Dies wird der Fall sein, wenn A klein ist, und die elektrische Ladung an eine Ebene (oder ein Flächenelement) senkrecht zu H gebunden ist; oder auch wenn quasielastische Kräfte der Form $-k^2 x$, $-k^2 y$, $-k^2 z$, die sehr klein gegen $\frac{eH}{c} \frac{dx}{dt}$, $\frac{eH}{c} \frac{dy}{dt}$ sind, eingeführt werden, und schwache Erregung vorausgesetzt wird. Ist für die in Betracht kommende Bewegung das Feld nur unvollkommen homogen, so resultiert eine Verbreiterung der der Schwingungszahl $\nu = eH/mc$ entsprechenden Spektrallinie.

Die nächstliegende Annahme, die man über den Ursprung des Feldes H machen kann, ist wohl, es einem Molekularmagneten zuzuschreiben: diese Gebilde spielen ja in der Theorie

1) Vgl. insbesondere P. Weiss, L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique, Bull. Soc. Franc. de Physique 1907; Compt. rend. 143. p. 1136. 1906; 145. 1907. 9 et 30 décembre.

des Magnetismus eine wesentliche Rolle. Sei $\pm \mu$ die Polstärke, l die Länge des Magneten; der Symmetrie halber liege die Ladung e auf der Verlängerung desselben, im Abstand r vom nächsten Pol. Dann ist

$$\pm H = \mu \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+l)^2} \right],$$

mithin die Schwingungszahl

$$(1) \quad \pm \nu = \frac{\mu e}{m c} \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+l)^2} \right].$$

Vergleicht man diese Formel mit der Balmerschen ($N = \text{univers. Konstante}$)

$$(2) \quad \nu = N \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad n = 3, 4, 5 \dots,$$

mit der Rydbergschen Serienformel

$$(3) \quad \nu = N \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(n+b)^2} \right],$$

und den von mir (l. c.) gegebenen

$$(4) \quad \nu = N \left\{ \frac{1}{a^2} - \frac{1}{[n + \alpha + \beta(A - \nu)]^2} \right\}, \quad A = N/a^2 = \text{Grenze der Schwingungszahlen}$$

und

$$(5) \quad \nu = N \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{\left(n + \alpha + \frac{b}{n^2} \right)^2} \right],$$

so springt die Analogie sofort ins Auge, und ist um so bemerkenswerter, als die Gesetze der Spektralschwingungen ja so gänzlich von allem sonst Bekannten abweichen. Verfolgt man also genauer den hiermit möglich gemachten Schluß von den Serienspektren auf die Elementarmagnete, so wird man mit einigem Grund hoffen können, dadurch einen Einblick in Molekularkräfte und -struktur zu gewinnen. Allerdings kann die Zukunft erst entscheiden, ob das Bild ein allseitig zweckmäßiges ist.

Die Balmersche Formel sagt nun aus, daß die Länge l des Magneten ein Vielfaches einer bestimmten Länge sei, d. h. daß man jedes, den Linien des Wasserstoffs entsprechende Magnetfeld dadurch erhält, daß man eine Anzahl n untereinander identischer Magnete von der Länge s Pol an Pol fügt, so daß $l = ns$ ist. Eine einfachere Anordnung der

Elementarmagnete als die hiermit geforderte ist wohl kaum denkbar. Der Abstand r bleibt hierbei konstant; setzt man ihn gleich as , so folgt

$$(6) \quad \dot{\nu} = \frac{\mu e}{s^2 m c} \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(a+n)^2} \right], \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Die Schwingungszahlen nähern sich also einer Grenze für $n = \infty$, und bei der Entwicklung nach Potenzen von $1/n$ ist der Koeffizient von $1/n^2$ universell, falls die Elementarmagnete und e/mc bei allen Elementen dieselben sind.

Daß der Koeffizient von $1/n^2$ universell sei, ist von Rydberg ausgesprochen worden; der Beweis dafür war erst auf Grund der sich der Erfahrung sehr genau anschließenden Formeln (4) und (5) möglich (vgl. Inaug.-Diss. des Verf. l. c.).

Die Hypothese der magnetischen Atomfelder führt also ohne Schwierigkeit zur Erklärung der Grenze der Schwingungszahlen, welche bekanntlich die Serienschwingungen so scharf gegen alle aus anderen Gebieten der Physik bekannte Schwingungen abscheidet. In der Nähe der Grenze rührt das Feld nur noch vom ersten Pole her.

Soll endlich (6) mit der Balmerschen Formel (2) identisch werden, so hat man den noch willkürlichen Abstand as der Ladung e zum nächsten Pol gleich der doppelten Länge eines Elementarmagneten zu nehmen, also $a=2$ zu setzen.¹⁾ Diese einfache Beziehung besteht jedoch nur bei Wasserstoff, und deutet auf einen besonders einfachen Aufbau des Wasserstoffatoms aus denselben Korpuskeln, die die Elementarmagnete bilden.

Die große Genauigkeit der Balmerschen Formel erfordert, daß das Coulombsche Gesetz des reziproken Quadrates der Entfernung auch in Molekularentfernungen noch strengste Gültigkeit habe.

Superponiert sich zu diesem von n abhängigen Magnetfeld H_n ein anderes H , so ergibt sich eine neue Reihe von Linien. Ist c an ein Flächenelement senkrecht zu H_n gebunden, wie oben angenommen wurde, so sind die ν_n derselben gegen die vorigen um die konstante Größe $(e/mc) H \cos(\angle H H_n)$ verschoben. Liegen dagegen schwache elastische Reaktionen vor, so gilt dies nur, falls H parallel H_n ist. Es ist daher

1) Über diese Zahl 2 vgl. unten p. 667.

nach diesen Vorstellungen zu erwarten, daß *Systeme konstanter Schwingungsdifferenzen besonders häufig angetroffen werden*: dies entspricht dem Gesetz der konstanten Differenzen, welches bekanntlich auch bei Spektren gilt, in welchen Serien bis jetzt nicht gefunden worden sind.

Gibt man dem ersten Elementarmagneten eine von s abweichende Länge $s + \varepsilon s$ und variiert in geeigneter Weise die Entfernung $r = a s$, so resultiert die allgemeine Rydbergsche Serienformel (3), wobei $n = 1, 2, 3 \dots$ und $b = a + \varepsilon$.

Läßt man die Entfernung von der elektrischen Ladung zum ersten Pol unverändert, und variiert die Länge des ersten Magneten, so erhält man eine neue Serie von Linien, die mit der ersten eine gemeinsame Grenze haben. Dies ist bekanntlich der Fall bei den beiden Nebenserien, und bei den Dubletts oder Triplets der Hauptserien.

Die Anzahl der Magnete muß natürlich ≥ 1 sein. Legt man der willkürlichen Zahl n der Rydbergschen Formel eine absteigende Reihe von Werten $n, n - 1, \dots$ bei, und erhält man bei n_1 einen *negativen* Wert der Schwingungszahl, *so wird diesem Wert keine Linie der Serie entsprechen*. Aber selbst bei einem positiven Werte kann, falls $\varepsilon > 0$ ist, die Zahl der Magnete Null sein, so daß an der berechneten Stelle keine Linie liegt. Damit ist ein sehr merkwürdiges Resultat der neueren Beobachtungen erklärt: die Linien der ersten Nebenserie, welche der Linie $n = 2$ der Balmerschen Formel entsprechen (für welche sich $\nu = 0$ ergibt), fallen bei den Elementen He, Cd, Zn, Hg, Tl in das bis jetzt durchforschte Gebiet, und können auf Grund der Formel (4) genau berechnet werden. Statt in dieser Gegend der Spektren Linien von besonderer Intensität zu finden, wie zu erwarten war, haben Runge und Paschen bei He¹⁾, Hermann²⁾ bei Cd, Zn, Hg, Kayser und Runge bei Tl überhaupt keine Linien wahrgenommen. Besonders auffallend ist das Beispiel von Tl, für welches die Linie sehr genau berechnet werden kann ((4) reduziert sich hier auf (3) sehr annähernd) zu $\lambda = 5417,0$. Sie sollte also in der Nähe der grünen Thalliumlinie 5351

1) C. Runge u. F. Paschen, Astrophys. Journ. p. 16. Jan. 1896.

2) H. Hermann, Inaug.-Diss. Tübingen 1904.

liegen, welche der zweiten Nebenserie angehört, und sie bei Anwendung des elektrischen Bogens an Intensität übertreffen. Aber selbst wenn diese blendend auftrat, konnte Verfasser keine Spur der gesuchten Linie wahrnehmen. Die Hypothese einer ungewöhnlich vollständigen Selbstumkehr der Linie (wofür Beispiele vorliegen) wurde dadurch geprüft, daß hinter den Bogen oder die Flamme eine Nernstlampe gestellt wurde; auf diesem kontinuierlichen Hintergrund hätte sich nun die Linie dunkel abheben müssen, was nicht der Fall war.

Gehen wir zur Interpretation der die Beobachtungen in den meisten Fällen sehr genau darstellenden Formel (4) über, so besagt dieselbe, daß bei anderen Elementen als Wasserstoff nicht nur der Abstand der schwingenden Ladung e zum nächsten Pol von Serie zu Serie variieren kann, sondern daß auch der Abstand des zweiten Poles von e (und vom ersten) kein einfach additives Gesetz befolgt. Die Abweichung nimmt jedoch ab, wenn der Abstand von e (die Zahl n) zunimmt; sie ist proportional $A - v$, d. h. dem reziproken Quadrat der Entfernung von e . Diese Wechselwirkung zwischen Atom und Pol, die besonders bei höheren Atomgewichten sich fühlbar macht, muß aber ihrer Form nach als unsicher gelten, ja selbst der Schluß, daß das Feld *stets* von einem *Linearmagneten* und nur einem herrühre, kann aus der Erfahrung nicht mit Sicherheit gezogen werden, da (4) mancherlei Transformationen und Entwicklungen zuläßt, so z. B. die Reihenentwickelungen

$$(7) \quad v = A - \frac{N}{n^2} + \frac{B}{n^3} + \frac{C}{n^4} + \dots,$$

$$(8) \quad v = A - \frac{N}{(n + \alpha)^2} + \frac{C}{(n + \alpha)^4} + \dots,$$

aus welchen man schließen würde, daß unter der Einwirkung des Atoms die Verteilung des Magnetismus eine andere geworden ist. Die Serie (7) unterscheidet sich von den Formeln von Kayser und Runge, Runge und Paschen dadurch, daß der zweite Koeffizient nicht veränderlich, sondern universell ist. Bei gleicher Zahl willkürlicher Konstanten ist diese Formel den eben genannten entschieden überlegen; zu einer ersten Berechnung einer Serie ist sie andererseits viel geeigneter als (4): für die Grenze A ergibt sich überdies fast

derselbe Wert wie aus (4). Für die definitive Darstellung und die Extrapolation ist letztere Formel allerdings vorzuziehen. Dieselbe besitzt auch (wie (8)) den Vorzug, daß der niederste Wert der Ordnungszahl, für den noch eine Linie zu erwarten ist, und der durch die Analogie der Spektren zwar häufig, aber nicht immer a priori festgestellt werden kann, nicht bestimmt zu werden braucht: Erhöhung von n um eine Einheit kann durch Verkleinerung von α aufgehoben werden.

Es wird unten gezeigt werden, daß Längenänderungen der Elementarmagnete durchaus nicht mit Längenänderungen der Korpuskeln verbunden zu sein brauchen, für die sie das abgekürzte Symbol bilden. Auch läßt sich, durch Einführung zweier Magnete an Stelle des einen, das einfache additive Gesetz der Verbindung der Magnete aufrecht erhalten. Solange aber neue numerische Beziehungen sich aus solchen Spekulationen nicht ergeben, scheint es mir richtiger, mich auf die Betrachtung des allgemeinen Charakters der Seriengesetze zu beschränken.

Bei Wasserstoff war der Abstand auch des ersten Poles von e durch dieselben Korpuskeln bestimmt, wie der des zweiten, und es ist daher plausibel, daß die Lage des ersten Poles durch eine ähnlich gebaute Formel sich darstellen läßt als Funktion der Anzahl dieser Korpuskeln, wie die Lage des zweiten Poles, d. h. daß die Atomkräfte auf beide einen ähnlichen Einfluß haben. Damit erhalten wir die Interpretation des Satzes von Rydberg, daß Hauptserie und zweite Nebenserie durch die zwei Formeln gegeben seien:

$$v = N \left[\frac{1}{(1 + \alpha)^2} - \frac{1}{(n + \beta)^2} \right] \text{ (Hauptserie),} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$$v = N \left[\frac{1}{(1 + \beta)^2} - \frac{1}{(n + \alpha)^2} \right] \text{ (2. Nebenserie),}$$

und die Richtigkeit der damit ausgesprochenen Beziehungen zwischen den zwei Serien hat sich auf Grund der genaueren Formeln bestätigt.¹⁾ Ob aber in diesen Formeln statt 1 auch eine willkürliche ganze Zahl m gesetzt werden darf, wie Rydberg annimmt, so daß noch eine unbegrenzte Reihe neuer

1) Vgl. Inaug.-Diss. des Verf., I. c.

Serien im Infrarot zu erwarten wäre, ist bisher unentschieden; die Zahl 2 der Balmer'schen Formel kann ebensogut durch den Bau des Atoms aus den besprochenen Korpuskeln bedingt sein, wie sie auch als Spezialfall einer willkürlichen ganzen Zahl aufgefaßt werden kann: denn für 3, 4, 5 . . . an Stelle von 2 erhält man voraussichtlich wesentlich schwächere Linien, die im Infrarot liegen, während für 1 sich Schumann'sche Strahlen ergeben. Allerdings entspricht der Formel

$$\nu = N \left[1 - \frac{1}{2^2} \right]$$

eine der intensivsten Linien des von Lyman¹⁾ neuerdings ausgemessenen, extrem-ultravioletten Wasserstoffspektrums: $\lambda_{\text{ber.}} = 1215,3$; $\lambda_{\text{beob.}} = 1216,0$ (in der vorläufigen Mitteilung $\lambda = 1215,6$). Die nächste Linie der Serie $\lambda = 1025,7$ liegt an der Grenze des beobachteten Bereichs; die letzte von Lyman wahrgenommene Linie ist 1033, so daß 1025, wenn überhaupt vorhanden, nicht intensiv sein kann. Die Zuordnung bleibt daher unsicher. Ebenso wenig verlangt die vortragene Theorie, daß jeder Nebenserie eine Hauptserie entspreche.

Es entsteht nun die Frage, ob sich dieses Schema der Linearmagnete nicht etwa in Widerspruch befindet zur Elektronentheorie, welche den Magnetismus aus der Bewegung der Elektronen abzuleiten sucht, und von der Hypothese magnetischer Massen absieht. Hierbei kommen vor allem in Betracht zirkulierende Bewegungen der elektrischen Ladungen, insbesondere innerhalb des Atoms und gleichförmige Drehung elektrischer Rotationskörper um ihre Achse.²⁾

Was zunächst die ersteren betrifft, so ist nicht anzunehmen, daß sie merkliche Kräfte auf das schwingende Elektron ausüben. Denn — und hierauf hat Lord Rayleigh³⁾ aufmerksam gemacht — die Feinheit mancher Spektrallinien ist eine so große, daß sie eine außerordentliche Stabilität des

1) Th. Lyman, *Astrophys. Journ.* 19. p. 263. 1904; 23. p. 181. 1906.

2) W. Voigt, *Ann. d. Phys.* 9. p. 115. 1902.

3) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* (6) 11. p. 123. 1906; vgl. auch Jeans, *Phil. Mag.* (6) 2. p. 421; 11. p. 604.

Systems und eine Unveränderlichkeit der wirkenden Kräfte unter allen möglichen Bedingungen verlangt, die mit zirkulierenden Bewegungen der Elektronen schwer vereinbar erscheinen. Nimmt man etwa kreisförmige Bewegungen an, so müßten Radius, relative Lage der Bahn und Geschwindigkeit bei allen Atomen eines Elementes auf mindestens $\frac{1}{1\,000\,000}$ ihres Betrages (bei sehr feinen Linien) dieselben sein und dauernd bleiben, und dabei die Zahl der Teilchen genügend groß sein, um den Linienreichtum mancher Spektren zu erklären. Man wird solchen Bewegungen wohl eher nur einen schwachen perturbierenden, die Linie mehr oder weniger verbreiternden Einfluß zuschreiben.

Leichter verständlich ist eine sehr angenäherte relative Unveränderlichkeit der Drehgeschwindigkeit von Rotationskörpern, wenn diese als sehr groß vorausgesetzt wird: diese Drehung bedingt überdies, im Gegensatz zu der zirkulierenden Bewegung, *keine Ausstrahlung*.

Setzt man Oberflächenladung voraus, so gilt zunächst der Satz, daß man für jeden um seine Achse sich gleichförmig drehenden Rotationskörper die Elektrizität in der Weise auf der Oberfläche verteilen kann, daß derselbe im ganzen Außenraum einem *Linearmagneten* äquivalent wird, dessen Pole P_1, P_2 im Innern des Körpers auf dessen Achse eine vorgeschriebene Lage haben, und daß die magnetische Kraft im Innern des Körpers endlich und stetig bleibt. Denn in diesem Falle existiert im ganzen Raum ein magnetisches Potential Ψ , welches überall der Gleichung $\Delta\Psi=0$ genügt, und im Außenraum die Form hat

$$\Psi_a(x, y, z) = k \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right],$$

wo r_1, r_2 die Abstände von (x, y, z) zu den im Innern des Körpers gegebenen Polen P_1, P_2 sind. Beim Durchgang durch die Fläche ist H unstetig. Durch Integration der Gleichungen

$$\text{curl } H = \frac{4\pi q v}{c}; \quad \text{div } H = 0$$

über ein an der Oberfläche gelegenes, geeignet geformtes Volumelement und Grenzübergang findet man, daß der Sprung von H durch einen in der Fläche senkrecht zur Geschwindigkeit v liegenden Vektor von der Größe $4\pi\sigma v/c$ dargestellt

wird ($\sigma =$ Oberflächendichte). Derselbe liegt somit in der Meridianebene, und man hat, unter n_a, n_i die äußere und innere Normale verstanden, unter ds ein Linienelement des Meridians:

$$\frac{\partial \bar{\Psi}_i}{\partial n_i} + \frac{\partial \bar{\Psi}_a}{\partial n_a} = 0; \quad \frac{\partial \bar{\Psi}_i}{\partial s} - \frac{\partial \bar{\Psi}_a}{\partial s} = \frac{4\pi\sigma r}{c} = \frac{4\pi\sigma\omega R}{c},$$

wo R der Abstand von der Achse, ω die Drehgeschwindigkeit ist. Aus diesen Bedingungen bestimmt sich $\bar{\Psi}_i$ bis auf eine additive Konstante. Sei nämlich $\Gamma(x, y, z, a, b, c)$ die zweite Greensche Funktion, welche also in bezug auf x, y, z den Bedingungen

$$\Delta \Gamma = 0, \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial n} = -\frac{4\pi}{F}$$

($F =$ Oberfläche) genügt, und im Punkte (a, b, c) unendlich wird wie

$$-[(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2]^{-1/2}.$$

Seien $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$ die Koordinaten von P_1 und P_2 . Wird

$$\Psi_i = \frac{K}{r_1} - \frac{K}{r_2} + K\Gamma(x, y, z, a_1, b_1, c_1) - K\Gamma(x, y, z, a_2, b_2, c_2) + \text{konst.}$$

gesetzt, so erfüllt diese Funktion die gegebenen Bedingungen und bleibt im Innern stetig und endlich; es gibt also, vom Vorzeichen abgesehen, die Formel

$$(9) \quad \frac{4\pi\sigma\omega R}{cK} = \frac{\partial \bar{\Gamma}}{\partial s}(x, y, z, a_1, b_1, c_1) - \frac{\partial \bar{\Gamma}}{\partial s}(x, y, z, a_2, b_2, c_2)$$

die verlangte Oberflächendichte.

Für die Kugel sei P_1, P_2 als x -Achse gewählt, und der Ursprung der Koordinaten im Mittelpunkt. Dann ist¹⁾, bis auf eine additive Konstante:

$$\Gamma(x, a_1) = \frac{1}{a} \log [a^2 - a_1 x + a \sqrt{a^2 - 2a_1 x + a_1^2}] \\ - \frac{2}{\sqrt{a^2 - 2a_1 x + a_1^2}} = \frac{1}{a} \log [a^2 - 2a_1 x + ar_1] - \frac{2}{r_1}$$

und da $dx/ds = R/a$, so ergibt sich

$$(10) \quad \frac{4\pi\sigma(x)\omega a}{cK} = \frac{d}{dx} \left\{ \frac{1}{a} \log \frac{a^2 - a_1 x + ar_1}{a^2 - a_2 x + ar_2} - \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} \right\}.$$

1) F. Neumann, Potential- und Kugelfunktionen, Leipzig 1887. p. 272; H. Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der math. Physik 1. p. 457. Braunschweig 1900.

Die in (7) und (8) gegebenen Formeln würde man durch eine Verteilung der Elektrizität interpretieren können, die von der oben angegebenen mehr oder weniger abweicht. So ist z. B. das Feld eines Zylinders, der durch Juxtaposition von n identischen Zylindern entsteht, durch eine Reihe von der Form (8) gegeben, falls die Dichte σ konstant ist. Entspricht σ aber der Formel (9), so fallen die höheren Glieder der Entwicklung weg, der Zylinder ist einem Linearmagneten streng äquivalent, was vorher nur angenähert der Fall war.

Dabei können die Pole beliebig nahe den Endflächen des Zylinders bzw. den Endpunkten der Achse liegen; es wird dann die Dichte σ an diesen Punkten sehr groß; in bezug auf seine elektrostatische Anziehung verhält sich der Körper nahezu als ob seine Ladung in P_1 und P_2 konzentriert wäre. (Im Grenzfall wird σ unendlich wie die dritte Potenz der reziproken Entfernung von der Achse: dieser Fall ist daher auszuschließen.)

Reiht man eine Anzahl derartiger, untereinander identischer Rotationskörper mit abwechselnd entgegengesetzter Ladung und Rotation und gemeinsamer Achse aneinander, so ergibt sich ein sehr stabiles System, welches einem Magneten von der n fachen Länge der einzelnen Körper beliebig nahe äquivalent ist.

Im Falle der Balmerschen Formel hat man sich an den Endpunkt des so konstruierten Magneten zwei ebensolche Rotationskörper angereiht zu denken, die aber entweder ungeladen sind, oder keine Drehgeschwindigkeit besitzen. Nimmt man das letztere an und berücksichtigt, daß die elektrische Ladung, wie vorausgesetzt, nahezu auf zwei Punktladungen sich reduziert, so kann man beim letzten Körper der Reihe die eine dieser Ladungen mit der früher angenommenen oszillierenden Punktladung e identifizieren, während die andere durch die ihr sehr naheliegende entgegengesetzte Ladung des nächsten Körpers sehr kräftig angezogen wird, und einen festen Drehpunkt für die Oszillationen darstellt.¹⁾ Voraus-

1) Es hätte dann an Stelle von e/m eine andere Größe zu treten, in der m ein elektromagnetisches Trägheitsmoment, e eine ähnlich gebaute Größe bedeutet. Dies ändert nichts Wesentliches in den Darlegungen.

setzung ist allerdings, daß die übrigen Ladungen des Atoms keine der Verschiebung des Endpunktes aus der Ruhelage proportionale, merkliche Kraft ausüben.

An diese besonders einfache Interpretation der Balmer'schen Formel kann man versuchen, eine Hypothese über den, in den meisten Fällen nicht unbedeutenden Unterschied im Charakter der beiden Nebenserien und ihre gegenseitige Beziehung zu knüpfen. Bei Wasserstoff hat bekanntlich Pickering die zweite Nebenserie in den Spektren gewisser Sterne entdeckt, und ihre Gleichung lautet

$$\nu = N \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n + 1/2)^2} \right], \quad n = 2, 3, \dots,$$

so daß man die Balmer'sche Serie als den geraden, die Pickering'sche als den ungeraden Ordnungszahlen einer einzigen Serie entsprechend betrachten kann. Man wird es nun als plausibel betrachten dürfen, daß in unserem Modell, wo negative und positive Ladungen abwechseln, die geraden und die ungeraden Ordnungszahlen in der Tat einen verschiedenen physikalischen Charakter der Linien bedingen können, und daß die Abtrennung zweier Körper, die dann ein neutrales System bilden, andere Energieformen erfordert als die eines einzigen Körpers. Besitzt das Atom eine negative Ladung, und hat z. B. unser System bei der Ordnungszahl n ebenfalls eine resultierende negative Ladung, so wird bei den Ordnungszahlen $n + 1$, $n - 1$, die Gesamtladung des Atoms kleiner sein oder sogar ihr Vorzeichen ändern. Bei höheren Atomgewichten können, wie oben gezeigt wurde, die übrigen im Atom anwesenden Ladungen die Verteilung der Elektrizität auf unserer Reihe von Rotationskörpern modifizieren. Veränderung des Vorzeichens der Gesamtladung derselben wird daher von Einfluß sein, so daß für gerade und ungerade n , d. h. für erste und zweite Nebenserie, die Abweichung von der Wasserstoffformel verschieden sein können. Bei den Alkalien ist, ganz im Sinne dieser Darlegung, das Vorzeichen dieser Abweichung bei den beiden Nebenserien ein entgegengesetztes.

Ich habe nicht geglaubt, diese Betrachtungen unterdrücken zu müssen, so sehr sie auch unsicher sind. In einem Gebiet, in welchem alle Ansätze fehlen, können auch solche Analogien von Wert sein.

Es sei noch bemerkt, daß man aus bekannten Sätzen leicht ableitet, daß, wenn die Ladung einer Kugel aus homogenen, konzentrischen Schichten besteht, und sie unter dem Einfluß irgend eines stationären, inhomogenen Magnetfeldes Translationsschwingungen ausführt (bei welchen die Geschwindigkeit in allen Punkten der Kugel dieselbe ist), die *Bewegung so vor sich geht, als ob die gesamte Ladung der Kugel in ihrem Mittelpunkt konzentriert wäre.*

Prinzipiell wenigstens dürfte also vom Standpunkt der Elektronentheorie gegen die gemachten Annahmen nicht viel einzuwenden sein. Allerdings ist die geforderte Verteilung der Elektrizität keine einfache. Ob sich aber bei den Molekularwirkungen die einfachen Gesetze auf die elektrische Dichte beziehen, oder auf die wirkenden Kräfte, ist uns a priori gänzlich unbekannt. Letztere erscheinen hier, der Riemannschen Auffassung der Funktionentheorie entsprechend, in einfachster Weise durch ihre Singularitäten (die Pole der Magnete) definiert: auf die Form der Funktion in deren Nähe, und auf die räumliche Anordnung derselben beziehen sich die einfachen Gesetze, die übrigens, soweit ihre Abhängigkeit von Raum und Zeit in Betracht kommt, ja vollständig mit bekannten Gesetzen übereinstimmen. Und, da eine vollständige Theorie der Linienspektren ohne ganz spezielle Annahmen über den Bau der Atome nicht möglich scheint, dürfte es wohl vom erkenntnistheoretischen Standpunkt ein Vorzug eher als ein Nachteil dieser Hypothese sein, daß sie über die *Gestalt* der Elemente, aus denen die Atome aufgebaut gedacht werden, keine Annahme zu machen braucht, sondern nur mit als starr gedachten Strecken oder Entfernungen operiert. Im übrigen wird man bei einer Frage dieser Art, bei welcher ein zwingender Schluß von der Wirkung auf die Ursache kaum möglich scheint, und einerseits die beobachteten Tatsachen prinzipiell so sehr von allen bekannten Erscheinungen abweichen, und so kompliziert sind, andererseits über die vorauszusetzenden Grundlagen so große Unsicherheit herrscht, wohl kaum erwarten dürfen, daß ein *in jeder Beziehung* befriedigender Anschluß an unsere gewohnten Vorstellungskreise möglich sei — ja, es dürfte schwer fallen, über das, was in diesem Falle als „befriedigende Erklärung“ zu betrachten sei, sich zu einigen.

Über den allgemeinen Charakter einer etwa noch zu findenden exakten Serienformel ist noch folgende Bemerkung zu machen. Die Berechnung vieler Spektren läßt kleine Unstetigkeiten im Verlauf der Serienkurve erkennen, die die Beobachtungsfehler überschreiten und zeigen, daß die *allgemeine* exakte Serienformel nicht einfach sein kann. Besonders auffallend und schon von Kayser und Runge hervorgehoben sind die Tl-Linien $\lambda = 2665,67$ und $2267,13$, die ein Paar der zweiten Nebenserie bilden und dieselbe Differenz der Schwingungszahlen ergeben wie die anderen Paare, und überdies von Exner und Haschek ebenfalls gemessen sind, so daß der Fehler nur einige Hundertstel Ångström betragen kann. Die Formel (4) gibt für die Linien dieser Serie die Fehler¹⁾ (in A.E.)

0,00; - 0,12; + 0,14; - 1,14; - 0,02; - 0,03;

0,00; + 0,08; - 0,21; - 0,07; - 0,01; + 0,07; - 0,23.

Die Linie 2665 fällt ganz aus der Serie heraus, was besonders auffallend ist, wenn man die Größe

$$\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{A - \nu}} = m + \alpha + \beta(A - \nu)$$

bildet. Die Größe dieses Fehlers ist auch bei Anwendung anderer Formeln ungefähr dieselbe. So berechnen Kayser und Runge die Konstanten ihrer Formel aus den weiteren Linien (ohne Berücksichtigung der vier ersten) und finden die Fehler:

- 1,69; + 0,01; + 0,04; + 0,01; + 0,08; - 0,21;

- 0,03; + 0,07; + 0,22; - 0,01.

Endlich, wenn man die Konstanten von

$$\lambda = a + b/m^2 + c/m^4$$

(statt $1/\lambda = \dots$) aus den nächsten Linien berechnet, ergibt sich:

0,00; 0,00; - 1,60; 0,00; . . .

Bei 2665 hat also die Serienkurve einen Knick.

Auf Bandenspektren sind diese Theorien nicht anwendbar. Ich möchte mich in dieser Hinsicht auf die Bemerkung beschränken, daß man sie vielleicht geschlossenen Ringen oder

1) Vgl. Inaug.-Diss. des Verf., l. c. p. 299.

Polygonen, aus den betrachteten Elementarmagneten bestehend, zuschreiben könnte, in der Annahme, daß solche Gebilde eine wichtige Rolle im Bau des Atoms spielen, und daß sie durch die lichterregenden elektrischen oder chemischen Vorgänge erst gesprengt werden müssen, bevor ein Serienspektrum zustande kommen kann.

Der hier vorgetragenen Vorstellungsweise kann man den Vorwurf machen, daß sie die willkürliche, in den Serienformeln auftretende ganze Zahl n durch eine Art magnetischer Polymerisation einführt, während die mechanischen oder elektrischen Eigenschwingungen eines stetig ausgebreiteten Körpers durch ihre Knotenlinien und -flächen diese Zahl in einfacherer Weise einzuführen gestatten. Dieser größeren Einfachheit steht jedoch die Schwierigkeit gegenüber, daß im allgemeinen, wenn die Wellenlänge groß ist gegen die Dimensionen des Erregers, eine merkliche Ausstrahlung der Oberschwingungen nicht zustande kommt eben wegen der Knotenflächen¹⁾, so daß auch hier neue Hypothesen nötig werden. In diesem Zusammenhang sei noch auf ein wichtiges Experiment von Wood²⁾ hingewiesen. Wird Natriumdampf mit weißem Licht bestrahlt, so erscheint ein ziemlich linienreiches Bandenspektrum als Fluoreszenzlicht. Benutzt man dagegen monochromatisches Licht, dessen λ einer der Linien dieses Bandenspektrums sehr nahe entspricht, so wird durch Resonanz nicht nur diese Linie, sondern auch eine Reihe anderer, mit ihr durch einfache numerische Gesetze verknüpfter, erregt; dieselben gehören offenbar dem gleichen schwingenden System an. Man kann hierin eine Wirkung der ungeordneten Molekularbewegung erblicken die, wenn auch unfähig, die nötige kinetische Energie hervorzubringen, doch eine gleichmäßige Verteilung derselben über die verschiedenen Freiheitsgrade — hier Schwingungszustände — hervorzubringen bestrebt ist. Bringt man etwa den Grundton einer Saite durch Resonanz hervor, und berührt dann dieselbe (ohne Anschlag) in der Mitte, so werden Obertöne entstehen. Als nun Hr. Wood den Na-Dampf mit gelbem Na-Licht bestrahlte, erhielt er ein intensives, aus den D -Linien

1) Vgl. Dissertation, Anhang.

2) R. W. Wood, Physik. Zeitschr. 7. p. 873. 1906.

bestehendes Fluoreszenzlicht; doch erschien keine Spur des nächsten Paares der Hauptserie, zu welcher die *D*-Linien gehören, trotzdem dasselbe sonst eine große Intensität besitzt. Man wäre, im Sinne der eben angestellten Überlegung, geneigt, daraus zu schließen, daß die beiden Paare nicht von demselben schwingenden System ausgesandt werden, so daß ein Ausgleich der Energie nicht stattfinden kann. Bei Annahme der Elementarmagnete ist dem tatsächlich so. Wenn auch die Überlegung unsicher, und ein einzelnes Experiment ungenügend sein dürfte, so scheint mir der Hinweis doch nützlich, daß hier möglicherweise ein Ansatz zur experimentellen Prüfung der Frage vorliegt.

Der Zeemaneffekt.

Eine wichtige Anforderung an jede Theorie der Linienspektren ist die Erklärung der mehr oder weniger komplizierten Zerlegungen der Linien im magnetischen Feld. Ein einigermaßen befriedigendes Bild dieser Erscheinung und ihrer Gesetze auf Grund der Lorentzschen Annahme der komplexen Elektronen zu gewinnen ist bisher nicht gelungen. Ich werde nun zeigen, daß die bisher entwickelten Anschauungen in der Tat zu einer großen Mannigfaltigkeit mehr oder weniger komplizierter Zerlegungen führen, deren allgemeiner Charakter durchaus der Beobachtung entspricht. Doch auch hier muß ich mich damit begnügen, einen Zusammenhang mit wohlbekanntem Tatsachen und Problemen nachzuweisen. Es ist in diesem Gebiet des Unbekannten zu viel, als daß von der Theorie zunächst mehr als eine solche Reduktion des Problems verlangt werden dürfte.

Daß die Ersetzung quasielastischer Kräfte durch molekularmagnetische eine wesentliche Änderung im Zeemaneffekt bedingt, ist ohne weiteres klar: gelänge es, das Molekularfeld H_0 dauernd parallel dem äußeren Feld H zu stellen, so würde einfach statt

$$\nu = \frac{e H_0}{m c} \quad \text{resultieren:} \quad \nu = \frac{e(H_0 + H)}{m c}.$$

Die Spektrallinie, in Richtung der Kraftlinien gesehen, erschiene zirkularpolarisiert und um die Größe $e H / m c$ aus ihrer früheren Lage verschoben, und zwar nach links oder rechts,

je nachdem H und H_0 gleich- oder entgegengesetzt gerichtet sind. Sind beide Fälle in der Lichtquelle gleich häufig, so ergibt sich ein Dublett; der Polarisationszustand, in beliebiger Richtung beobachtet, ist derselbe wie bei Lorentz aber die Longitudinalkomponente fehlt, und die Zerlegung ist, für einen und denselben Wert von e/m , *doppelt so groß* wie bei Lorentz.¹⁾

Infolge der molekularen Agitation wird jedoch im allgemeinen der Träger der Serienspektren im Magnetfeld Bewegungen ausführen, welche die Erscheinung wesentlich ändern; Hr. Voigt²⁾ hat gezeigt, daß, falls nicht Kräfte herangezogen werden, die einer Reibung äquivalent sind, keinerlei Tendenz zur Orientierung rotierender Ladungen im Magnetfeld besteht. Wir setzen dabei voraus, daß diese Rotationsbewegungen analog den in der Mechanik starrer Körper behandelten Fällen der freien Bewegung um einen festen Punkt oder um den Schwerpunkt, der Kreisbewegung, des Pendels usw. durch gewisse Periodizitätseigenschaften ausgezeichnet seien.

Nach unseren Voraussetzungen führt die Ladung e unter dem Einfluß von H_0 Oszillationen von sehr kleiner Amplitude aus, und ist an ein Flächenelement $\perp H_0$, oder, was auf dasselbe hinauskommt, an eine Ebene $\perp H_0$ gebunden.³⁾ Die z -Achse eines festen Systems (O, x, y, z) sei parallel H ; von der $+z$ -Achse aus betrachtet möge die $+y$ -Achse durch eine Drehung im Sinne des Uhrzeigers mit der $+x$ -Achse zur Drehung gebracht werden können. Seien ϑ der Winkel von H_0 und H ; $\psi - \pi/2$ der Winkel der Ebenen Ozx und OH_0z , also die Polarkoordinaten der veränderlichen Richtung H_0 ; so sind deren Richtungskosinus

$$\sin \vartheta \sin \psi, \quad -\sin \vartheta \cos \psi, \quad \cos \vartheta.$$

Bei gegebener Lage und Bewegung von H_0 sind ϑ, ψ gegebene Funktionen der Zeit. Man setze

$$(11) \begin{cases} x = u \cos \psi - v \cos \vartheta \sin \psi; & y = u \sin \psi + v \cos \vartheta \cos \psi; \\ & z = v \sin \vartheta, \end{cases}$$

1) Vielleicht gehören hierher die Beobachtungen von Wood bei Quecksilberdampf und Na-Dampf (Physik. Zeitschr. 9. p. 125. 1908).

2) W. Voigt, Ann. d. Phys. 9. p. 115. 1902.

3) Diese Bedingung kann durch andere ersetzt werden; wesentlich ist nur, daß die Ladung e ihre relative Lage zu den Elementarmagneten nicht merklich ändere.

so kann man u, v als Lagrangesche Koordinaten des Teilchens e auf der Ebene $\perp H_0$ betrachten. Die kinetische Energie von e ist

$$T = \frac{m}{2} \left\{ \left(\frac{du}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dv}{dt} \right)^2 + 2 \frac{d\psi}{dt} \cos \vartheta \left[u \frac{dv}{dt} - v \frac{du}{dt} \right] + (u^2 + v^2) \left(\frac{d\psi}{dt} \right)^2 \cos^2 \vartheta + \left[v \frac{d\vartheta}{dt} - u \sin \vartheta \frac{d\psi}{dt} \right]^2 \right\}.$$

Die Berechnung der virtuellen Arbeit der magnetischen Kräfte wird vereinfacht durch den Umstand, daß in einem ruhenden Koordinatensystem dieselbe identisch verschwinden muß, wenn $\delta u, \delta v$ durch $du/dt, dv/dt$ ersetzt werden. Man findet

$$\delta A = \frac{e}{c} (H_0 + H \cos \vartheta) \left(\frac{du}{dt} \delta v - \frac{dv}{dt} \delta u \right) - \frac{d\psi}{dt} (H_0 \cos \vartheta + H) (u \delta v + v \delta u) + v \frac{d\psi}{dt} H \sin^2 \vartheta \delta v + v \frac{d\vartheta}{dt} H \sin \vartheta \delta u.$$

Daraus folgen die Lagrangeschen Gleichungen

$$(12) \left\{ \begin{aligned} & \frac{d^2 u}{dt^2} - 2 \frac{d\psi}{dt} \frac{dv}{dt} \cos \vartheta - v \cos \vartheta \frac{d^2 \psi}{dt^2} \\ & \qquad \qquad \qquad + 2v \frac{d\psi}{dt} \frac{d\vartheta}{dt} \sin \vartheta - u \left(\frac{d\psi}{dt} \right)^2 \\ & = \frac{e}{mc} \left\{ - (H_0 + H \cos \vartheta) \frac{dv}{dt} - \frac{d\psi}{dt} u (H_0 \cos \vartheta + H) \right. \\ & \qquad \qquad \qquad \left. + v H \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{dt} \right\}, \\ & \frac{d^2 v}{dt^2} + 2 \frac{d\psi}{dt} \frac{du}{dt} \cos \vartheta + u \cos \vartheta \frac{d^2 \psi}{dt^2} \\ & \qquad \qquad \qquad - 2u \frac{d\psi}{dt} \frac{d\vartheta}{dt} \sin \vartheta - v \left(\frac{d\psi}{dt} \right)^2 \cos^2 \vartheta + v \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)^2 \\ & = \frac{e}{mc} \left\{ (H_0 + H \cos \vartheta) \frac{du}{dt} - \frac{d\psi}{dt} v (H_0 \cos \vartheta + H) \right. \\ & \qquad \qquad \qquad \left. + v H \frac{d\psi}{dt} \sin^2 \vartheta \right\}. \end{aligned} \right.$$

Sind $H, d\psi/dt, d\vartheta/dt$ gleich Null, so ergibt sich die ungestörte Linie:

$$(13) \quad u = u_0 + A \cos \nu_0 (t - t_0); \quad v = v_0 + A \sin \nu_0 (t - t_0); \quad \nu_0 = \frac{e H_0}{mc}.$$

Im Zeemaneffekt ist die relative Perturbation der Schwingungszahl sehr klein; bei Feldern von 10000 bis 40000 Gauss ist H/H_0 von der Größenordnung 10^{-4} . Wir vernachlässigen Größen von der Ordnung $(H/H_0)^2$ sowohl in den Amplituden wie

in den Schwingungszahlen. Wir setzen ferner voraus, daß die gegebenen Funktionen der Zeit $\sin \psi$, $\cos \psi$, $\sin \vartheta$, $\cos \vartheta$ sich durch rasche konvergente Entwicklungen der Form

$$A_0 + \sum_{i=1}^{\infty} [A_i \cos \omega_i t + B_i \sin \omega_i t]$$

darstellen lassen (die im Spezialfall einer periodischen Bewegung in Fourier-Reihen übergehen). Die ω_i seien proportional H_1 und (für die in Betracht kommenden ersten Glieder) mögen sich zur ungestörten Schwingungszahl ν_0 verhalten ungefähr wie H zu H_0 . Während jede Differentiation von u und v einen Faktor von der Größenordnung ν_0 einführt, wie aus der angenäherten Lösung (13) hervorgeht, führt die Differentiation von $\cos \psi$, . . . nur solche von der Ordnung ω_i ein, so daß z. B. $u (d^2 \psi / dt^2) \sin \psi$ zweiter Ordnung gegen $(d^2 u / dt^2) \cos \psi$ ist. Beschränken wir uns auf die erste Ordnung, so reduzieren sich also die Gleichungen (12) auf

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{d^2 u}{dt^2} = 2 \frac{d\psi}{dt} \frac{dv}{dt} \cos \vartheta - \frac{e}{mc} (H_0 + H \cos \vartheta) \frac{dv}{dt} \\ \quad \quad \quad - \frac{H_0 e}{mc} \frac{d\psi}{dt} \cos \vartheta u, \\ \frac{d^2 v}{dt^2} = -2 \frac{d\psi}{dt} \frac{du}{dt} \cos \vartheta + \frac{e}{mc} (H_0 + H \cos \vartheta) \frac{du}{dt} \\ \quad \quad \quad - \frac{H_0 e}{mc} \frac{d\psi}{dt} \cos \vartheta v. \end{cases}$$

Sind zunächst $d\psi/dt$, ϑ konstant (reguläre Präzession), so ergibt sich die Lösung

$$\begin{aligned} u &= A_1 \cos \nu_1 (t - t_1) + A_2 \cos \nu_2 (t - t_2); \\ v &= A_1 \sin \nu_1 (t - t_1) + A_2 \sin \nu_2 (t - t_2), \end{aligned}$$

wo A_1 , A_2 , t_1 , t_2 willkürlich, und ν_1 , ν_2 die Wurzeln der Gleichung sind:

$$\nu^2 - \nu \left[\nu_0 + \left(\frac{eH}{mc} - 2 \frac{d\psi}{dt} \right) \cos \vartheta \right] - \frac{d\psi}{dt} \cos \vartheta = 0,$$

also, bis auf Glieder zweiter Ordnung,

$$\nu_1 = \nu_0 + \left(\frac{eH}{mc} - \frac{d\psi}{dt} \right) \cos \vartheta; \quad \nu_2 = \frac{d\psi}{dt} \cos \vartheta,$$

Der Wurzel ν_2 entsprechen also Strahlen, deren Wellenlänge 10^4 mal größer ist als die in Betracht kommenden. Wir haben also nur die erste Wurzel zu berücksichtigen.

Sei nun allgemein, bei veränderlichen ϑ , $d\psi/dt$:

$$Q = \int_{t_0}^t \left[\nu_0 + \left(\frac{eH}{mc} - \frac{d\psi}{dt} \right) \cos \vartheta \right] dt,$$

so ist

$$u = \frac{A \cos Q}{\nu_0 + \left(\frac{eH}{mc} - \frac{d\psi}{dt} \right) \cos \vartheta}; \quad v = \frac{A \sin Q}{\nu_0 + \left(\frac{eH}{mc} - \frac{d\psi}{dt} \right) \cos \vartheta}.$$

Denn durch Einsetzen in die Differentialgleichungen (14) oder (12) erkennt man, daß die Glieder bis zur zweiten Ordnung sich aufheben, so daß die Gleichungen innerhalb des vorgeschriebenen Annäherungsgrades erfüllt sind.

Diese Werte von u , v sind in (11) einzutragen, und die sich ergebenden Ausdrücke für x , y , z in Summen rein periodischer Funktionen aufzulösen. Dabei kann man $A = \nu_0$ setzen, und den Faktor

$$\frac{1}{1 + \left(\frac{eH}{mc} - \frac{d\psi}{dt} \right) \frac{\cos \vartheta}{\nu_0}}$$

weglassen, da er von der Einheit nur um Größen von der Ordnung 10^{-4} abweicht. Denn durch Hinzufügen dieses Faktors werden die *Amplituden* der einzelnen Glieder der Entwicklungen von $\sin Q$, $\cos Q$ nicht in merklicher Weise beeinflußt; andererseits erhalten etwaige durch den Faktor neu hinzukommende trigonometrische Glieder die Amplitude 10^{-4} , mithin sind die entsprechenden Intensitäten 10^{-8} mal kleiner als die der schon vorhandenen Glieder.

Wir betrachten zunächst den Fall, daß H_0 senkrecht zu H steht und sich mit der gleichförmigen Winkelgeschwindigkeit ω um diese Achse dreht. Es ist dann

$$\begin{aligned} \psi &= \omega(t - t_0); \quad \cos \vartheta = 0, \\ x &= \cos \nu_0(t - t_0) \cos \psi = \frac{1}{2} \cos [(\nu_0 + \omega)t + c] \\ &\quad + \frac{1}{2} \cos [(\nu_0 - \omega)t + c'], \\ y &= \cos \nu_0(t - t_0) \sin \psi = \frac{1}{2} \sin [(\nu_0 + \omega)t + c] \\ &\quad - \frac{1}{2} \sin [(\nu_0 - \omega)t + c'], \\ z &= \sin \nu_0(t - t_0), \end{aligned}$$

wobei c , c' Phasenkonstanten sind, auf die es nicht weiter ankommt.

Die Linie ν_0 spaltet sich also auf in ein Triplett, dessen Gesamtbreite in der Skala der Schwingungszahlen 2ω ist, und dessen Intensitäten und Polarisationen im übrigen genau denen entsprechen, die sich in der elementaren Lorentz'schen Theorie ergeben.

Soll der Drehungssinn des Lichtes mit demjenigen übereinstimmen, welchen die Erfahrung ergibt, so ist es hier nicht, wie bei Lorentz, nötig, daß das Teilchen e negativ geladen sei; vielmehr ist es notwendig und hinreichend, daß die Drehung der Achse H_0 um H in dem Sinne erfolgt, in welchem freie Elektronen im betreffenden Feld H rotieren würden. Ist endlich die Drehgeschwindigkeit ω gleich der der Elektronen, so ergibt sich ein Triplett mit doppelt so großem Komponentenabstand, wie nach der Lorentz'schen Theorie zu erwarten wäre. Das Triplett Zn 4680, Cd 4678 der zweiten Nebenserie und ihre Homologen zeigen in der Tat ungefähr diesen Abstand.

Man erkennt an diesem Beispiel, daß durch die Hypothese der Molekularmagnete die Interpretation des Zeemaneffektes wesentlich verändert wird.

Ich gehe zur allgemeinen Annahme über, es sei die Bewegung von H_0 eine periodische, so daß

$$\begin{aligned}\cos \vartheta &= a_0 + a_1 \cos \omega t + b_1 \sin \omega t + a_2 \cos 2\omega t + b_2 \sin 2\omega t + \dots, \\ \psi &= \psi_0 + \omega' t + \alpha_1 \cos \omega t + \beta_1 \sin \omega t + \alpha_2 \cos 2\omega t \\ &\quad + \beta_2 \sin 2\omega t + \dots = \psi_0 + \omega' t + \Sigma.\end{aligned}$$

Es müssen ω, ω' in rationalem Verhältnis stehen, damit die Bewegung eine periodische sei. Soll ω die Periode sein, so muß ω' ein Vielfaches von ω sein.

Die Fourierschen Reihen für $\sin \vartheta, \cos \psi, \sin \psi$ erhält man dann durch Entwicklung nach Potenzen und Umrechnung von \cos^n, \sin^n auf \cos, \sin der Vielfachen des Winkels. Verstehen wir unter $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, S$ Summen trigonometrischer Funktionen (die letzte ohne konstantes Glied), so ist

$$\begin{aligned}\sin \vartheta &= \sqrt{1 - \cos^2 \vartheta} = 1 - \frac{\cos^2 \vartheta}{2} - \frac{\cos^4 \vartheta}{8} + \dots = \Sigma_3, \\ \sin (\psi - \psi_0) &= \sin \omega' t \cos \Sigma + \cos \omega' t \sin \Sigma \\ &= \sin \omega' t \left[1 - \frac{\Sigma^2}{1 \cdot 2} + \frac{\Sigma^4}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \dots \right] \\ &\quad + \cos \omega' t \left[\frac{\Sigma}{1} - \frac{\Sigma^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots \right] \\ &= \sin \omega' t \cdot \Sigma_1 + \cos \omega' t \cdot \Sigma_2.\end{aligned}$$

Da Σ zwischen zwei Werten hin und her schwankt, konvergieren die Reihen.

Q ist dann von der Form

$$Q = \left\{ \nu_0 + \sum_1^{\infty} \omega n [\alpha_n b_n - \beta_n a_n] + a_0 \left(\frac{e H_0}{m c} - \omega' \right) \right\} [t - t_0] + S \\ = (\nu_0 + \varepsilon)(t - t_0) + S,$$

wo

$$(15) \quad \varepsilon = a_0 \left(\frac{e H_0}{m c} - \omega' \right) + \sum_1^{\infty} \omega n [\alpha_n b_n - \beta_n a_n],$$

so daß

$$u = \cos(\nu_0 + \varepsilon)(t - t_0) \cos S - \sin(\nu_0 + \varepsilon)(t - t_0) \sin S,$$

$$v = \sin(\nu_0 + \varepsilon)(t - t_0) \cos S + \cos(\nu_0 + \varepsilon)(t - t_0) \sin S$$

sich als Summen von Gliedern der Form

$$\frac{\cos}{\sin} \{ \nu_0 + \varepsilon \pm m \omega \} \{ t - t_0 \}, \quad m = 0, 1, 2 \dots$$

darstellen lassen. Gleiches gilt von der parallel H schwingenden Komponente

$$z = v \sin \vartheta.$$

Dieselbe wird also in ein Spektrum mit den Schwingungszahlen

$$\nu_0 + \varepsilon \pm m \omega, \quad m = 0, 1, 2 \dots$$

zerlegt. Von diesen Linien gelangt aber selbst bei mäßig rascher Konvergenz der Reihen, wie unten an Beispielen erörtert werden soll, nur eine sehr beschränkte Anzahl zur Wahrnehmung, weil die Intensitäten, die ja den Quadraten der Amplituden proportional sind, viel rascher abfallen als diese.

Man hat ferner

$$x = \cos \omega' t [u \cos \Sigma - v \sin \Sigma \cos \vartheta] \\ - \sin \omega' t [u \sin \Sigma + v \cos \vartheta \cos \Sigma],$$

$$y = \sin \omega' t [u \cos \Sigma - v \sin \Sigma \cos \vartheta] \\ + \cos \omega' t [u \sin \Sigma + v \cos \vartheta \cos \Sigma],$$

$$\Sigma = \alpha_1 \cos \omega t + \beta_1 \sin \omega t + \alpha_2 \cos 2 \omega t + \beta_2 \sin 2 \omega t + \dots$$

Die Klammern sind wieder in trigonometrische Summen der oben genannten Form entwickelbar; jedem Gliede

$$A \cos \nu_m t + B \sin \nu_m t,$$

$$\nu_m = \nu_0 + \varepsilon + m \omega \quad [m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots]$$

der ersten Klammer und

$$A' \cos \nu_m t + B' \sin \nu_m t$$

der zweiten entsprechen zwei entgegengesetzt zirkularpolarisierte Wellen mit den Schwingungszahlen

$$v_m + \omega', \quad \text{Intensität} \quad \left(\frac{A+B'}{2}\right)^2 + \left(\frac{A'-B}{2}\right)^2$$

und

$$v_m - \omega', \quad \text{,,} \quad \left(\frac{A-B'}{2}\right)^2 + \left(\frac{A'+B}{2}\right)^2.$$

Jeder parallel H schwingenden Komponente entsprechen so zwei $\perp H$ schwingende, doch können die Intensitäten sehr verschieden sein, so daß einige Linien ganz zu fehlen scheinen. Besonders auffallend ist diese Anordnung in dem von Hrn. Lohmann¹⁾ untersuchten Spektrum von Neon. Im Quadruplett der Linie D_1 sind dagegen zwei Longitudinal- und nur zwei Transversalwellen. Wir behandeln den Fall unten: es sind die Intensitäten von $v + \omega'$ und $v - \omega'$ hier sehr verschieden.

Allerdings erscheint die Mitte des ganzen Liniensystems selbst aus der ursprünglichen Lage v_0 nach $v_0 + \varepsilon$ verlegt. Betrachten wir aber entgegengesetzte Richtungen von H_0 im Atom (bzw. umgekehrte Stellung der Süd- und Nordpole des Molekularmagnetes) als gleich möglich, so bleibt das Vorzeichen von $\cos \vartheta$ willkürlich, und man erhält das Spektrum:

Elektr. Kraft parallel H schwingend:

$$v_0 \pm \varepsilon \pm m\omega, \quad m_1 n_1 = 0, 1, 2 \dots$$

Elektr. Kraft senkrecht zu H schwingend:

$$v_0 \pm \varepsilon \pm n\omega \pm \omega', \quad m_1 n_1 = 0, 1, 2 \dots$$

Unter sehr allgemeinen Annahmen ergibt sich übrigens für ε eine erheblich kleinere Zahl als ω und ω' , so daß Linien mit den Schwingungszahlen $v + \varepsilon$ und $v - \varepsilon$ auch in Instrumenten mit hohem Auflösungsvermögen nicht mehr getrennt erscheinen. Wir setzen dies im folgenden voraus. Da nun ω'/ω eine rationale Zahl, und insbesondere eine ganze Zahl ist, falls ω die Periode der Bewegung, so folgt:

Bei beliebigen periodischen Bewegungen des Systems wird jede Linie in mehrere zerlegt, deren Abstände von der ursprünglichen Lage der Linie untereinander in rationalem Verhältnis stehen. Dies ist das Gesetz von Runge und Paschen. Allerdings haben diese Forscher darüber hinaus noch fest-

1) W. Lohmann, Inaug.-Diss. Halle 1907.

gestellt, daß zwischen den Werten von ω für verschiedene Serien und verschiedene Elemente ebenfalls rationale Verhältnisse stattfinden. Damit wird gefordert, daß für solche Gruppen verwandter Serien die Grundperiode der Bewegung von H_0 dieselbe sei, während allerdings die Koeffizienten $a_i, b_i, \alpha_i, \beta_i$ veränderlich sein können, wodurch die Intensitäten, nicht aber die Schwingungszahlen beeinflußt werden: so können z. B. in einen Fall die Linien mit geraden, im anderen die mit ungeraden Ordnungszahlen ganz fehlen.

Ist die Bewegung nicht periodisch, so ergibt sich das allgemeine Gesetz

$$(16) \quad \begin{cases} \text{Parallel zu } H: & v_0 \pm m \omega, & m = 0, 1, 2 \dots \\ \text{Senkrecht zu } H: & v_0 \pm n \omega \pm \omega', & n = 0, 1, 2 \dots \end{cases}$$

Es lassen sich alle Schwingungszahlen linear und mit ganzzahligen Koeffizienten aus zwei Grundzahlen ω und ω' berechnen; ω' tritt nur in den \perp schwingenden Komponenten auf; sein Vorzeichen bestimmt den Drehungssinn.

Ob das Gesetz

$$\frac{\omega'}{\omega} = \text{rationale Zahl}$$

ein durchaus allgemeines sei, muß vorderhand dahingestellt bleiben. In manchen Fällen scheint diese Spezialisierung eine etwas gezwungene, und Hr. Runge¹⁾ sieht sich z. B. in dem von Lohmann (l. c.) untersuchten Spektrum von Neon genötigt, recht große Zähler und Nenner einzuführen, während bei Benutzung von (16) die Zahlen 0, 1, 2, selten 3 und 4 in allen mir bekannten Fällen ausreichen. So gehen bei Neon 6506,7 die Rungeschen Zahlen bis auf 17, während ist:

$$\text{parallel: } v_0 \pm 1,56 m \quad (m = 0, 1),$$

$$\text{senkrecht: } v_0 \pm 1,56 m \pm 5,08 \quad (n = 0, 1).$$

Bei 6402,40 (Runge bis 10):

$$(p): v_0 \pm m \cdot 0,78 \quad (m = 0, 1, 2); \quad (s): v_0 \pm 6,11 \pm n \cdot 0,78 \quad (n = 0, 1, 2) \\ (15 \text{ Komponenten}).$$

Bei 6217,50 (R. bis 14):

$$(p): v_0 \pm m \cdot 3,90 \quad (m = 0, 1); \quad (s): v_0 \pm 7,04 \pm 3,90 n \quad (n = 0, 1).$$

1) C. Runge, Physik. Zeitschr. 8. p. 232. 1907.

Bei 6143,28 (R. bis 20):

$$(p): \nu_0 \pm 1,22 m \quad (m=1, 2); \quad (s): \nu_0 \pm 5,68 \pm 1,22 n \quad (n=1, 2).$$

Bei 6096,37 (R. bis 15):

$$(p): \nu_0 \pm 0,86 m \quad (m=0, 1); \quad (s): \nu_0 \pm 5,54 \pm 0,86 n \quad (n=0, 1).$$

Bei 6030,20 (R. bis 9):

$$(p): \nu_0 \pm m \cdot 0,34 \quad (m=2); \quad (s): \nu_0 \pm 2,76 \pm 0,34.$$

Bei 5944,91 (R. bis 8):

$$(p): \nu_0 \pm m \cdot 0,45 \quad (m=2, 4); \quad (s): \nu_0 \pm 5,58 \pm 0,45 \cdot n \quad (n=1, 3).$$

Bei 5882,04 (R. bis 21):

$$(p): \nu_0 \pm 0,77 \cdot m \quad (m=0, 1); \quad (s): \nu_0 \pm 7,14 \pm 0,77 m \quad (m=0, 1).$$

Bei der Linie 6143 liegen $\nu_0 \pm (5,68 - 2 \cdot 1,22) = \nu_0 \pm 3,24$ wohl zu nahe bei der starken parallel schwingenden Komponente; daher sind sie nicht wahrgenommen. Im übrigen beweist wegen den möglicherweise sehr verschiedenen Intensitäten das Fehlen einer berechneten Linie nichts gegen die Formel, welche gewissermaßen nur ein Schema darstellt, in das die Linien hineinpassen müssen. Dieses Schema ist nicht eindeutig; bei 6143 könnte man z. B. setzen:

$$(p): \nu_0 \pm 0,60 m \quad (m=2, 4); \quad (s): \nu_0 \pm 6,30 \pm 0,60 n \quad (n=1, 3),$$

wobei nun die beobachteten Linien und nur diese dargestellt werden.

Bei den Satteliten der ersten Nebenserie von Hg und ihren Homologen ergeben sich ebenfalls¹⁾ hohe Zahlen bei Anwendung des Rationalitätsgesetzes:

3663,5 (R. bis 8):

$$(p): \nu_0 \pm 0,24 m \quad (m=2, 4); \quad (s): \nu_0 \pm 1,36 \pm 0,28 m \quad (m=1, 3).$$

3663,0 (R. bis 5):

$$(p): \nu_0 \pm 1,10 m \quad (m=0, 1); \quad (s): \nu_0 \pm 1,66 \pm 1,10 n \quad (n=0, 1).$$

3650 (R. bis 7):

$$(p): \nu_0 \pm 0,34 m \quad (m=1); \quad (s): \nu_0 \pm 1,28 \pm 0,34 m \quad (m=0).$$

3132,0 (R. bis 3):

$$(p): \nu_0 \pm 0,60 m \quad (m=0, 1); \quad (s): \nu_0 \pm 1,10 \pm 0,60 m \quad (m=0, 1).$$

1) C. Runge, l. c.; C. Runge u. F. Paschen, Berliner Ber. 1902.

3125,8 (R. bis 16):

$$(p): \nu_0 \pm 0,38 m \quad (m = 1); \quad (s): \nu_0 \pm 1,20 \pm 0,38 n \quad (n = 0, 1).$$

2967,4:

$$(p): \nu_0 \pm 0,60 m \quad (m = 0, 1); \quad (s): \nu_0 \pm 0,60 \pm 0,60 n \quad (n = 0).$$

Die neue Darstellung dürfte also den Vorzug der Einfachheit beanspruchen, und man wird, auch abgesehen von der hier vorgetragenen Theorie, die Möglichkeit einer Erklärung der Erscheinung als naheliegender betrachten, wenn, wie es hier geschieht, das Problem in zwei andere zerlegt wird: erstens, die Formeln (16) zu begründen, wobei m, n klein bleiben; zweitens, die häufig auftretenden rationalen Verhältnisse zwischen ω' und ω , insbesondere die Formel $\omega' = \text{Vielfaches von } \omega$, aus speziellen Annahmen über die Bewegung abzuleiten. Die Frage, ob $\omega'/\omega = \text{rationale Zahl}$ eine allgemeine Regel darstellt, d. h. ob die Bewegung stets eine periodische ist, für welche alle Punkte sich in geschlossenen Bahnen bewegen, ist ein Wahrscheinlichkeitsproblem, für dessen sichere Lösung noch weitere genaue Messungen abzuwarten sind. Die von Hrn. Runge (l. c.) angestellten Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen werden ungültig, wenn man von vornherein für die Linien das Gesetz (16) annimmt, statt eine willkürliche Verteilung vorauszusetzen.

Als Beispiel behandeln wir zunächst den Ansatz

$$\cos \vartheta = a \cos \omega t + b \sin \omega t, \quad \psi = \omega t + \alpha \cos \omega t + \beta \sin \omega t,$$

also $\omega' = \omega$ unter der Annahme, daß die Größen zweiten Grades in $\alpha \beta, a b$, vernachlässigt werden dürfen. Da hier

$$\varepsilon = \omega(\alpha b - \beta a),$$

so wird $\alpha b - \beta a$ höchstens $= 1/10$ etwa sein dürfen, damit feine Linien $\nu + \varepsilon, \nu - \varepsilon$ im mittleren Teil des Spektrums nicht mehr zu trennen seien.

Es ergibt sich in dieser Annäherung, wenn abkürzend $k = e H / \omega m c$ gesetzt wird,

$$\sin \vartheta = 1, \quad Q = + (k - 1) [-a \sin \omega t + b \cos \omega t] + \nu_0 (t - t_0),$$

$$\cos \psi = \cos \omega t - [\alpha \cos \omega t + \beta \sin \omega t] \sin \omega t,$$

$$\sin \psi = \sin \omega t + [\alpha \cos \omega t + \beta \sin \omega t] \cos \omega t.$$

Es ergeben sich somit durch Einsetzen in (11) die folgenden Linien:

Parallel H schwingend:

$$\nu_0 \text{ (Intens. = 1); } \nu_0 \pm \omega, \text{ Intens. = } \frac{(a^2 + b^2)(k-1)^2}{4}.$$

$\perp H$ schwingend:

$$\nu_0 \pm \omega, \text{ Intens. = } \frac{1}{4};$$

$$\nu_0 + 2\omega, \text{ Intens. = } \left[\frac{a(k-2) - \beta}{4} \right]^2 + \left[\frac{b(k-2) + \alpha}{4} \right]^2,$$

$$\nu_0 - 2\omega, \text{ Intens. = } \left[\frac{a(k-2) + \beta}{4} \right]^2 + \left[\frac{b(k-2) - \alpha}{4} \right]^2.$$

Der Drehungssinn von $\nu_0 + \omega$, $\nu_0 + 2\omega$ ist entgegengesetzt demjenigen von $\nu_0 - \omega$, $\nu_0 - 2\omega$. Die Dissymmetrie der Intensitäten wird aufgehoben, wenn man, wie oben auseinandergesetzt, entgegengesetzte Lagen von H_0 , d. h. entgegengesetzte Vorzeichen von $\cos \vartheta$, a , b als gleich möglich, und in der Lichtquelle gleich häufig vorkommend, betrachtet, so daß zu den angeschriebenen Werten der Intensitäten noch weitere ebensolche Ausdrücke hinzukommen, in welchen a , b durch $-a$, $-b$ ersetzt sind.

Es ergibt sich also ein *Quintuplett äquidistanter Linien*, bei welchem die parallel und senkrecht schwingenden Komponenten zum Teil aufeinanderfallen. Sind a , b bedeutend kleiner als α , β , so verschwinden die seitlichen Parallelkomponenten.

Die Intensität der äußersten Linien ist bedeutend kleiner als die der mittleren.

Wird derselbe Ansatz gemacht, aber $\omega' = 3\omega$ statt $\omega' = \omega$ gesetzt, so ergibt sich ein *Nonett äquidistanter Linien*, wie es von Runge und Paschen in der zweiten Nebenserie beobachtet ist (Hg 5461, 3342 und Homologe), wobei die äußersten Linien am schwächsten sind:

$$(p): \nu_0 \pm m\omega \quad (m = 0, 1); \quad (s): \nu_0 \pm 3\omega \pm n\omega \quad (n = 0, 1).$$

Bei der Rechnung sind Glieder zweiten Grades vernachlässigt worden. Dieselben würden zunächst die Intensitätsverhältnisse der erhaltenen Linien etwas beeinflußt haben; doch sind dieselben so unsicher beobachtet, daß diese Korrektion ganz bedeutungslos ist. Ferner werden neue Linien eingeführt, deren

Intensitäten von der Ordnung $(a \pm b/4)^4$, $(\alpha \pm \beta/4)^4$ sind. Wählt man also für a , b , α , β Zahlen von der Ordnung $1/2$, wobei k mit 1 vergleichbar sei, so ist die Intensität der äußersten Linien etwa $1/10$ bis $1/20$ der mittleren, oder noch weniger, die der bei exakter Berechnung neu hinzukommenden $1/100$ bis $1/400$ oder noch geringer; dieselben würden sich also in den meisten Fällen der Beobachtung entziehen, da selbst bei längerer Exposition die viel größere Intensität der Zentrallinien die Beobachtung sehr erschwert.

Ein weiterer einfacher, wenn auch ziemlich allgemeiner Fall ist der, daß $d\psi/dt = \text{konst.}$, und zwar¹⁾

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{eH}{mc} = \omega'.$$

Dann reduziert sich Q auf $v_0(t - t_0)$, und es ergibt sich, falls abkürzend $t_0 = 0$ gesetzt wird:

Parallel H : $z = \sin v_0 t \sin \vartheta$,

$$\perp H: \begin{cases} x = \cos v_0 t \cos \omega' t - \cos \vartheta \sin v_0 t \sin \omega' t, \\ y = \cos v_0 t \sin \omega' t + \cos \vartheta \sin v_0 t \cos \omega' t. \end{cases}$$

Hierin ist nun für ϑ eine beliebige periodische Funktion einzusetzen. Sei sehr annähernd

$$\sin \vartheta = A \sin \omega(t - t_0), \quad |A| < 1,$$

so ergibt sich für positives Vorzeichen von $\cos \vartheta = \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta}$:

Parallel H :

$$v_0 \pm \omega, \quad \text{Intens.} = \frac{A^2}{4}.$$

Senkrecht H :

$$\begin{aligned} v_0 + \omega', \quad \text{Intens.} & \left[1 - \frac{A^2}{8} - \frac{3A^4}{128} \dots \right]^2; \\ v_0 - \omega', \quad \text{Intens.} & \left[\frac{A^2}{8} + \frac{3A^4}{128} + \dots \right]^2; \\ v_0 \pm 2\omega \pm \omega', \quad \text{Intens.} & \left[\frac{A^2}{16} + \frac{A^4}{64} + \dots \right]^2. \end{aligned}$$

1) Die Ebene (HH_0) dreht sich also um H mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit eH/mc und in demselben Sinne, wie freie Elektronen im Felde H ; dabei führt aber H_0 in dieser Ebene noch pendelartige Schwingungen aus.

Für negative Vorzeichen von $\cos \vartheta$ werden die Parallelkomponenten nicht geändert in ihrer Intensität und Lage; die Intensitäten von $\nu_0 + \omega'$, $\nu_0 - \omega'$ vertauschen sich aber. Da umgekehrte Vorzeichen von $\cos \vartheta$, d. h. von H_0 , verschiedenen Molekülen entsprechen, und keine Phasenrelation zwischen solchen besteht, addieren sich die Intensitäten und man erhält:

Parallel:

$$\nu_0 \pm \omega, \quad \text{Intens. } \frac{A^2}{2}.$$

Senkrecht:

$$\nu_0 \pm \omega', \quad \text{Intens. } \left[1 - \frac{A^2}{8} + \dots\right]^2 + \left[\frac{A^2}{8} + \dots\right]^2;$$

$$\nu_0 \pm 2\omega \pm \omega', \quad \text{Intens. } 2 \left[\frac{A^2}{16} + \dots\right]^2.$$

Für $A = \frac{3}{4}$ sind die Intensitäten also

$$0,28(p), \quad 0,87(s) \quad \text{und} \quad 0,0003(s).$$

Die letztere Linie ist nicht wahrzunehmen, so daß ein *Quadruplett resultiert*.

Für $A = \frac{7}{8}$ ergibt sich:

$$\text{Intens. } (p)0,38; \quad (s)0,80; \quad (s)0,005.$$

Hier könnte längere Exposition ein *Oktett* ergeben.

Es müßten also, wie man sieht, die Fourierschen Reihen für $\cos \vartheta$ recht langsam konvergieren, um noch kompliziertere Zerlegungen zu ergeben.

Für $A = 1$ ergibt sich ein neues *Oktett*:

$$(p): \nu_0 \pm \omega; \quad (s): (\nu_0 \pm \omega'); \quad (s): \nu_0 \pm \omega' \pm \omega.$$

Zwischen ω' und ω soll, nach Voraussetzung, ein rationales Verhältnis bestehen. Sei zunächst $A = \frac{3}{4}$ ungefähr, und $\omega' = \omega$, so ergibt sich ein Dublett mit koinzidierenden Parallel- und Perp.-Komponenten [Hg 2536,72 nach Runge und Paschen, und viele von Purvis untersuchte Linien, z. B. Vanadium¹⁾ 3885,03; 3876,25; 3566,32 usw.; Ruthenium²⁾ 4584,7; 4372,7 usw.].

Für $\omega' = 2\omega$ ergibt sich das *Quadruplett der Linie D₁*.

Für $\omega' = 3\omega$, A vergleichbar mit $\frac{7}{8}$, reduziert sich das Oktett auf das *Sextett der Linie D₂*.

1) Purvis, Trans. Cambr. Phil. Soc. **20**. p. 210. 1906.

2) Purvis, Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**. p. 351. 1906.

Mit den beiden (p)-Komponenten koinzidieren zwei (s)-Komponenten, die aber wesentlich schwächer sind, und vielleicht deshalb nicht beobachtet. Im übrigen sind die quantitativen Verhältnisse die von Runge und Paschen beobachteten. Bei D_2 hat man ω halb so groß zu wählen wie bei D_1 , oder besser bei D_1 anzusetzen

$$\sin \vartheta = A \sin 2 \omega (t - t_0) \text{ statt } A \sin \omega (t - t_0).$$

Die beiden D -Linien würden bei dieser Auffassung zu einer und derselben Grundperiode gehören. Der Wert $e/mc = \omega'/H$, der sich für das schwingende Teilchen ergibt, beträgt allerdings nur $\frac{2}{3}$ des Kathodenstrahlwertes $1,88 \cdot 10^7$. *Allgemein übersteigt ω'/H in keinem bisher beobachteten Fall den Kathodenstrahlwert*; bei den sehr weiten Triplets $Zn\ 4680$ und ihren Homologen bei Hg usw. ist nach den neuesten absoluten Messungen von P. Weiss und A. Cotton¹⁾, sowie nach A. Stettenheimer²⁾ $\omega'/H = 1,78 \cdot 10^7$; der Kathodenstrahlwert wird nicht ganz erreicht. Für dasselbe Triplet ergibt sich dagegen nach Lorentz' Theorie $e/mc = 3,56 \cdot 10^7$, und es gilt der Satz: für kein Triplet ist e/mc größer als das *Doppelte* des Kathodenstrahlwertes. Von komplizierteren Zerlegungen muß ich dabei absehen, da eine Theorie derselben nicht vorliegt, außer in den von Robb³⁾ behandelten Fällen (Nonett usw.); hier gilt derselbe Satz: für das Nonett ist $e/mc =$ Doppelter Kathodenstrahlwert.

Ich halte die Aussage $e/mc \leq$ Kathodenstrahlwert, in welcher die Annahme magnetischer (und nicht elastischer!) Molekularkräfte eine *wesentliche* Rolle spielt, für bedeutend einfacher und plausibler als die Aussage, es könne e/mc sowohl kleinere als größere Werte wie $1,88 \cdot 10^7$ annehmen, jedoch über das Doppelte dieses Betrages nicht hinausgehen, und glaube hierin eine nicht unwesentliche Stütze der gemachten Grundhypothese erblicken zu dürfen.

Es kann aber auch $\omega' = \omega/2$ gesetzt werden; dann erscheint ein *inverses Quadruplett*, in welchem die (s)-Komponenten *zwischen* den (p)-Komponenten liegen.

1) P. Weiss u. A. Cotton, Journ. de Phys. Juni 1907.

2) A. Stettenheimer, Inaug.-Diss. Tübingen 1907.

3) A. A. Robb, Inaug.-Diss. Göttingen 1904.

Ist endlich $\omega' = \omega/n$ bedeutend kleiner als ω , so ergibt sich das *inverse Triplett*, welches, wie das inverse Quadruplett, von Becquerel und Deslandres¹⁾ im Spektrum von Fe zuerst beobachtet wurde: die seitlichen Komponenten sind (p), die zentralen (s).

Dem Ansatz

$$\sin \vartheta = a + b \sin \omega(t - t'), \quad |a| < 1, \quad |b| < 1$$

entspricht die Zerlegung in drei (p)-Komponenten $\nu_0, \nu_0 \pm \omega$; die (s)-Komponenten, deren Intensitäten je nach den Werten von a und b sehr verschieden sein können, sind

$$\nu_0 \pm \omega', \quad \nu_0 \pm \omega \pm \omega', \quad \nu_0 \pm 2\omega \pm \omega'.$$

Sind a, b von der Größe $\frac{3}{4}$ etwa, und ist $\omega' = \omega$, so erhält man ein *Triplett*, wie es Runge und Paschen in der ersten Nebenserie von Mg, Ca, Sr, Hg [hier $\lambda = 2967,37; 2534,89$] beobachtet haben, in welchem drei (p)-Komponenten, und, mit den zwei äußeren koinzidierend, zwei (s)-Komponenten erscheinen.

Diese Beispiele, die sich leicht vermehren ließen, mögen genügen, um zu zeigen, daß die Theorie in der Tat eine große Anzahl charakteristischer, anomaler Zeemaneffekte quantitativ richtig darstellt. Zu den bisherigen Betrachtungen kommt aber noch ein neues Moment hinzu. Verändert man bei gleich bleibender Bewegung des Moleküls und somit gleichem ω die Stellung von H_0 im Molekül, so bleibt das Schema der Linien $\nu \pm m\omega$ usw. unverändert, die Intensitäten aber ändern sich. Beschreiben wir die Bewegung des Moleküls mittels der drei Eulerschen Winkel²⁾ φ, ϑ, ψ , wobei die erste Lage von H_0 als z -Achse des bewegten Koordinatensystems gelte, so daß ϑ, ψ mit den bisher so bezeichneten Winkeln zusammenfallen. Seien ϑ_0, φ_0 die in bezug auf dies bewegte System unveränderliche Polarkoordinaten der neuen Richtung von H_0 ³⁾, und endlich ϑ', ψ' die Winkel von H_0' mit dem festen System,

1) H. Becquerel u. H. Deslandres, Compt. rend. 127. p. 18. 1898.

2) Vgl. z. B. F. Klein u. A. Sommerfeld, Theorie des Kreisels 1. p. 17. Leipzig 1897.

3) So daß $\sin \vartheta \sin \varphi, \sin \vartheta \cos \varphi, \cos \vartheta$ die Richtungskosinusse von H_0' in bezug auf die bewegten Achsen sind.

die den früheren ϑ , ψ entsprechen, und die nunmehr statt ϑ , ψ in die Formeln (11) einzutragen sind. Dann ist

$$\cos \vartheta' = \sin \vartheta \sin \vartheta_0 \cos (\varphi - \varphi_0) + \cos \vartheta \cos \vartheta_0,$$

$$\sin \psi' = \frac{1}{\sin \vartheta'} \{ -\sin \vartheta_0 \cos \psi \sin (\varphi - \varphi_0) - \sin \vartheta_0 \cos \vartheta \sin \psi \cos (\varphi - \varphi_0) + \cos \vartheta_0 \sin \vartheta \sin \psi \},$$

$$\cos \psi' = \frac{1}{\sin \vartheta'} \{ \sin \vartheta_0 \sin \psi \sin (\varphi - \varphi_0) - \sin \vartheta_0 \cos \vartheta \cos \psi \cos (\varphi - \varphi_0) + \cos \vartheta_0 \sin \vartheta \cos \psi \}.$$

Mithin ist ϑ' von ω' unabhängig, und $\sin \psi'$, $\cos \psi'$ sind wie $\sin \psi$, $\cos \psi$ lineare Funktionen von $\cos \omega' t$, $\sin \omega' t$, womit unsere Behauptung bewiesen ist.

Falls nun dem Atom, wie einem Kristall, unter Umständen gewisse Symmetrien zukommen, so werden sich die Elementarmagnete bei verschiedenen Molekülen an verschiedenen Stellen ansetzen können. Rotieren etwa alle Moleküle um ihre größte Hauptträgheitsachse, so daß $d\psi/dt$, ϑ konstant sind, so entsprechen den verschiedenen Ansatzstellen zwar dasselbe ω' , aber im allgemeinen verschiedene ϑ , und die magnetische Zerlegung einer Linie der entsprechenden Serie erscheint als die Superposition dieser Einzelzerlegungen.

Wichtig ist, daß, von einzelnen Fällen, wie z. B. das Triplett, abgesehen, im allgemeinen sich eine theoretisch unendliche Anzahl von Komponenten ergibt, deren Intensitäten aber mehr oder weniger rapid abnehmen, so daß eine verhältnismäßig einfache Zerlegung sich ergibt. Die Beobachtung bestätigt in der Tat in vielen Fällen, daß bei komplexen Zerlegungen einzelne Komponenten, besonders die äußersten, schwach sind¹⁾, so daß man den Eindruck erhält, daß die Linie sehr wohl in ein ganzes Spektrum zerlegt sein könnte, von welchem nur die eine gewisse Minimalintensität besitzenden Linien wahrgenommen werden. Dies ist wohl insbesondere auch der Fall bei der von Lohmann (l. c.) gefundenen Zerlegung in 15 Komponenten, von denen je fünf äquidistant

1) Bei komplizierten Trennungen beobachtete Hr. Lohmann (l. c.), wie er selbst angibt, immer einige sehr schwache Linien. Vgl. die fotogr. Reproduktionen bei Lohmann, insbesondere Figg. 3 und 4 (Nonett und Sextett), und bei Runge u. Paschen, Abh. d. Berliner Akad. 1902.

sind, und deren Erklärung auf Grund der Theorie der komplexen Elektronen, wenn sie überhaupt möglich, ein sehr kompliziertes Bild erfordern müßte. In der hier vorgetragenen Theorie entspricht sie einer etwas langsameren Konvergenz der Fourier-Reihen, wobei aber doch die Ordnungszahlen $m = 0$, $m = 1$, $m = 2$ allein in Betracht kommen, und $\omega' = 6 \omega$ ist (angenähert). Längere Exposition könnte daher wohl in vielen Fällen neue, schwache Linien zum Vorschein bringen. Bei weniger scharfen Linien würde — was vielfach beobachtet wird — eine mehr oder weniger diffuse, nach den Rändern hin abgeschattierte Erscheinung sich zeigen, deren Auflösung nicht mehr gelingt.

Die Beurteilung der Intensitäten ist sehr unsicher und wird noch dadurch erschwert, daß, wie Hr. Zeeman¹⁾ neuerdings gezeigt hat, das Reflexionsvermögen der Gitter für verschieden polarisiertes Licht sehr verschieden sein kann. Die Anwesenheit von Trabanten kann eine bedeutende Unsicherheit auch der Wellenzahlen, und selbst eine scheinbare Disymmetrie im Felde hervorrufen, besonders wegen des Umstandes, daß ihre relative Intensität im Feld sich oft sehr verändert²⁾, so daß einige Linien ganz verschwinden, während dafür Linien erscheinen³⁾, die vorher nicht wahrnehmbar waren.

Ich muß es daher dahingestellt sein lassen, ob die entwickelte Theorie in jeder Hinsicht zur Darstellung der Beobachtungen sich eignet. Doch zeigen die vorangehenden Entwicklungen, wie ich glaube, daß die Annahme, es sei ein Molekularfeld H_0 — von starren Bedingungen abgesehen — die einzige treibende Kraft, welche auf die die Serienspektren erzeugenden schwingenden Teilchen wirkt, in wesentlich höherem Maße als die Lorentzsche Hypothese der Ionen geeignet ist die Erscheinungen des Zeemaneffektes in ihrer großen Mannigfaltigkeit und ihren charakteristischen Merkmalen darzustellen, wobei von Wichtigkeit ist, daß sie sich auch bei der Erklärung der Seriengesetze bewährt — ein Problem, welches von der Lorentzschen Theorie ganz unberührt geblieben ist.

1) P. Zeeman, Versl. Amsterdam, Dez. 1907.

2) Vgl. insbesondere W. Hartmann, Inaug.-Diss. Halle 1907.

3) Hierher gehört vermutlich die von Runge u. Paschen, l. c. bei der Linie Hg 2536,72 erwähnte Erscheinung.

Damit wäre zunächst die Frage nach der Ursache der anormalen Zeemaneffekte auf die einfachere reduziert, die angenommenen periodischen Bewegungen des Moleküls im Felde zu erklären. Hierbei spielen aber eine wesentliche Rolle die ganz unbekanntenen Faktoren: Struktur des Atoms, Verteilung seiner Ladung, innere Bewegungen (wie z. B. die die molekularen Magnetfelder erzeugenden sehr großen Drehgeschwindigkeiten elektrischer Ladungen), endlich elektromagnetische Trägheitsreaktionen. Vielleicht hat man also eher aus dem Zeemaneffekt auf diese Faktoren zu schließen. Von der Lösung der Aufgabe, jeder einzelnen Serie ihren bestimmten Zeemaneffekt zuzuerteilen, muß die Theorie im gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis der Atome wohl absehen. Doch ist es wichtig wenigstens zu zeigen, daß prinzipielle Schwierigkeiten den gemachten Annahmen über die Molekularbewegung im magnetischen Feld nicht entgegenstehen.

Es ist zunächst zu beachten, daß die Molekularstöße in der Lichtquelle, in Abwesenheit eines magnetischen Feldes, keine mit den hier in Betracht kommenden vergleichbare Rotationsgeschwindigkeit hervorbringen, worauf Lord Rayleigh hingewiesen hat; es würden sonst die Linien sämtlich diffus, da innerhalb gewisser Grenzen alle Rotationsgeschwindigkeiten möglich sein müßten. Hinfällig wird der Schluß nur, wenn man, wie dies in der Lorentz'schen Elementartheorie des Zeemaneffektes angenommen wird, für die auf ein schwingendes Teilchen wirkenden Kräfte *vollständige* Kugelsymmetrie annimmt, und zwar für *alle* emittierten Linien — eine Annahme, die recht unwahrscheinlich ist. Die besondere Schärfe der Quecksilberlinien (zu denen jetzt noch Neon- und Heliumlinien zuzufügen sind) wird darauf zurückgeführt, daß bei einatomigen Gasen nach der kinetischen Theorie keine Rotationsenergie bestehen soll.

Ferner erfordert die von Runge und Paschen wenigstens sehr angenähert konstatierte Unveränderlichkeit der Zerlegung innerhalb einer Serie, daß die Hinzufügung neuer Elementarmagnete ohne merklichen Einfluß auf die Bewegung des Moleküls bleibe. Man wird also wohl die magnetische Polarisierung des Moleküls von der Betrachtung ausschließen können.

Trägt das Molekül elektrische Ladungen — wobei seine

Gesamtladung, und daher sein Dopplereffekt in den Kanalstrahlen, null sein können — so wird das Magnetfeld die Bewegung beeinflussen. Allein, da die magnetische Kraft bekanntlich bei reibungslos bewegten Ladungen keine Arbeit leistet, bleibt die Energie der Rotation des Moleküls um seinen Schwerpunkt im großen ganzen dieselbe wie vorher, und es kann keine Zerlegung der Linien erfolgen.

Diesem Einwand kann man durch folgende Überlegung begegnen. In allen für Spektraluntersuchungen dieser Art benutzten Lichtquellen bewegte sich eine große Anzahl freier Elektronen, welche im Magnetfeld Schraubenlinien *mit einer und derselben Drehgeschwindigkeit* $\omega = eH/mc$ durchlaufen. Daß diese Veränderung ihrer Bewegung auf die Intensität der Linien von Einfluß ist, wurde oben bemerkt; es liegt die Annahme nahe genug, daß sie den Molekülen nun wesentlich größere Rotationsgeschwindigkeiten beizubringen vermögen, als wenn sie sich in geradlinigen Bahnen bewegen. Da der „Stoß“ eines Elektrons auf ein Molekül ein recht schwieriger Begriff ist, wird man wohl besser von elektromagnetischen Impulsen bei großer Annäherung, ohne Berührung, reden; dann ist für die Energieübertragung von den freien Elektronen auf die Moleküle die Ladung derselben und die Verteilung dieser Ladung maßgebend. Bei Bandenspektren scheint nach den bisherigen Untersuchungen keine Ladung vorhanden zu sein; daraus erklärt sich, daß kein Zeemaneffekt der betrachteten Art bei ihnen eintritt.

Betrachten wir zunächst das Molekül als einen starren Körper, mit welchem die Elementarmagnete starr verbunden sind. Die Bewegung dieses Körpers im magnetischen Felde geht nicht kräftefrei vor sich. Doch erscheinen die Drehmomente, die das Feld auf ihn ausübt¹⁾, mit einem Faktor von der Form Eh/AC multipliziert, wo A ein Trägheitsmoment in bezug auf den Schwerpunkt ist, und E eine ebenso mit den elektrischen Ladungen an Stelle träger Massen gebildete Größe bedeutet. Bei homogener Ladung ergibt sich also die Größenordnung eH/Mc (e gleich Ladung des Atoms,

1) Dieselben sind, unter der speziellen Voraussetzung homogener Ladung, von W. Voigt gegeben (Ann. d. Phys. 9. p. 115. 1902).

M seine Masse). Da aber e/Mc höchstens $1/1000$ des Kathodenstrahlwertes beträgt, so sind die durch diese Drehmomente hervorgerufenen Oszillationen viel langsamer als die zur Erklärung des Zeemaneffektes herangezogenen.¹⁾ Betrachten wir also zunächst die Bewegung als kräftefrei; es ist bekannt, daß die Integration, in diesem Falle wie auch beim schweren Kreisel, beim Pendel usw., auf eine Darstellung der Eulerschen Winkel durch elliptische Funktionen führt. Die Fourierschen Entwicklungen der Funktionen snx , cnx , dnx sind von Jacobi²⁾ gegeben, und konvergieren in den meisten Fällen so rasch, daß nur die beiden ersten Glieder in Betracht kommen. Die Bewegung hat also den vorausgesetzten Charakter; im allgemeinen ist sie allerdings nicht periodisch, sondern es sind ω , ω' beliebig, und hängen von den Integrationskonstanten ab. Dies ist im allgemeinen bei ähnlichen Problemen der Fall, und es würde hierin ein wichtiger Einwand liegen, wenn man diese Konstanten wirklich als willkürlich betrachten könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Denn da die Bewegung durch die Rotation der Elektronen um Achse H hervorgebracht wird, und andere Elektronenbewegungen keine merklichen Drehgeschwindigkeiten hervorzubringen imstande sind, wird die bei freier Bewegung im Raum unveränderliche Richtung des Flächenvektors parallel H liegen müssen, und die ebenfalls unveränderliche Komponente der Instantanrotation in Richtung des Flächenvektors gleich der Elektronenrotation $\omega = eH/mc$ zu setzen sein. Es bleibt dann nur noch die Größe der Rotationsenergie des Moleküls willkürlich. Unter Berücksichtigung der schon angegebenen Bedingungen dürfte dieselbe sehr wahrscheinlich einem Maximum- oder Minimumwert zustreben — schon aus Stabilitätsgründen — d. h. eine der Hauptträgheitsachsen wird bestrebt sein, sich in die Richtung von H zu legen, so daß schließlich eine gleichförmige Rotation um diese Achse bei der großen Mehrzahl der Moleküle resultiert. Der Winkel von H_0 gegen diese Achse, und somit gegen H , hat dabei einen durch die

1) Zwingend ist der Schluß allerdings nicht, da für das Zustandekommen einer Wirkung genügen würde, daß ein Trägheitsmoment bedeutend kleiner als die anderen sei, oder daß die Elementarmagnete im Atom beweglich seien.

2) G. C. J. Jacobi, Fundamenta nova § 39, Formeln (19), (21), (25).

Molekularstruktur bestimmten, unveränderlichen Wert ϑ_0 ; besitzt das Molekül Symmetrien, so sind mehrere Werte von ϑ_0 möglich. Auch $d\psi/dt$ hat nach Voraussetzung den unveränderlichen Wert $\omega' = eH/mc$. Wir haben diesen Fall oben behandelt; es entspricht ihm insbesondere, für $\vartheta = 90^\circ$, das Triplett Zn 4680 und die Homologen bei Hg, Cd usw.

Doch ist diese Bewegung ein viel zu spezieller Fall des allgemeinen Ansatzes, um zur Beschreibung der Erscheinungen auszureichen. Sie sollte uns nur als Beispiel dienen zur Festlegung scheinbar willkürlicher Integrationskonstanten, die in ω, ω' eingehen können.

Wie nun die von der Theorie geforderten Bewegungen des Moleküls oder, besser gesagt, der vielleicht im Molekül beweglichen Achse H_0 zustande kommen, und warum sie bei verschiedenen chemisch verwandten Molekülen dieselben sind, wie aus den Untersuchungen von Runge und Paschen über die Zerlegung einander entsprechenden Linien im magnetischen Feld hervorgeht, muß ich dahingestellt lassen. Daß periodische Bewegungen ausgezeichnet seien, bzw. daß die ihnen entsprechenden Anfangsbedingungen besonders häufig vorkommen, wie wir angenommen haben, wird man wohl als plausibel betrachten können, da hierbei jeder Punkt eine *geschlossene Bahn* durchläuft, im Gegensatz zu allgemeinen Bewegungen, wo ω', ω zueinander inkommensurabel sind.

In dieser Darstellung bildet also der Zeemaneffekt für die Rotationsbewegung des Moleküls, wie das Ohr für die Luftschwingungen, gewissermaßen einen *harmonischen Analysator*.

Tübingen, Januar 1908.

(Eingegangen 5. Februar 1908.)