

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 58.

---

---

### 1. *Über die Verbreiterung von Spektrallinien; von J. Holtsmark.*

---

#### 1. Einleitung.

§ 1. Es ist schon längst bekannt, daß unter geeigneten Bedingungen die scharfen Spektrallinien mehr oder weniger verbreitert erscheinen. Es werden z. B. viele Linien im kondensierten Funken stark verbreitert, die Wasserstofflinien wachsen sogar zu breiten „Banden“ aus, und ebenso kann eine Linie dadurch verbreitert werden, daß man den Druck des emittierenden Gases genügend erhöht. Es ist dabei nicht nötig, daß z. B. im Falle der Emission der Natriumlinien der Natriumdampf eine hohe Dichte hat, es wirkt ebenso, wenn der emittierende Natriumdampf mit z. B. Stickstoff vermischt ist, und der Stickstoff einen hohen Druck hat.

Zur Erklärung dieser Tatsachen setzte man in Übereinstimmung mit der alten Auffassung, daß die Emission durch schwingende Elektronen bedingt sei, an, daß die Bewegung der Elektronen gedämpft sei, man fügte also in der elastischen Schwingungsgleichung ein Reibungsglied hinzu. Dies ist z. B. von Voigt<sup>1)</sup> mehrfach gemacht worden. Da dieser Ansatz zunächst rein formal war, so hat man sich auch bestrebt, eine physikalische Erklärung des Reibungsgliedes zu finden. Es kam da von vornherein die Dämpfung durch Strahlung in Betracht, diese ist aber nach Planck so gering, daß sie neben der beobachteten gar nicht in Betracht kommt. Außerdem hat sie gar keinen unmittelbaren Zusammenhang mit dem Druck des umgebenden Gases. H. A. Lorentz<sup>2)</sup> suchte bekanntlich einen anderen Ausweg und nahm an, daß die Dämpfung gewissermaßen eine scheinbare ist. Die Elektronen führen

---

1) W. Voigt, *Magneto- und Elektrooptik*. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1908.

2) H. A. Lorentz, *Amsterd. Proc.* 25. Jan. 1906.

ungedämpfte oder nahezu ungedämpfte Schwingungen aus, die Wellenzüge sind aber nicht von unendlicher Länge, sondern sie werden jedesmal dann abgeschnitten, wenn das emittierende Atom einen Zusammenstoß mit einem der übrigen Gasmoleküle erleidet. Ein endlicher, aber ungedämpfter, monochromatischer Wellenzug läßt sich nun mit Hilfe des Fourierintegrals zerlegen in eine stete Folge von Frequenzen, die sich um die Frequenz der ungedämpften Schwingung nach Art der Verbreiterung ordnen. Der Effekt ist also ähnlich wie bei der gewöhnlichen Dämpfung von unendlich langen Wellenzügen.

Wohl der genauesten Prüfung ist diese Theorie unterzogen worden durch die Versuche von Füchtbauer und Hoffmann<sup>1)</sup>, sowie durch die Versuche von Füchtbauer und Schell.<sup>1)</sup> Bei den genannten Versuchen wurde die Breite von Cs-Linien in Stickstoff von 2 Atmosphären Druck bestimmt. Die Lorentzsche Stoßdämpfung ist in diesem Falle genau berechenbar, es zeigte sich aber beim Vergleich mit der Erfahrung, daß sie viel zu klein gegenüber dem theoretischen Wert ausfiel. Um die Versuche nach der Lorentzschen Theorie erklären zu können, müßte man annehmen, daß die Anzahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit ca. 32 mal so groß wäre, wie die gaskinetisch berechnete Anzahl. Dies ist wohl als eine entscheidende Schwierigkeit der Lorentzschen Theorie anzusehen, sie ist auch meines Wissens nachher in keinerlei Weise behoben worden.

Nach der neueren Auffassung der Lichtemission als eine quantenhafte sinkt die Wahrscheinlichkeit der Lorentzschen Erklärungsweise auch deswegen, weil es nunmehr ganz unwahrscheinlich wird, daß die Emission von schwingenden Elektronen herrührt.

Gleich nach seiner Entdeckung des Starkeffekts wies Stark<sup>2)</sup> darauf hin, daß die Verbreiterung von Spektrallinien durch die Einwirkung der elektrischen Felder der benachbarten Atome verursacht sein könnte und er führte eine

---

1) Chr. Füchtbauer und W. Hoffmann, Ann. d. Phys. 43. p. 96. 1914.

2) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig 1914.

Reihe von Tatsachen an, welche diese Auffassung unterstützten. So wächst die Verbreiterung innerhalb der Serien gleichzeitig mit der Zerlegung durch den Starkeffekt, d. h. im allgemeinen mit steigender Gliednummer. Ebenfalls konnte er auch nachweisen, daß in Fällen, wo der Starkeffekt unsymmetrisch oder einseitig war, die Verbreiterung eine ebenfalls unsymmetrische oder einseitige war. Es schien deshalb recht wahrscheinlich, daß die Verbreiterung wirklich sich in dieser Weise erklären ließe, einen Beweis dafür konnte man aber nur dann erbringen, wenn man die Sache quantitativ verfolgen könnte und es sich dann zeigen würde, daß auch zahlenmäßig eine Übereinstimmung vorhanden wäre.

Ich möchte im folgenden zeigen, wie man eine Theorie der Verbreiterung auf dieser Grundlage aufstellen kann, und daß dieselbe in quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung steht. Dabei stellt sich auch heraus, daß es möglich ist, aus Messungen der Verbreiterung Schlüsse auf gewisse Konstanten des Atoms zu ziehen, die bis jetzt der Messung nicht zugänglich waren. Wir werden dabei sowohl die Verbreiterung durch Ionisation (kondensierter Funken), sowie die Verbreiterung durch Druck behandeln können, und es wird unsere Aufgabe sein, die Abhängigkeit der Verbreiterung von der Dichte und Art der umgebenden Ionen bzw. Molekülen zu berechnen. Außerdem werden wir auch die Verbreiterung direkt mit den Konstanten des Starkeffekts in Beziehung bringen und verhältnismäßig rohe, aber für unsere Zwecke völlig ausreichende Angaben über die Intensitätsverteilung in der verbreiterten Linie machen können.

## 2. Aufstellung des Problems.

§ 2. Wir nehmen an, daß das emittierende oder absorbierende Atom von einer großen Zahl anderer „störender“ Atome oder Moleküle umgeben sei. Diese umgebenden Atome können auch Ionen sein. Das emittierende Atom wollen wir als das Atom 0 bezeichnen, die störenden Atome wollen wir mit Nummern 1— $N$  versehen, allgemein mit  $n$  bezeichnet. Die Atome 1— $N$  brauchen nicht gleich dem Atom 0 zu sein, sie sollen aber alle unter sich gleich sein. Im Falle der Fuchtbauerschen Versuche wäre z. B. das Atom 0 das lichtab-

sorbierende Cäsiumatom, während die Stickstoffatome die Atome 1— $N$  wären.

Die umgebenden Atome sind nach der nunmehr allgemein genug begründeten Auffassung Systeme elektrischer Massen, sie erzeugen an der Stelle des nullten Atoms ein elektrisches Feld gleich der Summe der elektrischen Felder aller Atome. Das vom Atom 0 emittierte Licht wird infolgedessen einen Starkeffekt zeigen, und die Größe dieses Starkeffektes wechselt mit dem eben erwähnten elektrischen Feld. Weil die Atome ständig in Bewegung sind, wechselt das Feld fortwährend, sowohl nach Richtung wie nach Größe, so daß wir keine einheitliche Aufspaltung der emittierten bzw. absorbierten Linien erhalten, sondern nur eine Verbreiterung. Wir sind offenbar imstande, diese Verbreiterung anzugeben, sobald wir die Wahrscheinlichkeit dafür kennen, daß eine bestimmte Feldstärke herrscht, als Funktion von dieser Feldstärke. Auf die Richtung derselben braucht keine Rücksicht genommen zu werden. Zunächst kommt es aber darauf an, die *Wahrscheinlichkeit einer resultierenden Feldstärke*  $F_0$  als Funktion von  $F_0$  zu finden.

Die Feldstärke  $F_0$  am Ort des Atoms 0 setzt sich zusammen aus den von sämtlichen  $N$  Atomen erzeugten Feldstärken. Die Komponenten der letzteren seien für das erste Atom in einem festen Koordinatensystem  $X_n, Y_n, Z_n$ , dann sind die Komponenten von  $F_0$  gegeben durch

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_0 = \sum_1^N X_n, \\ Y_0 = \sum_1^N Y_n, \\ Z_0 = \sum_1^N Z_n \end{array} \right.$$

und wir suchen die Wahrscheinlichkeit, daß

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_0 \text{ zwischen } X_0 \text{ und } X_0 + dX_0, \\ Y_0 \quad \text{,,} \quad Y_0 \quad \text{,,} \quad Y_0 + dY_0, \\ Z_0 \quad \text{,,} \quad Z_0 \quad \text{,,} \quad Z_0 + dZ_0 \end{array} \right.$$

liegen. Die  $X_n, Y_n, Z_n$ , welche die vom  $n$ -ten Atom hervorbrachte Feldstärke angeben, hängen nun in bestimmter Weise von einer Anzahl unabhängiger Koordinaten  $x_{1n} x_{2n} \dots x_{rn}$  ab,

nämlich den Koordinaten, welche die Lage des  $n$ -ten Atoms in bezug auf den Mittelpunkt des nullten Atoms charakterisieren. Jede Komponente unserer resultierenden Feldstärke  $X_0 Y_0 Z_0$  hängt also von  $N\nu$  Koordinaten ab, nämlich von den  $N\nu$  Koordinaten sämtlicher  $N$  Atome. Die Werte dieser Koordinaten wollen wir durch Punkte in dem  $\nu N$ -dimensionalen Raum  $x_{11} \dots x_{\nu 1}, x_{12} \dots x_{\nu 2} \dots x_{1N} \dots x_{\nu N}$  darstellen. Diese Punkte werden nach irgendeinem Wahrscheinlichkeitsgesetz in dem Raum verteilt sein, wir werden die „Einzelwahrscheinlichkeit“ für den Punkt  $x_{1n}, x_{2n} \dots x_{\nu n}$  eines bestimmten Atoms  $n$  mit  $\sigma_n$  bezeichnen. Zu jeder Kombination  $x_{11} x_{21} \dots x_{\nu N}$  ist die Feldstärke  $X_0 Y_0 Z_0$  durch die Gleichungen (1) gegeben. Hier sind die  $X_n Y_n Z_n$  als Funktionen von  $x_{1n} x_{2n} \dots x_{\nu n}$  zu denken, also:

$$(1a) \quad \begin{cases} X_0 = \sum_1^N X_n(x_{1n} x_{2n} \dots x_{\nu n}), \\ Y_0 = \sum_1^N Y_n(x_{1n} x_{2n} \dots x_{\nu n}), \\ Z_0 = \sum_1^N Z_n(x_{1n} x_{2n} \dots x_{\nu n}). \end{cases}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Koordinaten  $x_{1n} \dots x_{\nu n}$  einem Bereiche  $dx_{1n} \dots dx_{\nu n}$  angehören, wird man schreiben können in der Form

$$(1b) \quad \sigma_n dx_{1n} dx_{2n} \dots dx_{\nu n}.$$

Die Größe  $\sigma_n$  ist dabei im allgemeinen eine Funktion von  $x_{1n} \dots x_{\nu n}$ .

Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Kombination von sämtlichen  $N\nu$  Koordinaten wird durch das Produkt sämtlicher Ausdrücke von der Form (1b) gegeben sein, also gleich

$$(1c) \quad \sigma_1 \dots \sigma_N dx_{11} dx_{21} \dots dx_{\nu N}.$$

Eine solche Kombination ergibt nun einen bestimmten Wert von  $X_0$  und ebenfalls bestimmte Werte von  $Y_0$  und  $Z_0$ , nach (1a). In gewissen Teilen des  $\nu N$ -dimensionalen Raumes werden also die Gleichungen (2) erfüllt sein, in den übrigen Teilen nicht.

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Gleichungen (2) erfüllt sind, ist aber gleich der Summe aller Volumenelemente, die für (2) günstig sind, jedes multipliziert mit der spezifischen Wahrscheinlichkeit dieses Elementes, die gleich  $\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N$  ist, das Ganze dividiert durch die Summe aller Volumenelemente überhaupt, jedes ebenfalls mit derselben spezifischen Wahrscheinlichkeit multipliziert. Oder die Wahrscheinlichkeit  $W(X_0 Y_0 Z_0)$  wird gleich:

$$(3) \quad W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{V_N} \cdot \int \dots \int \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N dx_{11} dx_{21} \dots dx_{N1},$$

wo das Integral zu erstrecken ist über diejenigen Teile des  $nN$ -dimensionalen Raumes, wo die Gleichungen (2) gelten, und wo  $V_N$  die Bedeutung hat:

$$(4) \quad V_N = \iiint \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N dx_{11} dx_{21} \dots dx_{N1},$$

über den ganzen Raum integriert.

Die Gleichungen (3) und (4) sind unser Ansatz, es gilt nun, in unserem besonderen Fall die Integrale auszurechnen.

§ 3. Eine ähnliche Frage ist von Markoff<sup>1)</sup> behandelt worden, und von v. Laue<sup>2)</sup> angewendet. Beide finden unter vereinfachenden Annahmen, daß die Wahrscheinlichkeitsfunktion  $W(X_0 Y_0 Z_0)$  die Gauss'sche Fehlerfunktion wird, wo als Konstanten im Exponenten die Mittelwerte auftreten:

$$\overline{X_n^2} \overline{Y_n^2} \overline{Z_n^2} \overline{X_n Y_n} \overline{X_n Z_n} \overline{Y_n Z_n}$$

und wo der Index  $n$  fortgelassen werden kann, wenn alle Atome 1 bis  $N$  gleichartig sind. Wenn man diese Resultate auf das obige Problem anzuwenden versucht, zeigt es sich, daß das nicht möglich ist, weil die genannten Mittelwerte hier keinen Sinn haben. Dies folgt daraus, daß die Feldstärke in unmittelbarer Nähe der Atome oder Moleküle unendlich wird. Da es aber trotzdem klar ist, daß die Wahrscheinlichkeitsfunktion (3) wirklich existiert, so müßte man versuchen, das Integral in anderer Weise zu berechnen.

Es zeigt sich dann bei genauerer Untersuchung, daß man das Verfahren von Markoff zum Teil verwenden kann, nur

1) A. A. Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung, deutsch von Liebmann. Leipzig u. Berlin 1912. §§ 16 und 33.

2) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 47. p. 853. 1915.

darf man nicht die vereinfachenden Annahmen machen, die er benutzt, weil eben dadurch die genannten Schwierigkeiten entstehen.

§ 4. Es gilt in erster Linie, das Integral (3) zu berechnen. Das Verfahren von Markoff beruht nun darauf, daß man durch Multiplikation mit einem passenden Dirichletschen Faktor das Integral über denjenigen Teil des Raumes, wo (2) gelten, in ein Integral über den ganzen Raum verwandelt. Dieser Dirichletsche Faktor muß so beschaffen sein, daß er überall dort, wo die Gleichungen (2) gelten, gleich 1 ist, und im ganzen übrigen Raum gleich Null. Wir brauchen für jede der drei Ungleichungen (2) einen Faktor. Solche Faktoren sind die Dirichletschen Integrale:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} H(X) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \alpha \xi}{\xi} e^{i\delta \xi} d\xi, \quad H(Y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \beta \eta}{\eta} e^{i\varepsilon \eta} d\eta, \\ H(Z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \gamma \zeta}{\zeta} e^{i\kappa \zeta} d\zeta, \end{array} \right.$$

wenn wir die Werte verwenden:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{2} dX_0, \quad \delta = \sum_1^N X_n(x_{1n} \dots x_{rn}) - X_0, \\ \beta = \frac{1}{2} dY_0, \quad \varepsilon = \sum_1^N Y_n(x_{1n} \dots x_{rn}) - Y_0, \\ \gamma = \frac{1}{2} dZ_0, \quad \kappa = \sum_1^N Z_n(x_{1n} \dots x_{rn}) - Z_0. \end{array} \right.$$

Die Integrale (5) sind gleich 1 oder 0, je nachdem:

$$- \alpha < \delta < \alpha, \quad - \beta < \varepsilon < \beta, \quad - \gamma < \kappa < \gamma$$

gelten oder nicht, und nach den Festsetzungen (6) sind diese Ungleichungen identisch mit (2). Wir führen (6) in (5) ein, dabei werden, weil  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  unendlich klein sind <sup>1)</sup>:

1) Anmerkung. Man sollte eigentlich den Grenzübergang wegen  $\alpha$  sehr klein erst dann vornehmen, nachdem die Integration in (7) über  $dx_{11} \dots dx_{rN}$  ausgeführt ist, weil die Integrale (5a) an sich keinen Sinn haben. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß es auf dasselbe herauskommt.

$$\frac{\sin \alpha \xi}{\xi} = \alpha, \quad \frac{\sin \beta \eta}{\eta} = \beta, \quad \frac{\sin \gamma \zeta}{\zeta} = \gamma,$$

so daß die Integrale lauten:

$$(5a) \quad \begin{cases} H(X) = \frac{1}{2\pi} dX_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi(\sum_1^N X_n - X_0)} d\xi, \\ H(Y) = \frac{1}{2\pi} dY_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\eta(\sum_1^N Y_n - Y_0)} d\eta, \\ H(Z) = \frac{1}{2\pi} dZ_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\zeta(\sum_1^N Z_n - Z_0)} d\zeta. \end{cases}$$

Diese Integrale multiplizieren wir mit dem Integrand in (3), dann können wir die Integration über den ganzen Raum erstrecken:

$$(7) \quad \begin{cases} W(X_0 Y_0 Z_0) dX_0 dY_0 dZ_0 \\ = \frac{1}{8\pi^3} dX_0 dY_0 dZ_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int d\xi d\eta d\zeta e^{-(\xi X_0 + \eta Y_0 + \zeta Z_0)}. \\ \frac{1}{V^N} \int \dots \int_{V^N} \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N e^{i(\xi \sum X_n + \eta \sum Y_n + \zeta \sum Z_n)} dx_{11} dx_{21} \dots dx_{vN}. \end{cases}$$

Das innere Integral ist über das ganze Volumen  $V$  zu erstrecken, dabei sind  $X_n$ ,  $Y_n$  und  $Z_n$  als Funktionen der  $\nu$  Koordinaten  $x_{1n} x_{2n} \dots x_{\nu n}$  zu denken.  $X_0 Y_0 Z_0$  sind die Komponenten der resultierenden Feldstärke, sie sind bei allen Integrationen als Konstanten zu betrachten. Es ist nun von Wichtigkeit, daß alle  $N$  Moleküle einander gleich sind. Dann sind nämlich  $X_n Y_n Z_n$  sämtlich dieselben Funktionen von  $x_{1n} x_{2n} \dots x_{\nu n}$  und die  $\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N$  sind alle gleich. Infolgedessen läßt sich das innere Integral aufspalten in das Produkt von  $N$  Integralen, die unter sich alle gleich sind. Das innere Integral in (7) wird dadurch einfach die  $N$ -te Potenz eines Integrales, das nur über die  $\nu$  Koordinaten eines einzelnen Atoms zu erstrecken ist, also:

$$(7a) \quad J^N = \frac{1}{V^N} \left[ \int \dots \int_V e^{i(\xi X + \eta Y + \zeta Z)} dx_1 dx_2 \dots dx_\nu \right]^N,$$

wo wir den Index  $n$  wegen der Gleichheit fortgelassen haben. Ebenfalls haben wir:

$$V_N = V^N$$

geschrieben, indem  $V$  sich nur auf ein einzelnes Atom bezieht. Mit Verwendung der Gleichung (7a) erhalten wir sodann aus (7):

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} W(X_0, Y_0, Z_0) &= \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \dots \int d\xi d\eta d\zeta e^{-i(\xi X_0 + \eta Y_0 + \zeta Z_0)}. \\ \frac{1}{V_N} \left[ \int \dots \int e^{i(X\xi + Y\eta + Z\zeta)} \sigma dx_1 dx_2 \dots dx_n \right]^N. \end{aligned} \right.$$

Soweit sind unsere Ausführungen analog zu denen von Markoff und von v. Laue gewesen. Um weiter zu kommen, müssen wir aber einen anderen Weg einschlagen, wie schon oben bemerkt wurde.

Herr Professor Debye wies mich nun darauf hin, daß in unserem besonderen Falle die Integrale wirklich auswertbar sind, ohne daß man irgendwelche Annahmen zu machen braucht. Fassen wir nämlich zunächst das innere Integral ins Auge, so bemerken wir, daß die Komponenten der Feldstärke  $XYZ$  in der Form eines skalaren Produkts von den zwei Vektoren  $\mathfrak{F}$  und  $\mathfrak{s}$  auftreten, wo  $\mathfrak{F}$  die Komponenten  $XYZ$  und  $\mathfrak{s}$  die Komponenten  $\xi, \eta, \zeta$  haben.  $\xi, \eta, \zeta$  ist bei der inneren Integration konstant. Es gelingt nun, bei Anwendung von Polarkoordinaten dieses skalare Produkt in eine solche Form zu bringen, daß die Integration ermöglicht wird. Wie dies im einzelnen geschieht, wollen wir im folgenden zeigen. Es handelt sich aber zunächst darum, die Feldstärke  $\mathfrak{F}$  eines Atoms im umgebenden Raum zu finden, um daraus das Produkt  $(\mathfrak{F}, \mathfrak{s})$  zu bestimmen.

### 3. Berechnung des Atompotentials und der Feldstärke.

§ 5. Ein Atom (oder Molekül) bestehe ganz allgemein aus einer Anzahl  $s$  Ladungen, die wir mit  $e_s$  bezeichnen wollen. Wir suchen das von diesen Ladungen in einem Aufpunkt  $x, y, z$  hervorgebrachte Potential. Das Koordinatensystem  $x, y, z$  wollen wir uns fest mit dem Atom verbunden denken, dessen Mittelpunkt wir im Anfangspunkt verlegen. Die Lagen der Ladungen  $e_s$  wollen wir uns ebenfalls in diesem System ange-

geben denken, sie seien durch die Koordinaten  $x_s, y_s, z_s$  gegeben. Wenn nun  $R_s$  der Abstand der  $s$ -ten Ladung vom Aufpunkt bedeutet, so ist das Potential in diesem Punkt:

$$(9) \quad \Phi = \sum \frac{e_s}{R_s}.$$

Da uns das Feld in großem Abstand vom Atom interessiert, können wir den Ausdruck (9) nach  $r$  entwickeln,  $r$  bedeutet den Abstand des Punktes  $x, y, z$  vom Mittelpunkt, also:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Es ist nun:

$$R_s^2 = (x - x_s)^2 + (y - y_s)^2 + (z - z_s)^2 = r^2 \left[ 1 + \left( \frac{r_s}{r} \right)^2 - \frac{2(r r_s)}{r^2} \right],$$

wo

$$r_s^2 = x_s^2 + y_s^2 + z_s^2, \\ (r r_s) = x x_s + y y_s + z z_s,$$

wie man leicht findet. Die Entwicklung von  $[R_s^2]^{-1/2}$  ergibt dann nach Einsetzung in (9):

$$(10) \quad \Phi = \frac{\sum e_s}{r} - \frac{(r, \sum e_s r_s)}{r^3} - \frac{1}{2r^3} \left\{ \sum e_s r_s^2 - 3 \sum \left( e_s \frac{(r r_s)^2}{r^2} \right) \right\} + \dots$$

plus weitere Glieder, die wir vernachlässigen wollen. Wir können diesen Ausdruck noch etwas umformen, so daß er für die Verwendung bequemer wird:

$$(10a) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi &= \frac{\sum e_s}{r} - \frac{1}{r^2} \left( \frac{r}{r}, \sum e_s r_s \right) - \frac{1}{2r^3} \left\{ \sum e_s x_s^2 \left( 1 - \frac{3x^2}{r^2} \right) \right. \\ &+ \sum e_s y_s^2 \left( 1 - \frac{3y^2}{r^2} \right) + \sum e_s z_s^2 \left( 1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) \\ &\left. - \frac{6 \sum e_s x_s y_s x y}{r^2} - \frac{6 \sum e_s y_s x_s y z}{r^2} - \frac{6 \sum e_s x_s x_s x x}{r^2} \right\} - \dots \end{aligned} \right.$$

Was nun diese Gleichung betrifft, so ist zu bemerken, daß wir drei Fälle zu unterscheiden haben, je nachdem:

1. Keines der Glieder verschwindet.
2. Das erste Glied gleich Null ist.
3. Das erste und zweite Glied verschwinden.

Im ersten Fall hat das Atom eine überschüssige Ladung, es ist also ein *Ion*; im zweiten Fall ist es neutral, hat aber ein elektrisches Moment, wir haben also ein *Dipol*; im dritten Falle hat das Atom keine Ladung und keine Dipole, es wirkt

aber wie ein *Quadrupol*. Es wäre endlich noch denkbar, daß auch das dritte Glied gleich Null wäre. Wir wollen uns aber auf die drei aufgezählten Fälle beschränken und die Rechnungen in allen genau durchführen. Wir wollen diese drei Fälle bezeichnen als:

1. Ein geladenes Ion,
2. ein Dipol,
3. ein Quadrupol.

In allen drei Fällen haben wir das skalare Produkt  $(\mathfrak{s} \mathfrak{F})$  als Funktion von unabhängigen Koordinaten zu bestimmen, wo  $\mathfrak{s}$  ein fester Bezugsvektor und  $\mathfrak{F}$  die Feldstärke ist.

§ 6. a) *Feld des geladenen Ions.*

Wir haben hier

$$\Phi = \frac{\sum e_i}{r} = \frac{e}{r}$$

und

$$\mathfrak{F} = \text{grad } \Phi = -\frac{e}{r^3} \cdot \mathbf{r},$$

also

$$(11) \quad (\mathfrak{s} \mathfrak{F}) = -\frac{e}{r^3} \cdot (\mathbf{r}, \mathfrak{s}) = -\frac{e}{r^3} \rho \cos \vartheta,$$

wo  $\vartheta$  den Winkel zwischen  $\mathfrak{s}$  und  $\mathbf{r}$  bedeutet und  $\rho$  der Absolutwert von  $\mathfrak{s}$  ist.

§ 7. b) *Feld des Dipols.*

Beim Dipol ist

$$(12) \quad \Phi = \frac{(\mathbf{r}, \sum e_i \mathbf{r}_i)}{r^3} = \frac{\mathbf{r} \mathbf{m}}{r^3},$$

$\mathbf{m}$  bedeutet das Moment des Dipols.

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{F} = \text{grad } \Phi &= \text{grad} \left( \frac{\mathbf{r} \mathbf{m}}{r^3} \right) = \frac{1}{r^3} \text{grad} (\mathbf{r} \mathbf{m}) - \frac{3}{r^5} \mathbf{r} (\mathbf{r}, \mathbf{m}) \\ &= \frac{\mathbf{m}}{r^3} - \frac{3 \mathbf{r} (\mathbf{r}, \mathbf{m})}{r^5}. \end{aligned} \right.$$

Wir bilden wieder das skalare Produkt mit dem Vektor  $\mathfrak{s}$

$$(14) \quad (\mathfrak{s} \mathfrak{F}) = \frac{1}{r^3} (\mathfrak{s} \mathbf{m}) - \frac{3}{r^5} (\mathbf{r} \mathbf{m}) (\mathfrak{s} \mathbf{r}),$$

und es gilt, dieses Produkt als Funktion von nur unabhängigen

Größen darzustellen. Das ist sofort zu erreichen, wenn wir für die drei skalaren Produkte schreiben:

$$(15) \quad \begin{cases} (\xi m) = \rho m \cos \alpha, \\ (r m) = r m \cos \beta, \\ (\xi r) = \rho r \cos \gamma. \end{cases}$$

$\alpha$  bedeutet dann den Winkel zwischen  $\xi$  und  $m$  usw. Wir tragen die drei Vektoren  $\xi$ ,  $m$  und  $r$  in ein Koordinatensystem ein und betrachten ihre Durchstoßpunkte mit der Einheitskugel um den Anfangspunkt (vgl. Fig. 1). Da die Richtung

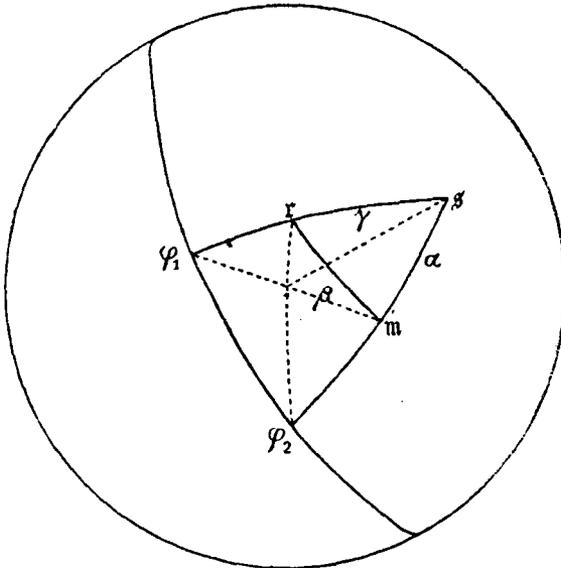


Fig. 1.

von  $\xi$  beliebig ist, so können wir sie als Polachse des Koordinatensystems wählen und Polarkoordinaten  $r$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$  einführen.

Aus der Figur ist dann sofort zu ersehen, daß  $\alpha$  und  $\gamma$  die Breitenwinkel  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  der Punkte  $r$  und  $m$  sind. Nennen wir ihre Längswinkel  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$ , so ist nach einem bekannten Satze

$$\cos \beta = \cos \gamma \cos \alpha + \sin \gamma \sin \alpha \cos (\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$\cos \alpha = \cos \vartheta_1$$

oder  $\cos \beta = \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2),$

$$\cos \gamma = \cos \vartheta_2.$$

Dies in unseren Ausdruck für  $(\mathfrak{E} \mathfrak{F})$  eingeführt, ergibt:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} (\mathfrak{E} \mathfrak{F}) &= \frac{1}{r^3} \cdot \rho m (\cos \vartheta_1 - 3 \cos \vartheta_2 \cdot (\cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \\ &\quad + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2))). \end{aligned} \right.$$

Damit haben wir erreicht, das skalare Produkt  $(\mathfrak{E} \mathfrak{F})$  als Funktion der unabhängigen Veränderlichen  $r, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1$  und  $\varphi_2$  darzustellen.

### § 8. c) *Feld des Quadrupols.*

In dem Fall des Quadrupols haben wir allgemein für das Potential:

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi &= -\frac{1}{2r^3} \left\{ \sum e_s x_s^2 \left(1 - \frac{3x^2}{r^2}\right) + \sum e_s y_s^2 \left(1 - \frac{3y^2}{r^2}\right) \right. \\ &\quad \left. + \sum e_s z_s^2 \left(1 - \frac{3z^2}{r^2}\right) - 6 \sum e_s x_s y_s \frac{xy}{r^2} - 6 \sum e_s y_s z_s \frac{yz}{r^2} \right. \\ &\quad \left. - 6 \sum e_s z_s x_s \frac{zx}{r^2} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Es ist nun zweckmäßig, das Koordinatensystem  $x, y, z$ , das vorhin beliebig orientiert war, fest mit dem Atom zu verbinden. Wir können es dann so drehen, daß die Summen

$$\sum e_s x_s y_s = \sum e_s y_s z_s = \sum e_s z_s x_s = 0$$

werden und nur die rein quadratischen Glieder in  $\Phi$  übrig bleiben. Zur Abkürzung führen wir ein:

$$(18) \quad \sum e_s x_s^2 = \Theta_1, \quad \sum e_s y_s^2 = \Theta_2, \quad \sum e_s z_s^2 = \Theta_3.$$

$\Theta_1, \Theta_2$  und  $\Theta_3$  sind dann Konstanten, welche den Quadrupol charakterisieren. Wenn das Atom symmetrisch um eine Achse ist, so sind zwei von den Konstanten gleich, ein Fall, der z. B., bei  $N_2, O_2$  usw. mit großer Wahrscheinlichkeit zutrifft. Wir machen diese vereinfachende Annahme und setzen also:

$$(19) \quad \Theta_1 = \Theta_2.$$

Man könnte auch ohne besondere Schwierigkeiten diese Annahme entbehren, das Resultat würde aber dadurch unnötig kompliziert werden, die meisten Moleküle und viele Atome werden auch der Bedingung genügen. Es bleibt dann für das Potential

$$(20) \quad \Phi = -\frac{1}{2r^3} \left[ \Theta_2 \left(1 - \frac{3x^2}{r^2}\right) + \Theta_2 \left(1 - \frac{3y^2}{r^2}\right) + \Theta_3 \left(1 - \frac{3z^2}{r^2}\right) \right].$$

Eine leichte Umformung ergibt:

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi = \frac{1}{2r^5} (\Theta_3 - \Theta_2) (-x^2 - y^2 + 2z^2) = \frac{A}{2r^5} (-x^2 - y^2 + 2z^2), \\ \text{wo } A = \Theta_3 - \Theta_2. \end{array} \right.$$

Wir schreiben zur Abkürzung

$$-x^2 - y^2 + 2z^2 = \beta^2$$

und bilden

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Phi}{\partial x} = -\frac{Ax}{2r^5} \left(2 - 5\frac{\beta^2}{r^2}\right) = F_x, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial y} = -\frac{Ay}{2r^5} \left(2 - 5\frac{\beta^2}{r^2}\right) = F_y, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial z} = +\frac{Az}{r^5} \left(2 - 5\frac{\beta^2}{r^2}\right) = F_z. \end{array} \right.$$

$F_x, F_y, F_z$  sind hier ausgedrückt in einem Koordinatensystem, das mit dem Atom fest verbunden ist. Die Koordinaten von  $\mathfrak{s}$  seien in demselben System

$$\varrho_x, \varrho_y, \varrho_z.$$

Wir haben dann das skalare Produkt

$$\varrho_x F_x + \varrho_y F_y + \varrho_z F_z = (\mathfrak{s}, \mathfrak{F})$$

zu bilden und auf eine Anzahl unabhängiger Koordinaten zurückzuführen. Tragen wir wieder die Vektoren  $\mathfrak{s}$ ,  $\mathfrak{r}$  und  $\mathfrak{c}$  in ein Koordinatensystem ein, wo  $\mathfrak{c}$  die Atomachse angibt. Dann ist  $(\mathfrak{s}, \mathfrak{F})$  abhängig von den relativen Lagen von  $\mathfrak{s}$ ,  $\mathfrak{r}$  und  $\mathfrak{c}$  zueinander. Um diese Lagen anzugeben, halten wir einen von den Vektoren fest und wählen ihn als Polachse eines Polarkoordinatensystems. Dieser Vektor sei  $\mathfrak{c}$ . Dann sind die Lagen von  $\mathfrak{s}$  und  $\mathfrak{r}$  gegeben durch die Winkel  $\vartheta_1, \varphi_1$  bzw.  $\vartheta_2, \varphi_2$  (vgl. Fig. 2), und es wird

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \varrho_x = \varrho \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1, & x = r \sin \vartheta_2 \cos \varphi_2, \\ \varrho_y = \varrho \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1, & y = r \sin \vartheta_2 \sin \varphi_2, \\ \varrho_z = \varrho \cos \vartheta_1, & z = r \cos \vartheta_2. \end{array} \right.$$

Wenn diese Werte in das skalare Produkt  $(\mathfrak{s}, \mathfrak{F})$  eingeführt werden, erhält man

$$(24) \left\{ (\mathfrak{s}, \mathfrak{F}) = \frac{Aq}{2r^2} \left\{ 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \right\} \right. \\ \left. (7 - 15 \cos^2 \vartheta_2) \right\}$$

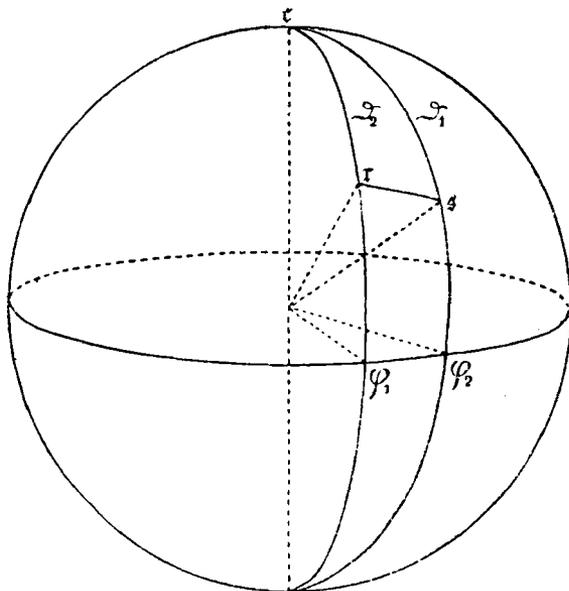


Fig. 2.

Der elektrische Zustand des Atoms wird durch die Konstante  $A$  bestimmt.

Fassen wir unsere Resultate zusammen, so sehen wir, daß in allen drei Fällen das skalare Produkt  $(\mathfrak{s}, \mathfrak{F})$  sich darstellen läßt in der Form

$$(25) \quad (\mathfrak{s}, \mathfrak{F}) = \frac{q}{r^p} \cdot w_p,$$

wo  $w_p$  Funktionen von nur Winkelgrößen bedeuten, und  $p$  die Werte 2, 3 und 4 annimmt. Wir können also unser Problem allgemein behandeln, indem wir für  $(\mathfrak{s}, \mathfrak{F})$  eine Funktion vom Typus (25) einsetzen.

4. Berechnung der Wahrscheinlichkeitsfunktion  $W(X_0, Y_0, Z_0)$ .

§ 9. Wir greifen zurück auf die Gleichung (8)

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} W(X_0, Y_0, Z_0) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi d\eta d\zeta e^{-i(\xi X_0 + \eta Y_0 + \zeta Z_0)} \\ \left[ \frac{1}{V} \int \dots \int_V e^{i(\xi X + \eta Y + \zeta Z)} \sigma dx_1 \dots dx_\nu \right]^N \end{array} \right.$$

und wir wollen zunächst an die Auswertung des Integrals in der Klammer schreiten. Indem wir den obigen Wert von (8, 9) einführen, erhalten wir:

$$(26) \quad J = \frac{1}{V} \int \dots \int_V e^{i \frac{e w p}{r^2}} \sigma dx_1 dx_2 dx_\nu.$$

Die Koordinaten  $x_1 \dots x_\nu$  sind in diesem Falle  $r_1 \vartheta_1 \vartheta_2 \varphi_1$  und  $\varphi_2$ , weil wir die Funktion (25) in diesen Koordinaten ausgedrückt haben. [Vgl. Gleichungen (24), (16) und (11)]. Ist nun jede Lage des Molekülmittelpunktes im Raume, sowie jede Richtung eines fest mit dem Molekül verbundenen Pfeiles gleichberechtigt, so ist:

$$(26a) \quad \sigma dx_1 dx_2 \dots dx_\nu = r^2 dr \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_1 d\varphi_2,$$

wobei

$$(27) \quad V = \frac{16\pi^3}{3} R^3 \cdot$$

zu wählen ist. Die Grenzen für  $\vartheta_1 \vartheta_2 \varphi_1 \varphi_2$  sind nämlich ohne weiteres angebar, sie sind:

$$\begin{array}{l} \vartheta_1 \text{ und } \vartheta_2 \text{ von } 0 \text{ bis } \pi, \\ \varphi_1 \text{ und } \varphi_2 \text{ von } 0 \text{ bis } 2\pi. \end{array}$$

Den Abstand  $r$  wollen wir gehen lassen von 0 bis zu einem großen Werte  $R$ . Wir tun also so, als ob das störende Gas in einer kugelförmigen Hülle vom Radius  $R$  eingeschlossen wäre. Offenbar ist diese Annahme ohne Einfluß auf das Endresultat, da die Form des Gefäßes, in dem der Versuch ausgeführt wird, bei den großen Dimensionen desselben keine Rolle spielen kann. Mit Benutzung dieser Integrationsgrenzen erhält der Nenner  $V$  den angegebenen Wert, dies folgt unmittelbar aus unserer Definitionsgleichung für  $V$ :

$$(28) \quad V = \int \dots \int \sigma dx_1 dx_2 \dots dx_\nu,$$

das Integral über die Kugel vom Radius  $R$  und die obigen Grenzen erstreckt.

Wir schreiben zur Abkürzung in (26a):

$$d\Omega = \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1,$$

$$d\Omega' = \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2,$$

und führen dies in (26) ein. Es ergibt sich so

$$(26b) \quad J = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega'} d\Omega d\Omega' \int_0^R r^2 e^{i \frac{q w_p}{r^p}} dr.$$

In diesem Ausdruck führen wir die Substitution aus

$$\frac{q w_p}{r^p} = u, \quad r^2 dr = \left(\frac{q w_p}{p}\right)^{3/p} du,$$

wodurch das Integral die Form annimmt

$$(29) \quad J = \frac{8 R^3}{16 \pi^3} \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega'} d\Omega d\Omega' \left(\frac{q w_p}{p}\right)^{3/p} \int_{\alpha}^{\infty} e^{iu} u^{-\left(\frac{3+p}{p}\right)} du.$$

Die untere Grenze des inneren Integrals ist dabei

$$(30) \quad \alpha = \frac{q w_p}{R^p}.$$

Wir müssen für das Weitere eine getrennte Behandlung der drei Fälle  $p = 2, 3$  und  $4$ , vornehmen, und wollen daher zunächst den Fall  $p = 2$  berechnen. Es handelt sich also darum, den Wert von

$$J^N$$

in der Grenze für große  $N$  und große  $R$ , d. h. kleine  $\alpha$  zu bestimmen. Es ist vorteilhaft, das Integral über  $u$  zunächst zu berechnen, obwohl man im Falle des einfachen Ions auch umgekehrt verfahren könnte. Um die Analogie mit den zwei anderen Fällen besser hervortreten zu lassen, wählen wir aber den ersten Weg.

### § 10. Berechnung von $J^N$ bei $p = 2$ .

In diesem Falle lautet unser Integral über  $u$

$$\int_{\alpha}^{\infty} e^{iu} u^{-\frac{5}{2}} du = \frac{2}{3} \alpha^{-\frac{3}{2}} e^{i\alpha} + \frac{4}{3} i \alpha^{-\frac{1}{2}} e^{i\alpha} + \frac{4}{3} i^2 \int_{\alpha}^{\infty} e^{iu} u^{-\frac{1}{2}} du,$$

wie die partielle Integration sofort ergibt. Das letztere Integral schreiben wir

$$(31) \left\{ \begin{aligned} \int_{\alpha}^{\infty} e^{iu} u^{-\frac{1}{2}} du &= \int_0^{\infty} e^{iu} u^{-\frac{1}{2}} du - \int_0^{\alpha} e^{iu} u^{-\frac{1}{2}} du = e^{i\frac{\pi}{4}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &- \int_0^{\alpha} \left(1 + iu + \frac{1}{2}i^2 u^2 + \dots\right) u^{-\frac{1}{2}} du \\ &= \sqrt{\pi} \cdot e^{i\frac{\pi}{4}} - 2\alpha^{\frac{1}{2}} - \frac{2}{3}\alpha^{\frac{3}{2}} - \frac{2}{5} \cdot \frac{1}{2} \cdot i^2 \alpha^{\frac{5}{2}} \dots \end{aligned} \right.$$

Wenn wir dies einführen, und den Wert von  $\alpha$  berücksichtigen, erhalten wir für  $J$

$$J = \frac{3}{16\pi^2 R^3} \int d\Omega d\Omega' \cdot \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{2} \cdot R^3 \left[ \frac{2}{3} \alpha^{-\frac{3}{2}} e^{i\alpha} + \frac{4}{3} i \alpha^{-\frac{1}{2}} e^{i\alpha} + \frac{4}{3} i^2 \left( \sqrt{\pi} e^{i\frac{\pi}{4}} - 2\alpha^{\frac{1}{2}} - \frac{2}{3}\alpha^{\frac{3}{2}} - \dots \right) \right].$$

Da  $\alpha = \frac{q w_2}{R^2}$  eine kleine Größe ist, können wir  $e^{i\alpha}$  entwickeln; eine leichte Rechnung ergibt dann

$$(32) \quad J = \frac{1}{16\pi^2} \int d\Omega d\Omega' \left[ 1 + i\alpha + 2i^2 \sqrt{\pi} e^{i\frac{\pi}{4}} \alpha^{\frac{3}{2}} + \dots \right],$$

wo die weiteren Glieder mit  $\alpha^2$  usw. nicht aufgeführt sind, da sie, wie sofort gezeigt wird, nichts beitragen. Das  $\alpha$  enthält noch die Winkelfunktion  $w_2$ . Von dieser Winkelfunktion ist zu bemerken, daß ihr Mittelwert, das Integral

$$\int d\Omega d\Omega' w_p$$

über alle  $\Omega$  gleich Null sein muß. Dies erhellt sofort aus der physikalischen Bedeutung von  $w_p$ , und läßt sich auch leicht verifizieren, indem man die früher gefundenen Werte von  $w_p$  einsetzt und die Integration ausführt. Wir können also  $J$  schreiben

$$(33) \quad J = 1 + 2i^2 \sqrt{\pi} e^{i\frac{\pi}{4}} \cdot \frac{1}{16\pi^2} \int d\Omega d\Omega' \alpha^{\frac{3}{2}} + \dots$$

Dies ist nun zur Potenz  $N$  zu erheben, wo  $N$  die Gesamtzahl der Moleküle bedeutet. Ist  $n$  die Zahl pro Volumeneinheit, so ist

$$(34) \quad N = \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot n$$

und weiter

$$(35) \quad \alpha^{1/2} = \frac{(\rho w_2)^{3/2}}{R^3} = (\rho w_2)^{1/2} \cdot \frac{3 n 4 \pi}{4 \pi R^3 \cdot 3 n} = (\rho w_2)^{1/2} \frac{n \cdot 4 \pi}{3 N}.$$

Das Glied  $\alpha^2$  würde

$$\alpha^2 = \frac{\rho^3 w_2^3}{R^4} = \rho^2 w_2^2 \cdot \frac{n \cdot 4 \pi}{3 N R}$$

lauten, und also im Nenner  $R$  haben, bei der Erhebung zur  $N^{\text{ten}}$  Potenz ist es für  $R = \infty$  daher als unendlich klein höherer Ordnung wegzulassen. Wir schreiben noch zur Abkürzung

$$(36) \quad \frac{1}{16 \pi^2} \int d \Omega d \Omega' w_2^{1/2} = \bar{w}_2$$

und führen (35) und (36) in (33) ein.

$$(33a) \quad J = 1 - 2 \sqrt{\pi} e^{i \frac{\pi}{4}} \cdot w_2 \cdot \rho^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{4 \pi}{3} \cdot \frac{n}{N}.$$

Dies soll zur  $N^{\text{ten}}$  Potenz erhoben werden und da  $N$  eine sehr große Zahl ist, können wir wegen des  $N$  im Nenner in (33a) die Exponentialfunktion schreiben

$$(37) \quad J^N = e^{-\sqrt{\pi} \cdot e^{i \frac{\pi}{4}} \cdot \rho^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2}{3} \cdot 4 \pi n \bar{w}_2}.$$

Nach der Bedeutung von  $w_2$  [Gl. (11)] ist

$$w_2 = -\varepsilon \cos \vartheta_1,$$

also

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{16 \pi^2} \int w_2^{1/2} d \Omega d \Omega' &= \frac{1}{16 \pi^2} \int \dots \int \varepsilon^{1/2} \cdot \cos^{1/2} \vartheta \\ \sin \vartheta_1 d \vartheta_1 d \varphi_1 d \Omega' &= \varepsilon^{1/2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} \cos^{1/2} \vartheta_1 \sin \vartheta_1 d \vartheta_1 \\ + \varepsilon^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \int_{\pi/2}^{\pi} \cos^{1/2} \vartheta_1 \sin \vartheta_1 d \vartheta_1 &= \varepsilon^{1/2} \cdot \frac{1}{5} (1 - i). \end{aligned} \right.$$

Dies in  $J^N$  eingeführt, ergibt unter gleichzeitiger Berücksichtigung von

$$e^{i \frac{\pi}{4}} = \frac{i + 1}{\sqrt{2}}$$

$$(39) \quad J^N = e^{-\frac{8 \sqrt{2} \pi}{15} \cdot \pi n \cdot \varepsilon^{3/2} \varepsilon^{1/2}} = e^{-4,21 n \varepsilon^{3/2} \varepsilon^{1/2}}.$$

Wir haben damit für den Fall des Ions den Wert von  $J^N$  ermittelt. Ehe wir an die weitere Berechnung der Wahrscheinlichkeit schreiten, wird es zweckmäßig sein, auch  $J^N$  beim Dipol und beim Quadrupol zu berechnen. Wegen der Ähnlichkeit der Ausdrücke, die wir dabei erhalten werden, wird die spätere Behandlung der drei Fälle unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt erleichtert.

§ 11. Berechnung von  $J^N$  bei  $p = 3$ .

In dem Falle des Dipols lautet der Ausdruck für  $J$

$$(40) \quad J = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega'} \frac{m q w_3}{3} \int_a^{\infty} e^{iu} u^{-2} du d\Omega d\Omega',$$

wobei

$$(41) \quad \alpha = \frac{q w_3 m}{E^3}.$$

Wir führen hier wieder eine partielle Integration aus und erhalten

$$(40a) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_a^{\infty} e^{iu} u^{-2} du &= - \left[ e^{iu} u^{-1} \right]_a^{\infty} + i \int_a^{\infty} e^{iu} u^{-1} du \\ &= \alpha e^{i\alpha} + i \int_a^{\infty} e^{iu} u^{-1} du. \end{aligned} \right.$$

Um den Wert des letzteren Integrales zu bestimmen, wollen wir einen kleinen Kunstgriff verwenden, indem wir es zerlegen in ein Integral von 0 bis  $\infty$  und ein Integral von 0 bis  $\alpha$ . Beide Integrale werden unendlich groß, ihre Differenz muß aber wegen ihrer Bedeutung einen endlichen Wert haben. Wir schreiben also

$$(42) \quad \int_a^{\infty} e^{iu} u^{-1} du = \int_0^{\infty} e^{iu} u^{-1} du - \int_0^{\alpha} e^{iu} u^{-1} du.$$

Weiter schreiben wir anstatt des Exponenten  $-1$ ,  $-1 + \lambda$ , wo  $\lambda$  eine kleine Zahl bedeutet, die wir in der Grenze gleich Null setzen werden. Es ist dann

$$(43) \quad \int_0^{\infty} e^{iu} u^{-1+\lambda} du - \int_0^{\alpha} e^{iu} u^{-1+\lambda} du = f(\alpha, \lambda)$$

eine endliche Größe, die in der Grenze für  $\lambda = 0$  zu bestimmen ist.

Wir führen wieder die Gammafunktion ein und entwickeln im zweiten Integral  $e^{iu}$ . Dann erhalten wir

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} f(\alpha, \lambda) &= \frac{\Gamma(\lambda)}{i^\lambda} - \int_0^\alpha u^{-1+\lambda} [1 + iu + \frac{1}{2}i^2u^2 + \dots] du \\ &= \frac{\Gamma(\lambda)}{i^\lambda} - \left[ \frac{\alpha^\lambda}{\lambda} + i \frac{\alpha^{1+\lambda}}{1+\lambda} + \frac{i^2}{2} \cdot \frac{\alpha^{2+\lambda}}{2+\lambda} + \dots \right]. \end{aligned} \right.$$

Um den Grenzwert für  $\lambda = 0$  zu finden, benutzen wir die Relationen

$$\Gamma(\lambda)\Gamma(1-\lambda) = \frac{\pi}{\sin \lambda \pi}$$

und

$$\Gamma(1-\lambda) = \Gamma(1) - \lambda \Gamma'(1),$$

weiter ist

$$i^{-\lambda} = i^{-i\frac{\pi}{2}\lambda} = \left(1 - i\frac{\pi}{2}\lambda\right),$$

so daß

$$\frac{\Gamma(\lambda)}{i^\lambda} = \frac{\pi}{\sin \pi \lambda} \frac{\left(1 - i\frac{\pi}{2}\lambda\right)}{\Gamma(1) - \lambda \Gamma'(1)} + \frac{1}{\lambda} \left[ \Gamma'(1) - \frac{\pi}{2}i \right].$$

Es ist ferner

$$\frac{\alpha^\lambda}{\lambda} = \frac{1 + \lambda \log \alpha + \dots}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} + \log \alpha + \dots$$

Hieraus ergibt sich endlich für  $f(\alpha, \lambda)$ , indem wir den Grenzübergang ausführen

$$(45) \quad f(\alpha, \lambda) = \Gamma'(1) - i\frac{\pi}{2} - \log \alpha - i\alpha - \frac{i^2}{2} \frac{\alpha^2}{2} - \dots$$

und wir erhalten

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= \frac{1}{V} \int \dots \int d\Omega d\Omega' \frac{w_3 m}{3} \left[ \alpha^{-1} e^{i\alpha} + i \left( \Gamma'(1) - i\frac{\pi}{2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \log \alpha - i\alpha - \frac{i^2}{2} \frac{\alpha^2}{2} - \dots \right) \right], \end{aligned} \right.$$

ganz ähnlich wie im Falle des einfachen Ions. Analog wie früher, setzen wir die Werte für  $V$  und

$$(47) \quad m \rho w_3 = \alpha R^3$$

ein und entwickeln  $e^{i\alpha}$  nach Potenzen von  $\alpha$ . Bei der Ausführung der Integration über  $d\Omega d\Omega'$  fällt aus Symmetriegründen wieder

$$\int \dots \int \alpha d\Omega d\Omega'$$

weg und es bleibt

$$J = 1 - i \frac{3 R^3}{16 \pi^2 R^3 \cdot 3} \int \dots \int d\Omega d\Omega' [\alpha \log \alpha + (i + \frac{1}{2}) \alpha^2 + \dots].$$

Hier wird der Wert von  $\alpha$  wieder eingeführt und berücksichtigt, daß das Glied mit  $\alpha^2$  und die folgenden unendlich klein von höherer Ordnung sind. Es wird dann

$$(48) \quad J = 1 - \frac{i}{16 \pi^2} \int \dots \int \frac{m \varrho w_3}{R^3} (\log w_3 - \log R^3) d\Omega d\Omega',$$

wo der zweite Teil wegen der Symmetrie von  $w_3$  verschwindet. Führen wir die Zahl der Atome pro Volumeinheit  $n$  ein, so ist wieder

$$(49) \quad N = \frac{4\pi}{3} \cdot R^3 \cdot n,$$

und wenn wir zur Abkürzung

$$(50) \quad \frac{1}{16 \pi^2} \int \dots \int w_3 \log w_3 d\Omega d\Omega' = \bar{w}_3$$

nennen, so wird

$$J = 1 - m \varrho i \cdot \frac{4\pi \cdot 3 n}{4\pi \cdot 3 R^3 n} \cdot \bar{w}_3 = 1 - \frac{m \varrho i n \bar{w}_3 4\pi}{3 N},$$

und

$$(51) \quad J^N = e^{-\frac{4\pi}{3} \cdot m \varrho i n \bar{w}_3}.$$

Wir sind somit zu einem ähnlichen Ausdruck gelangt, wie im Falle des einfachen Ions.  $\bar{w}_3$  ist dabei eine reine Zahl, die aus dem früher abgeleiteten Wert von  $w_3$  zu bestimmen ist. Nach (16) lautete dieser:

$$(52) \quad \left\{ w_3 = \left[ \cos \vartheta_1 - 3 \cos \vartheta_2 [\cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2)] \right] \right\}.$$

Wir brauchen

$$(53) \quad \bar{w}_3 = \frac{1}{16 \pi^2} \int w_3 \log w_3 d\Omega d\Omega'.$$

Bei der Auswertung dieses Integrals ist zu beachten, daß  $w_3$  innerhalb des Integrationsgebietes ebenso oft und mit

gleichem Gewicht positiv wie negativ ist. Es wird daher zu jedem  $w_3 \log w_3$  ein  $-w_3 \log(-w_3)$  existieren, und das gesamte Integral ist die Summe dieser beiden Teile über positive und über negative  $w_3$ . Bezeichnen wir die Integration über positive  $w_3$  durch ein  $r$ , und die Integration über negative  $w_3$  durch ein  $i$ , so ist

$$(54) \quad \bar{w}_3 = \frac{1}{16 \pi^2} \left[ \int_r w_3 \log w_3 d \Omega d \Omega' + \int_i -w_3 \log(-w_3) d \Omega d \Omega' \right].$$

Da

$$\log(-w_3) = \log w_3 + i \pi,$$

so sind

$$(55) \quad \bar{w}_3 = -\frac{1}{16 \pi^2} i \pi \int_i |w_3| d \Omega d \Omega',$$

wo das Integral nur über die Gebiete zu nehmen ist, wo  $w_3$  negativ ist, oder was auf dasselbe herauskommt, über die Gebiete wo  $w_3$  positiv ist. Ich habe es vorgezogen, das Integral auf graphischem Wege auszuwerten, es wurde so gefunden:

$$\bar{w}_3 = -\pi i \cdot 0,345.$$

Dadurch erhalten wir

$$(56) \quad JN = e^{-\frac{4\pi^2}{3} \cdot e \cdot 0,345 mn} = e^{-4,64 e mn}.$$

Wir werden dann zum Quadrupol übergehen.<sup>1)</sup>

1) Die graphische Integration wurde in der folgenden Weise gemacht. Zunächst wurden die Koordinaten etwas transformiert, indem

$$\begin{aligned} \sin \vartheta_1 &= y_1, & \cos \vartheta_1 &= x_1, & \sin \vartheta_1 d \vartheta_1 &= -d x_1, \\ \sin \vartheta_2 &= y_2, & \cos \vartheta_2 &= x_2, & \sin \vartheta_2 d \vartheta_2 &= -d x_2, \end{aligned}$$

gesetzt wurde. (52) lautet dann:

$$w_3 = x_1 - 3x_2 [x_1 x_2 + y_1 y_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)].$$

Bei einem bestimmten Wert von  $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$  ist dieser Ausdruck eine Funktion von den Koordinaten  $x_1$  und  $x_2$ . Wir können sie zur Darstellung bringen, wenn wir die „Äquiskalarkurven“ von  $w_3$  in einer  $x_1 x_2$ -Ebene zeichnen, d. h. die Kurven, längs denen  $w_3$  einen konstanten Wert hat. Die Konstruktion der Äquiskalarkurven geschah, indem zunächst ähnliche „Karten“ für die einzelnen Glieder von  $w_3$  gezeichnet wurden, die dann graphisch addiert wurden. Man braucht dabei fast gar nicht zu rechnen, weil alle Operationen graphisch ausgeführt werden können. Denkt man sich die Äquiskalarkurven als Höhenkurven, wie in einer topographischen Karte, so ist das Integral von  $w_3$  über die Fläche gleich dem Inhalt des von der durch die Höhenkurven gelegenen

§ 12. Berechnung von  $J^N$  bei  $p = 4$ .

In diesem Falle hatten wir für  $J$  gefunden:

$$(57) \quad J = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega'} \frac{(A \varrho w_4)^{3/4}}{2^{3/4} \cdot 4} \int_{\alpha}^{\infty} e^{i u} u^{-3/4} d u d \Omega d \Omega'.$$

Das Integral über  $u$  berechnen wir in genau analoger Weise wie im Falle des einfachen Ions,  $p = 2$ . Da die Rechnung gegenüber diesem nichts Neues bietet, werden wir sie hier nur kurz angeben. Es wird

$$\begin{aligned} \int_{\alpha}^{\infty} e^{i u} u^{-3/4} d u &= \frac{4}{3} e^{i \alpha} \alpha^{-3/4} + \frac{4}{3} i \int_0^{\infty} e^{i u} u^{-3/4} d u - \frac{4}{3} i \int_0^{\alpha} e^{i u} u^{-3/4} d u \\ &= \frac{4}{3} \left[ e^{i \alpha} \alpha^{-3/4} + i e^{i \frac{\pi}{8}} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) - 4 i \alpha^{1/4} - \frac{4 i^2}{5} \alpha^{3/4} - \dots \right]. \end{aligned}$$

Den Wert von  $\alpha$

$$(58) \quad \alpha = \frac{A \varrho w_4}{2 \cdot R_0^4}$$

berücksichtigt, und mit Unterdrückung der unendlich kleinen Größen höherer Ordnung erhalten wir

$$J = \frac{1}{16 \pi^2} \int \dots \int d \Omega d \Omega' \left[ 1 + e^{i \frac{5\pi}{8}} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot \left(\frac{A \varrho w_4}{2}\right)^{3/4} \cdot \frac{1}{R_0^3} \right].$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$(59) \quad \bar{w}_4^{3/4} = \frac{1}{16 \pi^2} \int \dots \int d \Omega d \Omega' w_4^{3/4}$$

und erheben wir zur  $N^{\text{ten}}$  Potenz, so wird

$$(60) \quad J^N = e^{i \frac{5\pi}{8} N} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right)^N \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot n \left(\frac{A \varrho}{2}\right)^{3/4} \cdot \bar{w}_4^N.$$

Fläche abgeschlossenen Volumens. Dieser Volumeninhalt wurde so gefunden, daß man den Flächeninhalt sämtlicher Höhenkurven planimetrierte. Die Flächeninhalte wurden mit den zugehörigen Höhen wieder in ein Koordinatensystem eingetragen und der Inhalt der sich daraus ergebenden Kurve planimetriert. Der letztere Inhalt gibt dann das Integral von  $w_3$  über  $x_1$  und  $x_2$  bei dem bestimmten  $(\varphi_1 - \varphi_2)$ , wo die Zeichnung ausgeführt war. Für mehrere Werte von  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  wurde dasselbe wiederholt und die erhaltenen Werte dazu benutzt um, eine neue Kurve zu zeichnen mit  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  als Abszisse und die zugehörigen Integrale als Ordinaten. Der Flächeninhalt dieser letzteren Kurve gibt dann das gesuchte Integral.

Da wir oben das Integral  $w_3 \stackrel{>}{<} 0$  haben wollen, so kann das leicht geschehen, indem man nur diese Teile der  $x_1 x_2$ -Ebene berücksichtigt.

Zur Berechnung von  $\bar{w}_4^{3/4}$  verwenden wir den früher berechneten Ausdruck für  $w_4$  [vgl. Gl. (24)]:

$$(61) \quad \left\{ w_4 = \{2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\} \right. \\ \left. (7 - 15 \cos^2 \vartheta_2) \right\}.$$

Das Integral wurde graphisch ausgewertet, es ergab sich so:

$$\bar{w}_4^{3/4} = 1,66 (1 + i^{3/4}).$$

Dadurch wird der Exponent in  $J^N$ :

$$e^{i\frac{5\pi}{8}} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot 1,66 \cdot \left(1 + e^{i\frac{3\pi}{4}}\right) \cdot n \left(\frac{A\rho}{2}\right)^{3/4}.$$

Hier ist:

$$e^{i\frac{5\pi}{8}} \cdot \left(1 + e^{i\frac{3\pi}{4}}\right) - e^{i\frac{5\pi}{8}} + e^{-i\frac{5\pi}{8}} = 2 \cos \frac{5\pi}{8} = -0,7665.$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{4}\right) = 3,626$$

und also der Exponent:

$$-11,49 n (A\rho)^{3/4}$$

$$(62) \quad J^N = e^{-11,49 n (A\rho)^{3/4}}.$$

Mit der Aufstellung von  $J^N$  ist der erste Teil der Berechnung von der Wahrscheinlichkeitsfunktion erledigt. Wir können dann zum zweiten Teil übergehen und die Funktion selbst finden.

##### 5. Fortsetzung der Berechnung von $W(X_0 Y_0 Z_0)$ .

§ 13. Die Gleichung für  $W$  lautete nach (8):

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} & W(X_0 Y_0 Z_0) dX_0 dY_0 dZ_0 \\ & = dX_0 dY_0 dZ_0 \frac{1}{8\pi^3} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi d\eta d\zeta e^{-i(\xi X_0 + \eta Y_0 + \zeta Z_0)} J^N. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist für das einfache Ion:

$$J^N = e^{-4,21 n e^{3/4} \xi^3},$$

für den Dipol:

$$J^N = e^{-4,54 e^{m n}}$$

und für den symmetrischen Quadrupol:

$$J^N = e^{-11,49 n A^{3/4} e^{3/4}}.$$

Man bemerkt, daß nur beim Dipol  $\rho$  mit dem Exponenten 1 auftritt, in den beiden anderen Fällen ist der Exponent von  $\rho$  gebrochen. Aus diesem Grunde wollen wir zunächst den Fall des Dipols untersuchen, die beiden anderen Fälle werden sich dann als Modifikationen davon ergeben. Beim Dipol lassen sich die Gleichungen vollkommen ausintegrieren.

§ 14. *Dipol*,  $p = 3$ .

Es ist:

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int d\xi d\eta d\zeta e^{-i(\xi X_0 + \eta Y_0 + \zeta Z_0)} \cdot e^{-\alpha_3 e},$$

wo

$$\alpha_3 = 4,54 m n.$$

Wir bemerken, daß in diesem Ausdruck  $X_0, Y_0, Z_0$  einen Vektor darstellt, der vollkommen unabhängig ist von dem Vektor  $\xi, \eta, \zeta$ . Wir haben daher bei der Integration über  $\xi, \eta, \zeta$  den Vektor  $X_0 Y_0 Z_0$  als feststehend zu betrachten und können ihn zur  $Z$ -Achse des  $\xi, \eta, \zeta$ -Koordinatensystems machen. Dann wird:

$$\xi X_0 + \eta Y_0 + \zeta Z_0$$

das skalare Produkt der beiden Vektoren oder:

$$(\mathfrak{F}_0, \mathfrak{s}) = F_0 \rho \cos \vartheta,$$

wo:

$$F_0 = \sqrt{X_0^2 + Y_0^2 + Z_0^2},$$

$$\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$$

und  $\cos \vartheta$  den Winkel zwischen  $\mathfrak{s}$  und  $\mathfrak{F}_0$  bedeutet oder mit unserer Festsetzung den Polarwinkel. Wir führen dann statt der rechtwinkligen Koordinaten  $\xi, \eta, \zeta$  Polarkoordinaten ein,  $\rho, \vartheta$  und  $\varphi$ , wobei:

$$d\xi d\eta d\zeta = \rho^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\rho$$

zu setzen ist. Dadurch wird das Integral:

$$(63) \quad W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{8\pi^3} \int \int \int \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \cdot \rho^2 d\rho \cdot e^{-i F_0 \rho \cos \vartheta} e^{-\alpha_3 e}.$$

Die Integration nach  $\vartheta$  und  $\varphi$  kann sofort ausgeführt werden, sie ist von 0 bis  $\pi$  bzw.  $2\pi$  zu erstrecken und ergibt:

$$(64) \quad W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \rho^2 d\rho e^{-\alpha_3 e} \cdot \frac{2}{F_0 \rho} \sin(F_0 \rho).$$

Wir schreiben hier statt  $\sin(F_0 \rho)$  die Exponentialfunktion und nehmen nachher den imaginären Teil:

$$(65) \quad W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{2\pi^2} \Im \int_0^\infty \frac{\rho}{F_0} \cdot e^{(-c_3 + F_0 i)\rho} d\rho.$$

Durch die Substitution:

$$(-c_3 + F_0 i)\rho = -t$$

wird dieses Integral eine Gammafunktion, da das Integral im Unendlichen überall gleich ist, und wir erhalten:

$$(66) \quad W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{2\pi^2} J \cdot \frac{\Gamma(2)}{(-c_3 + F_0 i)^2} \cdot \frac{1}{F_0} = \frac{1}{\pi^2} \frac{c_3}{(c_3^2 + F_0^2)^2}.$$

Damit sind wir fertig. Die Gleichung (66) gibt uns in geschlossener Form die Wahrscheinlichkeit als Funktion der Feldstärke  $F_0$ . Es wird zweckmäßig sein, (66) etwas umzuformen, indem wir eine „Normalfeldstärke“  $F_n$  einführen, welche gleich  $c_3$  zu setzen ist:

$$(67) \quad F_n = c_3 = 4,54 m n,$$

wo  $m$  das Moment und  $n$  die Anzahl pro ccm der Dipole bedeuten. Weiter wollen wir das Verhältnis der wirklichen Feldstärke zur Normalfeldstärke mit einer besonderen Bezeichnung versehen und schreiben:

$$(68) \quad \frac{F_0}{F_n} = \beta.$$

Um nun weiter anstatt  $W(X_0 Y_0 Z_0) dX_0 dY_0 dZ_0$ , die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Feldstärke  $F_0$  zu finden, haben wir für das Volumenelement  $dX_0 dY_0 dZ_0$  das Element zu nehmen:

$$4\pi F_0^2 dF_0.$$

Es wird dann mit den obigen Bezeichnungen nach einer leichten Rechnung:

$$(69) \quad W(F_0) dF_0 = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\beta^2 d\beta}{(1 + \beta^2)^2}.$$

$\beta$  ist als die Feldstärke aufzufassen, in einer Einheit gemessen die charakteristisch für die betreffenden Atome und für die Gasdichte ist. Es ist diese Einheit:

$$(70) \quad F_n = 4,54 \cdot n \cdot m,$$

also proportional zur Dichte des Gases, weil  $n$  die Atomzahl pro ccm bedeutet, und zum elektrischen Moment der Dipole  $m$ .

Diese Beziehung wird noch später von Bedeutung sein, wenn wir die Abhängigkeit der Verbreiterung von der Gasdichte und von der Art der störenden Atome untersuchen werden.

Die Gleichung (69) gibt eine Kurve wie in Fig. 3, wo als Abszisse  $\beta$  und als Ordinate  $W(F)$  verwendet sind. Das Charakteristische bei der Form der Kurve ist der steile Anstieg zum Maximum bei  $\beta = 1$ , ( $F_0 = F_n$ ) und der relativ langsame Abfall nach größeren Werten von  $\beta$ . Wir werden dasselbe auch beim Ion und beim Quadrupol finden. Die Wahrscheinlichkeit für die Feldstärke 0 ist gleich Null. Dies heißt, daß eigentlich niemals eine ganz unverbreitete Linie ausgesandt wird, immer herrscht ein stärkeres oder schwächeres Feld am Ort des emittierenden Atoms, welches eine Verbreiterung bewirkt.

Wir wollen dann noch das einfache Ion und den symmetrischen Quadrupol behandeln und zur Aufstellung von ähnlichen Kurven wie (69) gelangen.

§ 15.  $p = 2$ . *Einfaches Ion.*

Wir verwenden dieselbe Methode wie beim Dipol und setzen also in (8)

$$\begin{aligned} (\mathfrak{F}_0, \mathfrak{s}) &= F_0 \varrho \cos \vartheta, \\ d\xi d\eta d\zeta &= \varrho^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\rho. \end{aligned}$$

Weiter ist:

$$J^N = e^{-4,21n} e^{3/2} e^{3/2} = e^{-c_2} e^{3/2}.$$

Die Integration nach  $\vartheta$  und  $\varphi$  liefert dann an Stelle von (64) die Gleichung:

$$(71) \quad W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \varrho^2 d\rho e^{-c_2 e^{3/2}} \cdot \frac{2}{F_0 \varrho} \sin(F_0 \varrho).$$

Da das Integral nicht in geschlossener Form auszurechnen ist, müssen wir auf eine Reihenentwicklung zurückgreifen. Um zunächst eine Reihenentwicklung für kleine Werte von  $F_0$  zu erhalten, schreiben wir in (71):

$$(72) \quad \left\{ \begin{aligned} F_0 \varrho &= v^{2/3}, \\ d\rho &= \frac{2}{3} \frac{1}{F_0} \cdot dv v^{-1/3}, \\ \beta &= \frac{F_0}{c_2^{2/3}}. \end{aligned} \right.$$

Eine kleine Zwischenrechnung ergibt dann:

$$(73) \left\{ W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{F_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{c_2}{F_0^{3/2}} \cdot v} \cdot v^{1/2} \sin v^{3/2} dv. \right.$$

Für  $\sin v^{3/2}$  schreiben wir die Reihe:

$$\sin v^{3/2} = v^{3/2} - \frac{1}{6} v^{9/2} + \frac{1}{120} v^{15/2} - \frac{1}{5040} v^{21/2} + \dots,$$

also

$$(74) \left\{ \begin{aligned} W(X_0 Y_0 Z_0) &= \frac{1}{3\pi^2 F_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{c_2}{F_0^{3/2}} \cdot v} \\ &\left[ v - \frac{1}{6} v^{3/2} + \frac{1}{120} v^{5/2} - \frac{1}{5040} v^{7/2} + \dots \right] dv. \end{aligned} \right.$$

Jedes einzelne Glied ist hier eine Gammafunktion, und läßt sich sofort angeben. Zur Abkürzung schreiben wir:

$$(75) \quad \frac{c_2}{F_0^{3/2}} = \frac{1}{\beta^{2/3}} = \left( \frac{F_n}{F_0} \right)^{2/3},$$

d. h. wir verwenden als Einheit für die Feldstärke eine „Normalfeldstärke“

$$(76) \quad F_n = c_2^{3/2}.$$

Es bedeutet hier:

$$c_2 = 4,21 n \varepsilon^{3/2},$$

wo  $n$  die Anzahl der Moleküle pro ccm und  $\varepsilon$  die Ladung des Ions bedeuten. Es wird somit

$$(76a) \quad F_n = 2,61 n^{3/2} \varepsilon.$$

Daß sie wirklich die Dimension einer Feldstärke hat, ist daraus zu ersehen, daß  $n$  die Dimension  $[l^{-3}]$  hat, also

$$F_n = [e^{-2} \varepsilon],$$

wie es sein muß.

Wir messen wie früher die Feldstärke durch das Verhältnis der wirklichen und der normalen Feldstärke

$$(77) \quad \beta = \frac{F_0}{F_n}.$$

Mit diesen Bezeichnungen ergibt die Integration von (74):

$$(78) \quad \left\{ \begin{aligned} W(X_0 Y_0 Z_0) &= \frac{1}{3\pi^2 F_0^3} \cdot \left[ \Gamma(2) \beta^3 - \frac{1}{6} \Gamma\left(\frac{10}{3}\right) \beta^5 \right. \\ &\left. + \frac{1}{120} \Gamma\left(\frac{14}{3}\right) \beta^7 - \frac{1}{5040} \Gamma(6) \beta^9 + \dots \right]. \end{aligned} \right.$$

Es ist nun bekanntlich:

$$\Gamma\left(\frac{10}{3}\right) = \frac{7}{3} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right),$$

$$\Gamma\left(\frac{14}{3}\right) = \frac{11}{3} \cdot \frac{8}{3} \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{2}{3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right),$$

$$\Gamma(2) = 1,$$

$$\Gamma(6) = 5!$$

weiter ist

$$\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = 2,678, \quad \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) = 1,355.$$

Die Ausrechnung der Zahlen liefert:

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{3 \pi^2 F_0^3} \cdot \left[ \beta^3 - 0,4628 \beta^5 + 0,1227 \beta^7 - 0,02325 \beta^9 + \dots \right].$$

Wir multiplizieren beiderseits mit  $F_0^2 dF_0 \cdot 4\pi$ , um die Wahrscheinlichkeit für  $F_0$  zu finden:

$$(79) \left\{ \begin{array}{l} W(F_0) dF_0 = \frac{4}{3\pi} \cdot \beta^2 d\beta \\ \left[ 1 - 0,4628 \beta^2 + 0,1227 \beta^4 - 0,02325 \beta^6 + \dots \right]. \end{array} \right.$$

Wir haben somit eine Reihenentwicklung gewonnen, die für kleine Feldstärken,  $\beta$  klein, gut konvergiert. Die Ähnlichkeit mit (69) ist sofort zu sehen, wir kommen darauf noch zurück.

Wir wollen noch eine Entwicklung für große  $\beta$  geben. Zu diesem Zweck schreiben wir in (71) statt der Exponentialfunktion ihre Reihenentwicklung, statt des Sinus schreiben wir die Exponentialfunktion und nehmen nachher den imaginären Teil. Dies gibt:

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{4 \pi^2 F_0} \Im \int_0^\infty d\varrho \varrho e^{i F_0 \varrho} \left[ 1 - c_2 \varrho^{1/2} + \frac{c_2^2}{2} \varrho^3 - \frac{c_2^3}{6} \varrho^{5/2} + \frac{c_2^4}{24} \varrho^6 - \dots \right].$$

Mit Hilfe der Substitution

$$i F_0 \varrho = -t, \quad d\varrho = -\frac{dt}{i F_0}$$

läßt sich jedes einzelne Glied auf eine Gammafunktion reduzieren und wenn wir noch nach (75) die Größe  $\beta$  einführen,

erhalten wir die Reihe

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{4\pi^2 F_0} \Im \left[ \frac{\Gamma(2)}{(i F_0)^2} - \frac{c_2}{(i F_0)^{3/2}} \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{c_2^2}{(i F_0)^5} \Gamma(5) \right. \\ \left. - \frac{1}{6} \frac{c_2^3}{(i F_0)^{7/2}} \Gamma\left(\frac{13}{2}\right) + \frac{1}{24} \frac{c_2^4}{(i F_0)^9} \Gamma(8) + \dots \right]$$

und

$$W(F_0) dF_0 = \frac{dF_0}{\pi F_0} \Im \left[ \Gamma(2) - \frac{1}{i^{3/2} \beta^{3/2}} \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\beta^5 i^5} \Gamma(5) \right. \\ \left. - \frac{1}{6} \frac{1}{\beta^{7/2} i^{7/2}} \Gamma\left(\frac{13}{2}\right) + \frac{1}{24} \frac{1}{i^9 \beta^9} \Gamma(8) + \dots \right].$$

Nach einer kleinen Rechnung erhalten wir endlich hieraus die Reihe:

$$W(F_0) dF_0 = \frac{d\beta}{\pi \beta} \cdot \left[ \frac{15}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{1}{\beta^{3/2}} + 12 \frac{1}{\beta^5} \right. \\ \left. - \frac{99 \cdot 35}{16 \cdot 8} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\beta^{7/2}} + 0 \cdot \frac{1}{\beta^9} + \dots \right]$$

oder etwas umgeformt und die Zahlenwerte hereingesetzt:

$$(80) \left\{ \begin{aligned} W(F_0) dF_0 &= \frac{d\beta}{\pi \beta^{3/2}} \cdot 2,350 \\ &\left[ 1 + 5,106 \frac{1}{\beta^{1/2}} - 7,4375 \frac{1}{\beta^3} + 0 \cdot \frac{1}{\beta^{5/2}} + \dots \right]. \end{aligned} \right.$$

Auch diese Reihe ist im wesentlichen analog zu der Kurve beim Dipol. Der hauptsächliche Unterschied ist, daß  $W(F_0) dF_0$  bei Dipol wie  $1/\beta^3$  verschwindet, während beim einfachen Ion

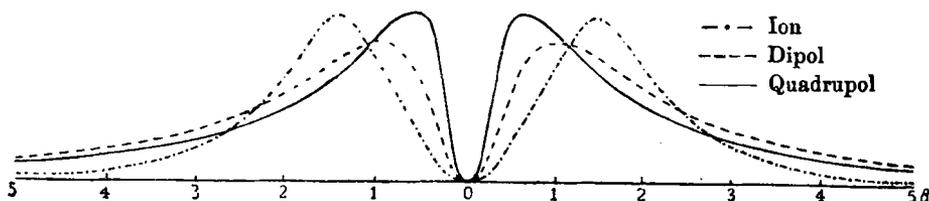


Fig. 3.

der Abfall etwa stärker ist, nämlich wie  $1/\beta^{3/2}$ . Nach den beiden Darstellungen (79) und (80) wurde die Kurve berechnet, es ergab sich so die strichpunktierte Kurve in Fig. 3. Da die Reihe (80) semikonvergent ist, dürfen wir sie nur für genügend kleine Werte von  $1/\beta$  verwenden, im besonderen ist sie wichtig, um den Abfall im Unendlichen zu zeigen.

§ 16.  $p = 4$ , *Quadrupol*.

Beim Quadrupol lautet die Gleichung (8)

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{8\pi^2} \iiint \rho^2 d\rho \sin \vartheta d\vartheta d\varphi e^{-iF_0 e \cos \vartheta} \cdot e^{-c_4 e^{3/4}},$$

wo die Konstante  $c_0$  den Wert hat

$$c_4 = 11,49 \cdot n \cdot A^{3/4}.$$

Integration nach  $\vartheta$  und  $\varphi$  ergibt wieder

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \rho^2 d\rho e^{-c_4 e^{3/4}} \frac{\sin(F_0 \rho)}{F_0 \rho}.$$

Wir führen als neue Variable ein

$$F_0 \rho = v$$

und definieren die Normalfeldstärke

$$\beta = \frac{F_0}{c_4^{3/4}}.$$

Es wird dann

$$(81) \quad W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{2\pi^2 F_0^3} \int_0^\infty e^{-(v/\beta)^{3/4}} v \sin v dv.$$

Für das Integral läßt sich eine gut konvergierende Reihe angeben, wenn  $\beta$  groß ist. Wir führen zu diesem Zweck statt der Exponentialfunktion die Entwicklung nach Potenzen von  $(v/\beta)^{3/4}$  ein und schreiben anstatt  $\sin v$

$$\sin v = \Im \cdot e^{iv},$$

wo  $\Im$  den imaginären Teil bedeutet. Damit wird unser Integral

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{2\pi^2 F_0^3} \Im \int_0^\infty v e^{iv} \left\{ 1 - \left(\frac{v}{\beta}\right)^{3/4} + \frac{1}{2!} \left(\frac{v}{\beta}\right)^{3/2} - \frac{1}{3!} \left(\frac{v}{\beta}\right)^{9/4} + \frac{1}{4!} \left(\frac{v}{\beta}\right)^{3} - \dots \right\}.$$

Jedes einzelne Glied ist hier eine Gammafunktion; wie eine leichte Rechnung ergibt, wird die Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{2\pi^2 F_0^3} \left[ \Gamma\left(\frac{11}{4}\right) \cos \frac{\pi}{8} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{11/4} - \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{14}{4}\right) \sin \frac{\pi}{4} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{7/4} - \frac{1}{6} \Gamma\left(\frac{17}{4}\right) \sin \frac{\pi}{8} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{3/4} + \frac{1}{24} \Gamma\left(\frac{20}{4}\right) \sin \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{3/4} - \frac{1}{120} \Gamma\left(\frac{23}{4}\right) \sin \frac{\pi}{8} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{15/4} \right].$$

Die Einsetzung der Zahlenwerte ergibt mit

$$\Gamma\left(\frac{1}{4}\right) = 3,626, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 1,772, \quad \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) = 1,225$$

die Reihe

$$W(F_0) dF_0 = \frac{2dF_0}{\pi F_0} \cdot \left(\frac{1}{\beta}\right)^{3/4} \cdot 1,610 \left[ 1 - 0,730 \left(\frac{1}{\beta}\right)^{1/4} - 0,328 \left(\frac{1}{\beta}\right)^{3/4} + 0,621 \left(\frac{1}{\beta}\right)^{5/4} - 0,163 \left(\frac{1}{\beta}\right)^{7/4} + \dots \right].$$

Wir können hier statt  $F_0/F_n$   $\beta$  einführen:

$$\frac{dF_0}{F_0} = \frac{d\beta}{\beta}$$

und wollen noch zur besseren Vergleichung mit der früheren Formel beim Dipol den Faktor

$$\frac{4}{\pi}$$

vorstellen.

$$(82) \left\{ \begin{aligned} W(F_0) dF_0 &= \frac{4}{\pi} \frac{d\beta}{\beta^{3/4}} \cdot 0,805 \left[ 1 - 0,730 \frac{1}{\beta^{1/4}} \right. \\ &\quad \left. - 0,328 \frac{1}{\beta^{3/4}} + 0,621 \frac{1}{\beta^{5/4}} - 0,163 \frac{1}{\beta^{7/4}} + \dots \right]. \end{aligned} \right.$$

Diese Reihe wurde zur Berechnung von  $W(F_0) dF_0$  für  $\beta$  zwischen 1 und  $\infty$  benutzt. Zur Berechnung von  $W(F_0) dF_0$  im übrigen Gebiet  $0 < \beta < 1$  habe ich das Integral graphisch ausgewertet. Die Reihe, die man in ähnlicher Weise erhalten kann wie im Falle  $p = 2$ , ist nämlich so wenig konvergent, daß sie schlecht zu benutzen ist. Zum Vergleich führe ich sie hier an, ohne die Ausrechnung, die genau analog dem früheren geschieht:

$$(83) W(F_0) dF_0 = \frac{4}{3} \frac{4}{\pi} \beta^2 d\beta \left[ 1 - 2,44 \beta^2 + 11,25 \beta^4 - 72 \beta^6 + \dots \right].$$

Das Resultat der Berechnungen ist in der Fig. 3 angegeben. Die Kurve hat im wesentlichen denselben Verlauf wie früher, nur liegt das Maximum näher am Anfang. Wie wir sehen werden, bedingt dies, daß die Linien durch die Verbreiterung nicht so flach werden wie in den anderen Fällen, die Verbreiterung tritt sozusagen weniger leicht ein.

## 6. Die Verbreiterung der Spektrallinien durch den Starkeffekt.

§ 17. Wir wollen im folgenden dazu übergehen, die Verbreiterung zu berechnen, welche eine emittierte Spektrallinie wegen des wechselnden Feldes der umliegenden Atome erfährt. Wir haben uns dabei das Zustandekommen der Verbreiterung folgendermaßen vorzustellen. In jedem Augenblick existiert am Ort des Atoms ein bestimmtes Feld, welches im Laufe der Zeit fortwährend wechselt. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Feld im gegebenen Moment gerade den Wert  $F$  hat<sup>1)</sup>, haben wir mit  $W(F)$  bezeichnet, und wir haben die Größe  $W(F) dF$  angegeben. In dem Moment, wo das Feld  $F$  herrscht, wird nun eine Linie emittiert, die in der bekannten Weise aufgespalten ist. Die Intensitätsverteilung in dieser aufgespaltenen Linie wollen wir durch

$$(84) \quad d\nu J = J(F, \nu) \cdot d\nu$$

bezeichnen.  $J$  ist dann die Intensität in irgendeinem relativen Maße bei der Schwingungszahl  $\nu$  und der Feldstärke  $F$ . Wir müssen nun diese Intensitätsverteilung mit der Wahrscheinlichkeit für eben die Feldstärke  $F$  multiplizieren und über alle  $F$  integrieren. Das Resultat gibt uns dann die Intensitätsverteilung in der verbreiterten Linie. Es ist also

$$(85) \quad J d\nu = d\nu \int_0^{\infty} J(F, \nu) \cdot W(F) dF$$

das Intensitätsverteilungsgesetz.

Im allgemeinen Falle ist nun  $J(F, \nu)$  eine sehr komplizierte Funktion von  $\nu$  und  $F$ . Auf Grund eines genauen Beobachtungsmaterials könnte man die obige Integration graphisch ausführen, es wäre allerdings eine mühsame Arbeit, die kaum lohnen würde. Wir können aber zu einer vollkommen genügenden Darstellung gelangen, wenn wir die genaue Intensitätsverteilung im Starkeffekt ersetzen durch eine ganz einfache, die etwa als ein Mittelwert der richtigen anzusehen ist. Dadurch erreichen wir, daß das Integral leicht auszuführen ist, ev. graphisch. Die einfachste Annahme, die auch recht gut

1) Wir wollen den Index 0 an der Feldstärke weglassen, da er nunmehr überflüssig ist.

mit den Beobachtungen stimmt, ist die, daß die Linie durch den Starkeffekt in ein breites Band ausgezogen wird. Die Intensität sei überall im Band dieselbe und falle an den Rändern scharf zu Null ab. Eine solche Intensitätsverteilung ist also durch ein Rechteck darzustellen, mit einer Höhe gleich der Intensität und einer Breite gleich dem Abstand der äußersten Komponenten im Starkeffekt. Es ist ohne weiteres klar, daß es gleichgültig ist, ob diese parallel oder senkrecht zum Feld polarisiert sind. Den gesamten Flächeninhalt des Rechtecks wollen wir bei allen Feldstärken konstant annehmen, es entspricht dies, daß die gesamte Lichtenergie der Linie bei allen Feldstärken konstant ist. Diese letztere Annahme wird vielleicht nicht ganz zutreffend sein, vielmehr ist es wahrscheinlich, daß die Gesamtenergie der Linie mit der Feldstärke variiert.<sup>1)</sup> Da jedoch über diese Änderung nichts Genaueres bekannt ist, so müssen wir auf ein Eingehen auf diese Frage verzichten. Daß es berechtigt ist, den Starkeffekt durch ein solches Rechteck darzustellen, sieht man sofort aus den Figuren von Stark, welche die Feinzerlegung der Wasserstofflinien zeigen, in der Tat ist hier der ganze Raum zwischen den äußeren Komponenten ziemlich gleichmäßig mit Linien erfüllt. Ihre Schwärzungen schwanken in unregelmäßiger Weise, so daß wir sehr wohl eine mittlere Schwärzung verwenden können.

Es sei nun der gesamte Flächeninhalt der unzerlegten Linie gleich  $f$ . Wenn nun beim Starkeffekt im Felde  $F$  eine Zerlegung von der Größe  $\nu_m$  eintritt, wobei  $2\nu_m$  die Frequenzdifferenz der äußersten Komponenten darstellt, so muß die Höhe  $h$  des Rechtecks dadurch gegeben sein, daß

$$(86) \quad 2\nu_m \cdot h = f.$$

Die unzerlegte Linie mag die Schwingungszahl  $\nu_0$  haben.  $h$  stellt dabei die Intensität bei der Frequenz  $\nu$  dar, es ist also das, was wir mit  $J(F, \nu)$  bezeichnet haben. Nur müssen wir erinnern, daß  $J(F, \nu)$  gleich Null zu setzen ist für alle  $\nu$ , die außerhalb des Gebietes  $2\nu_m$  liegen. Es ist also

$$(87) \quad \begin{cases} J(F, \nu) = \frac{f}{2\nu_m} & \text{innerhalb } 2\nu_m, \\ J(F, \nu) = 0 & \text{außerhalb } 2\nu_m. \end{cases}$$

1) Vgl. J. Stark, l. c.

Zu einer Intensität bei der Frequenz  $\nu$  werden nun alle diejenigen Rechtecke einen Beitrag liefern, für die  $\nu_m \leq |\nu - \nu_0|$  ist, alle kürzeren Rechtecke liefern keinen Beitrag. Der Beitrag, den ein Rechteck liefert, ist durch obige Gleichung (87) gegeben. Wir erhalten demnach die gesamte Intensität, indem wir über alle Rechtecke integrieren, die länger sind als  $2\nu_m$  oder

$$(88) \quad J d\nu = d\nu \int_{F'}^{\infty} \frac{f}{2\nu_m} \cdot W(F) dF.$$

Es ist hier  $\nu_m$  noch als Funktion von  $F$  zu denken,  $F'$  ist diejenige Feldstärke, welche die Aufspaltung  $2(\nu - \nu_0)$  hervorbringt.

Über die Abhängigkeit zwischen  $\nu_m$  und  $F$  sind genaue Versuche von Stark<sup>1)</sup> und von Wilsar<sup>2)</sup> bekannt. Beide finden für Wasserstoff, daß  $\nu_m$  genau proportional zu  $F$  ist. Der Proportionalitätsfaktor ist bei den verschiedenen Serienlinien verschieden, mit steigender Gliednummer der Linie wächst die Aufspaltung für eine bestimmte Feldstärke sehr stark. Bei Wasserstoff ist die Aufspaltung bedeutend größer als bei den anderen untersuchten Elementen, so ist sie z. B. bei Na D-Linien nur ein Bruchteil von der Aufspaltung der  $H_\alpha$ -Linie.

Wir können demnach ansetzen:

$$(89) \quad 2\nu_m = cF,$$

wodurch aus (88) wird:

$$(90) \quad J d\nu = d\nu \int_F^{\infty} \frac{f}{c \cdot F} \cdot W(F) dF.$$

Wenn wir dieses Integral ausgewertet haben, ist unsere Aufgabe gelöst. Da im Fall des Dipols das Integral sich direkt angeben läßt, wollen wir damit anfangen.

### § 18. Berechnung der Verbreiterung beim Dipol.

In diesem Falle lautet das Integral (90)

$$W(F) dF = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\beta^2 d\beta}{(1 + \beta^2)^2},$$

wo

$$(91) \quad \beta = \frac{F}{F_n}.$$

1) J. Stark, l. c.

2) H. Wilsar, Gött. Nachr. 1914.

Dies eingesetzt, ergibt aus (90)

$$(92) \quad J d\nu = d\nu \frac{4}{\pi} \int_{\beta'}^{\infty} \frac{f}{c F_n} \frac{\beta d\beta}{(1 + \beta^2)^2} = d\nu \cdot \frac{f}{2c F_n} \cdot \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{(1 + \beta'^2)}.$$

Der Wert von der unteren Grenze  $\beta'$  ist hier wegen (91) und der zu (89) entsprechenden

$$(93) \quad \begin{aligned} 2(\nu - \nu_0) &= c F' \\ \beta' &= \frac{2(\nu - \nu_0)}{c F_n}. \end{aligned}$$

Die Gleichung (92) ist in der Fig. 4 graphisch dargestellt (ausgezogene Linie), man erkennt sofort die gewöhnliche Gestalt der verbreiterten Spektrallinien. Was besonders interessiert, ist nun die Halbwertsbreite oder die Breite der Linie an der Stelle, wo  $J$  die Hälfte der maximalen Intensität hat. Bezeichnen wir diese Halbwertsbreite mit  $2\nu'$ , so ist bei dieser Frequenz [vgl. (92)]

$$\begin{aligned} \frac{1}{(1 + \beta'^2)} &= \frac{1}{2} \\ \beta' &= \frac{2(\nu - \nu_0)}{c F_n} = 1, \end{aligned}$$

d. h.

$$(94) \quad 2\nu' = c F_n.$$

Wir können hier für  $F_n$  den früher schon berechneten Wert einsetzen [nach (70)]

$$(70) \quad F_n = 4,54 \cdot n \cdot m,$$

wo  $n$  die Anzahl der störenden Atome pro ccm und  $m$  das elektrische Moment eines Dipols bedeuten. Wir erhalten somit

$$(95) \quad 2\nu' = c \cdot 4,54 \cdot n \cdot m$$

für die Halbwertsbreite.

Zunächst bemerken wir aus dieser Gleichung, daß die Halbwertsbreite proportional zur Zahl  $n$  der Atome pro ccm ist, also auch proportional zur Dichte des Gases. Dies gilt nur, wenn das störende Gas aus Dipolen besteht; wie wir sehen werden, ist die Dichteabhängigkeit in den zwei anderen Fällen anders. Ehe wir zur Diskussion der Gleichung übergehen, wollen wir noch die Fälle  $p = 2$  und  $p = 4$  untersuchen. In beiden Fällen gilt die Gleichung (88). Aus (89) und (91) entnehmen wir

$$(96) \quad 2v_m = c \cdot F_n \cdot \beta,$$

und dies in (88) eingesetzt, ergibt

$$(97) \quad Jdv = dv \cdot \frac{f}{c F_n} \int_{\beta'}^{\infty} \frac{W(\beta) d\beta}{\beta},$$

wo wir an Stelle von  $W(F) dF$  geschrieben haben  $W(\beta) d\beta$ ,  $\beta'$  hat dieselbe Bedeutung wie in (93).

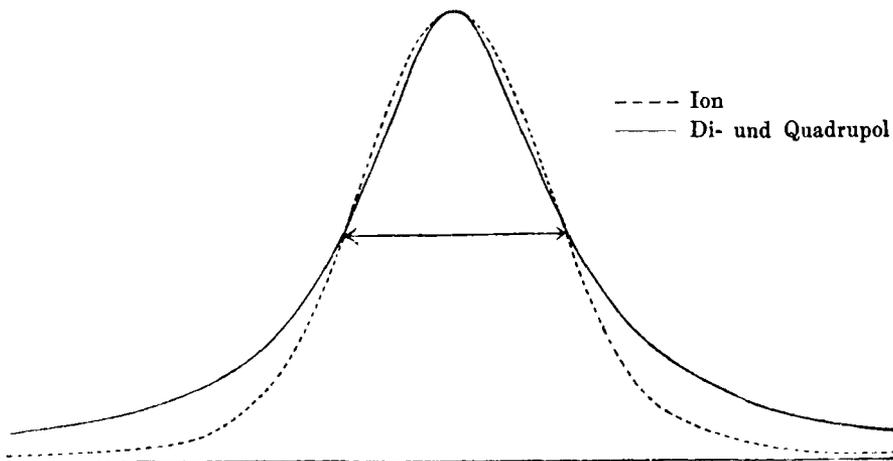


Fig. 4.

### § 19. Berechnung der Verbreiterung bei $p = 2$ und $p = 4$ .

Die Integrale wurden für  $p = 2$  und  $p = 4$  graphisch ausgewertet. In der Fig. 4 sind sie als Funktion von  $\beta'$  aufgetragen.<sup>1)</sup> Über die Bedeutung von  $\beta'$  siehe Gleichung (93). Man sieht, daß nur die Kurve für das Ion sich von der Kurve bei  $p = 3$  ein wenig unterscheidet, während bei  $p = 4$  der Verlauf merkbar gleich ist. Was uns aber besonders interessiert, ist die Halbwertsbreite. Aus den Kurven kann man sofort den Wert von  $\beta$  entnehmen, der zu der Halbwertsbreite gehört. Dieser Wert ist bei

$$(98) \quad \begin{cases} p = 2, & \beta = 1,25, \\ p = 4, & \beta = 0,67. \end{cases}$$

1) Der Abszissenmaßstab ist für jede Kurve so gewählt, daß die Halbwertsbreite dieselbe wird.

Daraus erhalten wir für die Halbwertsbreiten in  $\nu$  ausgedrückt:

$$(99) \quad \begin{cases} 2 \nu_h = 1,25 c F_n & \text{beim Ion,} \\ 2 \nu_h = 0,67 c F_n & \text{beim Quadrupol.} \end{cases}$$

Maßgebend für die Breite wird also auch hier in erster Linie die „Normalfeldstärke“ des Gases,  $F_n$ . Da aber  $F_n$  in den drei Fällen von der Dichte verschieden abhängig ist, so tritt dadurch auch eine verschiedene Dichteabhängigkeit der Breiten auf.

Wir führen die früher abgeleiteten Ausdrücke für  $F_n$  nach (70) ein und erhalten beim

$$(100) \quad \begin{cases} 1. \text{ Ion:} & 2 \nu_h = 1,25 \cdot c \cdot (4,21)^{2/3} \cdot n^{2/3} \cdot \epsilon = 3,25 c n^{2/3} \cdot \epsilon, \\ 2. \text{ Dipol:} & 2 \nu_h = 4,54 c n m \\ 3. \text{ Quadrupol:} & 2 \nu_h = 0,67 (11,49)^{1/2} \cdot c \cdot n^{1/2} \cdot A = 17,2 c n^{1/2} \cdot A. \end{cases}$$

Wir haben somit:

*Wenn die störenden Atome Ionen sind, so ist die Halbwertsbreite proportional zur  $2/3$ -Potenz ihrer Dichte, sind die störenden Atome Dipole, so ist die Breite proportional zur Dichte, und wenn sie Quadrupole sind, so ist die Breite proportional zur  $1/2$ -Potenz der Dichte.*

Im ersten Falle wird die Breite langsamer wachsen als die Dichte, im letzten Falle rascher.

*Außerdem sind die Breiten proportional zu  $c$ , der Konstante des Starkeffekts, was auch unmittelbar einleuchtet.*

Die Gleichungen (100) geben uns die Möglichkeit, die Theorie an der Erfahrung zu prüfen. Einerseits wollen wir sie dazu benutzen, um die Verbreiterung in dazu geeigneten Fällen auszurechnen, andererseits, um aus der gemessenen Verbreiterung Schlüsse auf das Atom ziehen zu können.

## 7. Anwendungen der Theorie.

§ 20. Als erstes Beispiel unserer Theorie wollen wir die Verbreiterung durch das Feld geladener Ionen behandeln und eine Aufnahme von Stark<sup>1)</sup> verwerten. Man findet hier reproduziert eine Aufnahme der Lithiumlinien im Lichtbogen bei Atmosphärendruck und daneben eine Aufnahme von Li-

1) J. Stark, Elektr. Spektralanalyse chem. Atome. Leipzig 1914. Tafel IV, Fig. 2.

thium in Kanalstrahlen bei einem Felde von 27000 Volt/cm. Bei der Linie  $\lambda$  4602 ist die verbreiterte Lichtbogenlinie ca. dreimal so breit wie der Abstand der äußersten Komponenten der zerlegten Linie. Nach unserer Theorie ist dann die Normalfeldstärke, die durch die Ionisation hervorgebracht wird

$$F_n = \frac{3 \cdot 17000}{1,25} \text{ Volt/cm} = 212 \text{ ESE.}$$

Unter der Annahme, daß dieses Feld lediglich durch die Ionen hervorgebracht wird, findet man dann für die Konzentration der letzteren

$$(4,21)^{3/2} \cdot n^{1/2} \cdot 4,67 \cdot 10^{-10} = 212, \\ n = 7,1 \cdot 10^{16}.$$

Für  $\varepsilon$  habe ich dabei den Wert  $4,77 \cdot 10^{-10}$  ESE verwendet. Diese Anzahl von Ionen pro  $\text{cm}^3$  müßte nun im Lichtbogen vorhanden sein. Nehmen wir nun an, der Bogen werde durch 10 Amp. erzeugt, seinen Querschnitt wollen wir zu rund  $1 \text{ cm}^2$  schätzen. Die Geschwindigkeit der stromleitenden Ionen sei  $v$  cm/sec, dann ist die Raumladung

$$\frac{3 \cdot 10^{10}}{1 \cdot v} \text{ ESE/cm}^3$$

oder mit dem obigen Wert von  $\varepsilon$

$$n = \frac{3 \cdot 10^{11}}{v \cdot 4,67 \cdot 10^{-10}} = \frac{1}{v} \cdot 6,4 \cdot 10^{20}.$$

Damit die beiden Werte von  $n$  übereinstimmen, muß

$$v = 900 \text{ cm/sec}$$

sein. Wenn der Lichtbogen 5 mm lang ist und 50 Volt Spannungsabfall besitzt, entspricht dies einer Beweglichkeit von 9 cm/sec, wobei wir die Besonderheiten des Kathodenfalls u. dgl. nicht berücksichtigt haben. Dieser Wert der Beweglichkeit liegt in Anbetracht der rohen Schätzungen, die wir gemacht haben, durchaus im Bereich der Möglichkeit, so daß man wohl dieses Beispiel als eine gute Stütze der Theorie ansehen darf.

Die sehr vielen Versuche über Verbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien im Lichtbogen unter verschiedenen Drucken sind für unsere Zwecke kaum verwertbar, da die Verbreiterung durch Ionisation ebenso stark gewesen ist wie

die Verbreiterung durch Druck, und diese beiden Ursachen nicht getrennt waren. Um verwertbare Versuche zu erhalten, müßte man Lichterregung ohne starke Ionisation, oder umgekehrt starke meßbare Ionisation ohne großen Gasdruck haben. Von vielen ist Proportionalität zwischen Druck und Verbreiterung konstatiert. Die Messungen wurden aber nie photometrisch und genau gemacht, so daß die Proportionalität in keinerlei Weise bewiesen ist. Übrigens dürfte man eine solche ungefähr erwarten, wenn sowohl Gasdruck wie Ionisation gleichzeitig wirken, denn der erste wirkt proportional zur  $\frac{1}{3}$ -Potenz der Dichte und die letztere proportional zur  $\frac{2}{3}$ -Potenz der Ionendichte, die im Lichtbogen proportional zur Gasdichte ist (wegen der Abnahme der Beweglichkeit mit der Dichte). Die beiden Ursachen zusammen müssen also eine Wirkung, die etwa proportional zur Dichte ist, ergeben. Wie oben hervor gehoben, darf man aber nichts Sicheres schließen aus Versuchen, wo gleichzeitig Ionisation und großer Gasdruck in nicht kontrollierbarer Weise vorhanden sind. Genaue Versuche an Linien, bei denen der Starkeffekt bekannt ist, wären hier von großem Interesse. Auch müßte man bei solchen Versuchen darauf achten, daß die Absorption im Gas keine Rolle spielt. Dies dürfte im Lichtbogen niemals der Fall sein.

§ 21. *Die Verbreiterung durch Stickstoff und Schlüsse auf das Stickstoffmolekül.* Die Verbreiterung der Cäsium- und Natriumlinien wurde sehr genau untersucht von Füchtbauer und Hoffmann.<sup>1)</sup> Diese Versuche sind möglichst frei von den Fehlern, die den Lichtbogenversuchen anhaften. Erstens ist die Ionisation sicher ohne jede Bedeutung, wenn überhaupt vorhanden, und zweitens kommen derartige Absorptionserscheinungen, wie im Lichtbogen, nicht vor. Das ist so zu verstehen. Wegen der geringen Dampfdichte des Cäsiums war die Absorption des Cäsiumdampfes ohne Stickstoff auf eine ganz scharfe Linie beschränkt, die als unendlich schmal relativ zu der verbreiterten Linie anzusehen war. Die Absorptionskurve gibt daher ein richtiges Bild der verbreiterten Absorptionslinie, wie sie nur von der Einwirkung des Stickstoffs herrührt. Die

1) Chr. Füchtbauer und W. Hoffmann, Ann. d. Phys. 43. p. 96. 1914.

Messungen wurden sehr genau ausgeführt zu dem Zwecke, die bestehenden Theorien der Dämpfung von Spektrallinien zu prüfen. Namentlich kam da in Betracht die Lorentzsche Stoßdämpfungstheorie, die bekanntlich die Verbreiterung der Linien dadurch zustande kommen läßt, daß die Wellenzüge der schwingenden Elektronen wegen der Zusammenstöße der Gasmoleküle abgeschnitten werden. Dies wirkt so, als ob die unendlich scharfe Frequenz des schwingenden Elektrons verbreitert wird. Es zeigte sich nun bei dem Versuch, diese Theorie auf die gewonnenen Zahlen anzuwenden, daß die Zahl der Zusammenstöße, die nötig waren, um die beobachtete Verbreiterung zu erklären, etwa 32mal so groß war wie die gaskinetisch berechnete Zahl, und meines Wissens hat man diese Schwierigkeit nachher nicht umgehen können.

Im folgenden soll die Starkeffekttheorie auf die Versuche von Füchtbauer und Hoffmann angewandt werden. Dabei ist nun leider der Mangel, daß der Starkeffekt bei den angewandten Cäsiumlinien nicht gemessen worden ist. Indessen ist von Stark und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> der Starkeffekt bei verschiedenen anderen Linien der Alkalimetalle gemessen worden, so daß es einstweilen und für eine schätzungsweise Behandlung genügen wird, aus diesen Messungen auf die Cäsiumlinie zu extrapolieren. Die Messungen von Füchtbauer und Schall bzw. von Füchtbauer und Hoffmann beziehen sich auf die Na-Linie  $\lambda = 5890 \text{ \AA.-E.}$  und die Cs-Linie  $\lambda = 4555 \text{ \AA.-E.}$  Außerdem wurde einmal die Cs-Linie  $\lambda 3877 \text{ \AA.-E.}$  untersucht. Alle diese Linien gehören zu der Hauptserie des betreffenden Elements, und zwar ist die NaD-Linie die erste Hauptserienlinie, während die Cs-Linien bzw. die zweite und die dritte Hauptserienlinie sind. Von Stark ist nun der Starkeffekt an keiner der Hauptserienlinien gemessen, bei der NaD-Linie geben Stark und Kirschbaum<sup>1)</sup> an, daß auf der langwelligeren Seite eine Komponente aufzutreten scheint, die bei 30000 Volt/cm gerade deutlich zu sehen war. Später macht Stark darauf aufmerksam, daß dieses Resultat vielleicht nicht ganz sicher ist, die Unsymmetrie könnte auch durch Temperatureinflüsse im Spektrographen oder dgl. bewirkt sein. Bei

---

1) J. Stark, l. c.

der entsprechenden Linie der Li-Hauptserie  $\lambda$  6103,8 findet Stark eine vollständig sichere Aufspaltung in einem Abstand, der als „klein“ bezeichnet wird, und zwar nach der langwelligen Seite hin. Bei der zweiten Linie der Li-Nebenserie  $\lambda$  4602 ist die Aufspaltung schon 4,5 Å.-E. bei 38000 Volt/cm. Um eine Zahl zu wählen, nehmen wir daher an, die Aufspaltung in den fraglichen Linien wäre rund 0,3 Å.-E. bei 40000 Volt/cm. Falls sich bei genaueren Messungen zeigen sollte, daß diese Zahl korrigiert werden muß, so ist unsere Rechnung leicht dahin abzuändern. Da es uns aber zunächst nur darauf ankommt, zu sehen, ob der berechnete Verbreiterungseffekt die richtige Größenordnung hat, können wir wohl die obige Zahl benutzen.

Aus der Abhandlung von Führtbauer und Hoffmann entnehmen wir die Zahlen. Bei einem Stickstoffdruck von  $p = 1600$  mm und einer Temperatur von  $129,76^\circ$  wurde für die blaue Cäsiumlinie  $\lambda$  4555 die Halbwertsbreite  $\nu' = 4 \cdot 10^{11}$  gefunden, während die Frequenz<sup>1)</sup> dieser Linie  $4,1 \cdot 10^{15}$  beträgt. In Å.-E. ausgedrückt, ist dann die Halbwertsbreite 0,45 Å.-E. Nach unserer Annahme über die Aufspaltung entspricht dies einem Felde

$$F = 0,45 \cdot \frac{40000}{0,3} \text{ Volt/cm} = 200 \text{ ESE.}$$

Das störende Gas war Stickstoff. Da der Stickstoff keine Dipole hat<sup>2)</sup>, liegt hier der Fall 3 vor, und die Halbwertsbreite ist

$$2(\Delta\lambda)_h = 0,67 c \cdot F_n.$$

Da

$$c = \frac{2(\Delta\lambda)}{F} = \frac{0,3 \cdot 300}{40000},$$

wird

$$F_n = \frac{1}{0,67} \cdot 200 \text{ ESE.}$$

Andererseits ist

$$F_n = (11,49)^{1/2} \cdot n^{1/2} \cdot A,$$

wo  $A$  die Konstante des Quadrupols bedeutet,  $A = \Theta_1 - \Theta_2$ . Die Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für  $F_n$  ergibt

1) Frequenz = Schwingungszahl in  $2\pi$  sec.

2) Weil  $n^2 = s$ , vgl. z. B. Landolt-Börnsteins Tabellen.

$$A = \frac{200}{0,67 n^{1/3} (11,49)^{1/3}}$$

$n$  ist die Molekülzahl bei  $p = 1600$  mm Druck und  $130^\circ$  C. Wenn wir für die Loschmidtsche Zahl  $N_0 = 2,77 \cdot 10^{19}$  verwenden, kommt  $n^{1/3} = 133 \cdot 10^{24}$

$$A = 8,6 \cdot 10^{-26} \text{ ESE.}$$

Um einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, was diese Zahl bedeutet, können wir das von Sommerfeld<sup>1)</sup> berechnete Modell des Stickstoffmoleküls annehmen. Wenn auch dieses Modell u. a. wegen der auftretenden Quadratwurzeln aus den Quantenzahlen weniger wahrscheinlich ist, so müssen wir doch voraussetzen, daß das wirkliche Stickstoffmolekül nicht allzu weit davon entfernt ist. Darauf deutet schon die Tatsache, daß das Molekül aus zwei Atomen besteht und außerdem noch die chemische Wertigkeit.

Das Sommerfeldsche Modell besteht aus zwei Stickstoffkernen mit je 7 Ladungen, die von je 4 Elektronen in sehr kleinem Abstand irgendwie umkreist werden. Nach außen wirken diese beiden Kerne, als ob sie dreifach geladen wären. Die beiden Kerne werden in einem gewissen Abstand voneinander gehalten durch einen zwischen ihnen kreisenden Ring von 6 Elektronen. Den Abstand der beiden Kerne wollen wir mit  $2d$  bezeichnen, den Radius des Kreises mit  $2a$ . Dann können wir  $A = \Theta_1 - \Theta_2$  für dieses Modell berechnen. Da die  $d$ -Achse Symmetrieachse ist, so haben wir für sie  $\Theta_1$  zu berechnen. Nach der Definition ist  $\Theta_1 = \sum e_n x_n^2$ , also:

$$\Theta_1 = 6 \varepsilon d^2.$$

Da  $\Theta_2 = \Theta_3$  ist, so ist

$$\Theta_2 = \frac{1}{2}(\Theta_2 + \Theta_3) = \frac{1}{2} \sum e_n (x_n^2 + y_n^2) = \frac{1}{2} \sum e_n a^2,$$

$$\Theta_2 = -3 \varepsilon a^2$$

wegen der negativen Ladung der Elektronen. Es wird somit

$$A = \Theta_1 - \Theta_2 = \varepsilon(6d^2 + 3a^2).$$

Setzen wir hier  $\varepsilon = 4,77 \cdot 10^{-10}$  und für  $A$  den gefundenen Wert, so erhalten wir

$$6d^2 + 3a^2 = 1,81 \cdot 10^{-16}.$$

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 1917.

Wenn das Modell im Gleichgewicht sein soll, so ergibt eine einfache Rechnung, daß  $d = \frac{1}{\sqrt{3}} a$  sein muß. Wir erhalten dann für den halben Abstand der Kerne

$$a = 0,60 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Sommerfeld berechnet für sein Modell, wenn alle Elektronen in der innersten Bahn mit einem Quantum<sup>1)</sup> laufen,

$$a = 0,587 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Die Übereinstimmung zwischen beiden Zahlen ist recht gut; jedoch darf man nicht allzuviel Gewicht auf die mehr zufällige genaue Koinzidenz der Zahlen legen, weil ja unsere Schätzung über den Starkeffekt noch leicht 100% Fehler haben kann. Es ist aber als befriedigend für die Theorie zu betrachten, daß man durchaus die richtige Größenordnung für den Moleküldurchmesser findet.

In Anbetracht dieser guten Übereinstimmung wäre es für die genaue Prüfung der Theorie von großem Interesse, den Starkeffekt der betreffenden Cäsiumlinien genau zu messen.

Für die nächste Gliednummer der Cs-Hauptserie haben Führtbauer und Hoffmann eine größere Halbwertsbreite beobachtet. Dies würde ausgezeichnet dadurch zu erklären sein, daß der Starkeffekt in den Serien gewöhnlich mit wachsender Gliednummer zunimmt.

Bei der Natriumlinie  $\text{Na } \lambda 5890$  haben Führtbauer und Schell die Halbwertsbreite  $\nu' = 3,5 \cdot 10^{11}$  gefunden beim Druck  $p = 1733$  mm und bei der Temperatur  $t = 174,3^\circ$ . In Anbetracht der ungenauen Kenntnis des Starkeffekts für diese Linie hat es keinen Zweck, auch in diesem Falle den Wert von  $A$  zu berechnen. Da die Zahlen alle ungefähr dieselben wie bei der Cs-Linie sind, so ist es sofort klar, daß nahezu dasselbe herauskommen muß, und daß der Unterschied, den man finden wird, viel kleiner ist als die durch die einigermaßen willkürliche Festsetzung des Starkeffektes bedingte Unsicherheit.

---

1) A. Sommerfeld hat für die innerste Bahn  $\sqrt{3}$  Quanten. Diese Annahme würde auch gut mit den Beobachtungen stimmen. Ich habe ein Quantum gewählt, um zu zeigen, daß auch dann die Führtbauer und Hoffmannschen Versuche sich gut erklären lassen.

Eine weitere wichtige Stütze der Theorie ist wohl auch, daß Füchtbauer und Hoffmann eine unsymmetrische Verteilungskurve fanden, und zwar so, daß auf der kurzwelligen Seite der Absorptionsindex stärker abfällt. Dies kann nur daher rühren, daß der Starkeffekt für diese Linie unsymmetrisch ist. Nach den Angaben von Stark scheint das nun wirklich der Fall zu sein, die Aufspaltung ist auf der langwelligen Seite am deutlichsten festzustellen. Die Unsymmetrie blieb nach der Stoßdämpfungstheorie völlig unerklärt. Wir dürfen somit das Resultat der Anwendung der Theorie auf die Verbreiterung durch Stickstoff für recht befriedigend ansehen. Ich werde im folgenden noch den Wasserstoff behandeln, man hat hier den Vorteil, daß sowohl der Starkeffekt wie das Modell des Wasserstoffs genügend bekannt sind.

§ 22. *Anwendung der Theorie auf Wasserstoff.*

Wir verwenden das Debyesche Wasserstoffmodell<sup>1)</sup>, das auch keine Dipole hat und wollen erst die Größe  $A$  berechnen. Das Modell besteht bekanntlich aus zwei positiven Kernen im Abstand  $2d$  und zwei um ihre Verbindungslinie kreisenden Elektronen. Der Radius des Kreises ist  $a$  und die Stabilität des Systems erfordert, wenn jedes Elektron ein Quantum besitzt:

$$a = \sqrt{3} \cdot d.$$

Genau wie beim Stickstoff berechnen wir dann

$$\Theta_1 - \Theta_2 = (2d^2 + a^2) \varepsilon = \frac{5}{3} a^2 \varepsilon = 2,0 \cdot 10^{-26}$$

mit  $a = 0,5 \cdot 10^{-8}$  cm.

Aus den Angaben von Stark<sup>2)</sup> entnehmen wir die folgenden Konstanten des Starkeffekts. Um eine Aufspaltung von 1 Å.-E. zu erhalten, braucht man die Feldstärken

bei $H_\alpha$ :	15	ESE
$H_\beta$ :	11	„
$H_\gamma$ :	8	„
$H_\delta$ :	5,5	„

Wir wollen mit Hilfe von diesen Zahlen und dem oben berechneten Wert für  $\Theta_1 - \Theta_2$  beim Wasserstoff die Breite

1) P. Debye, Münch. Ber. Math. phys. Kl. 1915. p. 1.

2) J. Stark, l. c.

der Linien bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur berechnen. Die Normalfeldstärke ist mit  $n = 27,7 \cdot 10^{18} \cdot 273/293$ .

$$F'_n = (11,49)^{4/3} \cdot (27,7)^{4/3} \cdot (273/293)^{4/3} \cdot 10^{24} \cdot 2,0 \cdot 10^{-26} \text{ ESE}$$

oder

$$F_n = 40 \text{ ESE.}$$

Die Breiten der Linien ergeben sich dann als der Stark-effekt der zu 0,67 mal diese Feldstärke gehört. D. h.

$$\begin{array}{l} \text{bei } H_\alpha \text{ 1,8 \AA.-E.} \\ H_\beta \text{ 2,4 } \text{,,} \\ H_\gamma \text{ 3,3 } \text{,,} \\ H_\delta \text{ 4,7 } \text{,,} \end{array}$$

Diese Zahlen stimmen durchaus mit den wirklichen Verhältnissen überein. Leider war bei den meisten Versuchen nicht dafür gesorgt, daß die Ionenwirkung klein war, so daß man sogar noch größere Breiten gefunden hat. So hat z. B. Rossi<sup>1)</sup> im Wasserstofflichtbogen die folgenden Breiten gefunden:

$$\begin{array}{l} H_\alpha \text{ (8) geschätzt} \\ H_\beta \text{ 30} \\ H_\gamma \text{ 50} \\ H_\delta \text{ 58} \end{array}$$

Zweifelsohne sind diese höheren Zahlen durch die Ionen verursacht, die Breiten wurden auch nicht photometrisch genau gemessen, sondern nur geschätzt.

Bei kleineren Drucken liegen ältere Messungen vor von Michelson.<sup>2)</sup> Er mißt mit dem Interferometer nach der Methode der Bestimmung der Sichtbarkeit von Interferenzfransen. Es ist klar, daß diese Methode keine zuverlässigen Werte für die Breiten liefern kann, wenn die Intensitätsverteilung in der Linie von der theoretisch angesetzten abweicht. Dies scheint, wie Michelson bemerkt, bei den höheren Drucken der Fall zu sein, die Linie besteht dann anscheinend aus einem scharfen Kern mit darübergelagerter Verbreiterung. Michelson findet die Halbw.-Breiten der Linie  $H_\alpha$  wie in der folgenden Tabelle:

1) A. Rossi, *Astrophys. Journ.* **34**, p. 299. 1911.

2) A. Michelson, *Phil. Mag.* (5) **34**, p. 289. 1892.

Druck (cm)	Halbw.-Breite in Å.-E.	Berechnete Halbw.-Breite
20	0,2	0,30
9	0,128	0,11
7.1	0,116	0,08
4.7	0,095	0,04
2.3	0,071	0,016
1.3	0,056	0,007
0.9	0,053	0,004
0.5	0,050	
0.3	0,048	

Aus den Zahlen ist zu ersehen, daß bei den kleinsten Drucken bis zu etwa 1 cm Druck die Breite von  $H_{\alpha}$  sich kaum ändert, von dort an fängt sie an zu wachsen. Man muß wohl annehmen, daß die Breite bei kleinem Druck vom Dopplereffekt herrührt, erst die Zunahme von diesem Werte aus rührt vom Starkeffekt her. In der dritten Kolonne habe ich die Halbwertsbreiten aufgeführt, die sich aus unserer Theorie ergeben. Es ist deutlich, daß das Wachsen der Michelsonschen Zahlen gerade bei den Drucken anfängt, wo die elektrische Verbreiterung mit dem Dopplereffekt vergleichbar wird. Die berechnete Zahl ist bei dem höchsten Drucke größer als die von Michelson beobachtete, was wahrscheinlich davon herrührt, daß die Intensitätsverteilung in der Linie nicht mit der exponentiellen, von Michelson vorausgesetzten übereinstimmt. Daß dieses letztere der Fall ist, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit in der folgenden Weise schließen.

Die Starkeffektaufspaltung der  $H_{\alpha}$ -Linie ist nach Stark so, daß zu beiden Seiten je eine starke Komponente auftreten, während in der Mitte die Linie unverschoben oder sehr wenig verschoben zurückbleibt. Diese letztere bleibt nun in jedem Felde vorhanden und also auch bei jeder Verbreiterung der Linie. D. h. man erhält genau die Intensitätsverteilung, die Michelson vermutet, in der Mitte die scharfe Linie und darauf eine flache Verbreiterung. Infolgedessen bleibt die Sichtbarkeit der Fransen zu groß, man findet eine zu kleine Breite der Linie.

Alle diese Überlegungen können nur gelten, wenn die Ionisation im Gase genügend klein ist. Weil die Ionen sehr viel stärker wirken als Gasmoleküle oder Atome, braucht ihre Konzentration nur eine geringe zu sein, damit sie sich bemerk-

bar machen. Um dies direkt zu zeigen, wollen wir die Ionenkonzentration berechnen, die ausreicht, um eine Verbreiterung gleich der Dopplereffektverbreiterung zu erzeugen. Z. B. bei  $H_\beta$  braucht man dazu eine Feldstärke

$$8 \cdot 0,04 \text{ \AA} = 0,32 \text{ ESE},$$

indem der Dopplereffekt ca.  $0,04 \text{ \AA}$  ist. Diese Feldstärke muß gleich 1,25 mal die Normalfeldstärke sein, oder

$$0,32 = 1,25 \cdot (4,21)^{2/3} \cdot n^{1/2} \cdot \epsilon.$$

Daraus berechnet sich die Ionendichte zu

$$n = 3,8 \cdot 10^{12} \text{ Ionen/cm}^3.$$

Verglichen mit der Loschmidtschen Zahl  $n_0 = 27,7 \cdot 10^{18}$  erweist sich dies als eine sehr geringe Dichte, indem auf 7 Millionen Moleküle ein Ion kommt.

Bei der Verwertung von Versuchen muß man die Absorption im leuchtenden Gas berücksichtigen. Diese kann in verschiedener Weise wirken, im allgemeinen wird sie wohl die Intensität in der Mitte der Linie am stärksten herunterdrücken, so daß diese flacher wird. Die bekannte Erscheinung der Selbstumkehr rührt bekanntlich von Absorption her, jedenfalls in den weitaus meisten Fällen. Es ist aber auch möglich, daß die elektrische Verbreiterung Selbstumkehr erzeugen kann. Dies würde z. B. dann der Fall sein, wenn der Starkeffekt der betreffenden Linie nur aus zwei seitlichen Komponenten bestände, während die Linie selbst im Feld verschwände. Die Intensitätsverteilung in der verbreiterten Linie würde dann gleich der Wahrscheinlichkeitsfunktion  $W(F_0)$  sein, also umgekehrt. Ob derartig einfache Starkeffekte existieren, ist wohl sehr fraglich, möglich wäre es doch, daß eine Linie einen Starkeffekt zeigt, die in der Mitte keine Intensität hat, es müssen sich dann elektrisch verbreiterte Linien ergeben, die in der Mitte mehr oder wenig herabgedrückt sind.

### § 23. Die Verbreiterung in Helium und das Heliumatom.

Über die durch Heliumdruck verursachte Verbreiterung liegen interessante Beobachtungen von A. Dempster<sup>1)</sup> vor. Auch diese sind interferometrisch gemacht und die Breiten aus Sichtbarkeitskurven nach der Methode von Michelson

1) A. Dempster, *Ann. d. Phys.* 47. p. 791. 1915.  
Annalen der Physik. IV. Folge. 58.

erschlossen. Es wurden die Wasserstofflinien bei 21,4 und 42,8 cm Heliumdruck mit den Wasserstofflinien bei Wasserstoffdruck verglichen. Für  $H_\alpha$  ergab sich, daß die Breite bei 21,4 cm Heliumdruck kleiner war als die Breite bei 6 cm Wasserstoffdruck. Dies würde darauf deuten, daß das Heliumatom eine kleinere Konstante  $\theta_1 - \theta_2$  besitzt als das Wasserstoffmolekül. Jedoch weist Dempster darauf hin, daß der Spannungsabfall in der Röhre in beiden Fällen eine verschiedene war, so daß die schon dadurch bewirkte Verbreiterung mitgewirkt haben kann. In Anbetracht der sehr geringen Breiten, die Dempster mit Helium gefunden hat, würde man doch geneigt sein, wirklich auf ein sehr kleines  $\theta_1 - \theta_2$  beim Helium zu schließen. Besonders lästig ist es aber beim Wasserstoff, daß die Intensitätsverteilung nicht der theoretischen entspricht, Dempster macht hier dieselbe Beobachtung wie Michelson, daß eine scharfe Linie scheinbar auf der verbreiterten aufliegt. Infolgedessen sehen die Linien zu schmal aus.

Das Modell des Heliumatoms ist zwar nicht so sicher bekannt, wie dasjenige des Wasserstoffmoleküls, wir wollen aber zusehen, wie weit das von Bohr vorgeschlagene Modell mit der Dempsterschen Messung in Übereinstimmung steht. Das Modell von Bohr besteht aus einem positiven Kern mit zweifacher Ladung und zwei darum in gleichem Abstand kreisenden Elektronen. Jedes Elektron besitzt ein Wirkungsquantum. Ob dieses Modell genau richtig ist, wissen wir zwar nicht, es ist aber klar, daß genaue Messungen über die Breite von Spektrallinien im Helium dazu helfen kann, einen Aufschluß über die Wahrscheinlichkeit des Modells zu geben. Eine Berechnung des Radius der Kreisbahn im Verhältnis zum Radius der Elektronenbahn im Wasserstoffatom ergibt

$$a_{\text{He}} : a_{\text{H}} = 1 : \frac{7}{4},$$

$2 a_{\text{H}}$  ist  $1,1 \cdot 10^{-8}$  cm.

Wir wollen bei der Berechnung des Quadrupolmomentes nun so rechnen, als ob die Ladung der beiden Elektronen gleichmäßig auf ihrer ganzen Bahn verteilt wäre, was wegen der schnellen Rotation der Elektronen wohl das Plausibelste ist. Diese Berechnungsart stimmt auch mit unserer Berechnung des Quadrupolmomentes beim Wasserstoffmolekül überein.

Legen wir die Rotationsebene in die  $xy$ -Ebene, dann wird

$$\Theta_1 = \sum ex^2 = \Theta_2 = \sum ey^2 = \frac{1}{2} \sum (ex^2 + ey^2) = -\frac{1}{2} \sum ea^2,$$

wo  $a_1$  den Radius der Bahn bedeutet.

Weiter ist

$$\Theta_3 = \sum ez^2 = 0,$$

also da  $\sum e = 2 \varepsilon$

$$A_{\text{He}} = -\varepsilon a_1^2.$$

Aus dem Modell von Bohr für das Heliumatom berechnet sich das Verhältnis der Radien des Wasserstoffatoms und des Heliumatoms zu 7:4. Außerdem hatten wir für die Größe  $A$  beim Wasserstoffmolekül gefunden:

$$A_{\text{H}_2} = \frac{5}{8} a_{\text{H}_1}^2 \varepsilon.$$

Es ist

$$a_{\text{H}} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

$$a_{\text{H}_2} = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ cm nach Debye}$$

und also

$$a_{\text{He}} = 0,63 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Dadurch wird

$$\frac{A_{\text{He}}}{A_{\text{H}_2}} = \frac{0,63^2}{\frac{5}{8} \cdot 1,00^2} = 0,238.$$

Das Quadrupolmoment des Heliumatoms ist also ungefähr der vierte Teil von dem Quadrupolmoment des Wasserstoffmoleküls. Demnach müßte Wasserstoff ungefähr viermal so stark verbreiternd wirken, wie Helium. Das stimmt auch recht gut mit den Angaben von Dempster, daß die  $H_\alpha$ -Linie bei 6 cm Wasserstoffdruck noch etwas breiter war wie dieselbe Linie bei 21,4 cm Heliumdruck. Einen Beweis darf man aber, wie oben schon hervorgehoben, nicht in diesen Angaben erblicken, da der Spannungsabfall in der Entladung in beiden Fällen ein verschiedener war.

Dempster hat auch Messungen von der Breite der Quecksilberlinie  $\lambda 5461$  bei 21 und bei 41 cm Druck von Helium gemacht. Er findet

bei 21 cm Druck 0,034 Å.-E.,

„ 42 „ „ 0,053 Å.-E.

Nach Wendt<sup>1)</sup> hat diese Linie einen Starkeffekt kleiner als

$$1 \text{ \AA.-E. bei } 200 \text{ ESE.}$$

Bei 42 cm Druck ist z. B.:

$$n = \frac{42}{76} \cdot \frac{273}{298} \cdot 27,7 \cdot 10^{18} = 14,2 \cdot 10^{18},$$

es wird

$$F_n = (11,49)^{1/2} \cdot (14,2)^{1/2} \cdot 10^{24} \cdot A \text{ ESE}$$

oder

$$F_n = 756 \cdot 10^{24} \cdot A \text{ ESE.}$$

Nach der angegebenen Breite muß

$$0,67 F_n = 200 \cdot 0,053,$$

d. h.

$$F_n = 15,8 \text{ ESE sein.}$$

Hieraus findet sich

$$A = 2,1 \cdot 10^{-26}.$$

Dies ist viel mehr, als wir aus dem Modell berechnet haben, demnach wäre

$$A_{\text{H. ber.}} = 0,48 \cdot 10^{-26},$$

also ungefähr viermal so klein. Ob diese Unübereinstimmung durch Überlagerung der Trabanten verursacht worden ist oder ob noch andere Ursachen dazu mitgewirkt haben können, läßt sich einstweilen nicht entscheiden. Etwas Bestimmtes hierüber läßt sich erst sagen, wenn Messungen der Breite im Helium vorliegen, die von den Nachteilen der interferometrischen Methode frei sind, und wo die wirkliche Intensitätsverteilung in der Linie gefunden werden kann.

§ 24. Über die Verbreiterung durch Dipole habe ich keine brauchbaren Angaben finden können. Sie müßte stärker sein als die Verbreiterung durch Quadrupole. Vereinzelt finden sich Angaben, daß die Linien im Lichtbogen in Kohlensäure breiter sind als in Luft, was gut damit übereinstimmen könnte. Es wäre in dieser Weise möglich, das Moment der Dipole zu bestimmen, weshalb derartige Versuche sehr interessant sein würden. Man müßte dann Momente finden, die mit den aus der Dielektrizitätskonstante berechneten übereinstimmen.

1) G. Wendt, Ann. d. Phys. 45. p. 1257. 1914.

§ 25. Man muß annehmen, daß Linien, die keinen Stark-effekt zeigen, auch keine Druckverbreiterung zeigen oder nur eine geringe. Das scheint auch der Fall zu sein, denn Füchtbauer und Hoffmann haben die Breiten von Jodabsorptionslinien im Stickstoffdruck gemessen und sie sehr viel kleiner gefunden wie die Cs-Linien beim selben Stickstoffdruck. Der Starkeffekt dieser Linien ist nicht bekannt, es ist wohl nach dem übrigen Verhalten der Jodabsorptionslinien mit Sicherheit anzunehmen, daß sie keinen Starkeffekt besitzen. Einen Zeemaneffekt konnte man nicht nachweisen.

Eine Untersuchung solcher Linien, die keinen Starkeffekt zeigen, wäre natürlich sehr erwünscht; falls sich dann auch wirklich bedeutende Verbreiterungen zeigen sollten, würde man noch auf andere Ursachen als den Starkeffekt schließen müssen. Möglich ist es vielleicht, daß ein schnell wechselndes Feld verbreiternd wirken kann, selbst wenn ein konstantes Feld keinen Starkeffekt hervorbringt. Wir haben in unserer Theorie darauf keine Rücksicht genommen, da es nur eine Möglichkeit ist, über die sonst nichts bekannt ist.

#### Zusammenfassung.

1. Die Lorentzsche Theorie der Verbreiterung durch Stoßdämpfung kann nach den Versuchen von Füchtbauer und Hoffmann und nach der neuesten Quantentheorie der Lichtemission nicht aufrecht erhalten werden. Dagegen wies Stark darauf hin, daß die Verbreiterung eine Folge der elektrischen Felder der umliegenden Atome sein könnte, die durch Starkeffekt verursacht wäre.

2. Es wird gezeigt, wie sich eine quantitative Theorie dieser „elektrischen“ Verbreiterung aufstellen läßt, und die Theorie wird für die drei Fälle durchgeführt; die umliegenden Atome oder Moleküle sind 1. Ionen, 2. Dipole, 3. Quadrupole. Diese drei Fälle kommen praktisch vor.

3. Die Halbwertsbreite der Linien wird bei Verbreiterung durch Ionen proportional zur  $2/3$ -Potenz der Ionendichte, bei der Verbreiterung durch Dipole oder Quadrupole proportional zur 1. bzw. zur  $4/3$ -Potenz ihrer Dichte.

4. Die Halbwertsbreite ist ebenfalls abhängig von den elektrischen Konstanten der verbreiternden Atome, es lassen

sich diese Konstanten aus den beobachteten Breiten erschließen, sobald man den Starkeffekt der betreffenden Linie kennt. Man erhält so eine Methode zur Bestimmung des Moments von Dipolen und eine Methode zur Bestimmung der Konstante eines Quadrupols, was bislang nicht möglich war.

5. Die Theorie wird auf eine Reihe von Versuchen angewendet, wobei sich gute Übereinstimmung zeigt. Die berechnete Konstante des Stickstoffmoleküls stimmt mit derselben Konstante des von Sommerfeld angegebenen Stickstoffmolekülmodells überein. Ebenfalls sind die berechneten Breiten der Wasserstofflinien etwa gleich den beobachteten.

6. Aus Messungen von Dempster über die Breite der Wasserstofflinien in Helium wird das Quadrupolmoment des Heliumatoms berechnet und in naher Übereinstimmung mit dem aus dem Heliummodell von Bohr berechneten Wert gefunden. Messungen der Breite von Quecksilberlinien in Helium ergeben einen viermal zu großen Wert des Quadrupolmoments, was vielleicht auf eine Störung durch Überlagerung der Trabanten zurückgeführt werden kann.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Göttingen.)

Christiania, Oktober 1918.

(Eingegangen 30. Oktober 1918.)

---