Über den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf das Rotationsspektrum. Ein Analogon zum Starkeffekt.

(1. Mitteilung.)

Von Gerhard Hettner.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Juli 1920.)

Wenn ein Gasmolekül ein elektrisches Moment besitzt, so muß seine Rotation durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden. Nun gibt die Rotation der Gasmoleküle Veranlassung zu dem im langwelligen Ultrarot gelegenen Rotationsspektrum und zu der Feinstruktur der im kurzwelligen Ultrarot vorhandenen Absorptionsbanden. Es ist daher möglich, daß ein elektrisches Feld auf die Linien dieser Spektralgebiete einen Einfluß ausübt.

Naturgemäß muß dieser Effekt bei denjenigen Molekülen am größten sein, die die kleinste Rotationsenergie besitzen, sich also am langwelligen Ende des Rotationsspektrums und an den der Mitte benachbarten Streifen der kurzwelligen Absorptionsbanden am ehesten bemerkbar machen. Das langwellige Ende des Rotationsspektrums kommt für die Beobachtung nicht in Frage, da es einer Untersuchung mit dem Spektrometer unzugänglich ist. Im kurzwelligen Ultrarot dagegen ist es gerade neuerdings¹⁾ gelungen, eine sehr bedeutende Dispersion zu erreichen. Die Berechnung der Art und Größe des Effektes zeigt nun, daß er sich bei Anwendung dieser Dispersion höchstwahrscheinlich wird beobachten lassen. Mit Sicherheit kann man dies deshalb nicht sagen, weil für die in Betracht kommenden Gase das elektrische Moment der Moleküle, sowie das Funkenpotential, das den anzuwendenden elektrischen Feldern eine obere Grenze setzt nicht genau bekannt sind.

Die Beobachtung des Effektes wäre deshalb von großer Bedeutung, weil er für die verschiedenen Fassungen der Quantentheorie verschieden ausfällt. Er kann daher zu einem Experimentum crucis für diese Theorien in ihrer Anwendung auf die Bewegung der Moleküle und auf den Vorgang der Absorption werden. Im folgenden wird die Berechnung zunächst unter Anwendung der Bohrschen Theorie durchgeführt. Die Berechnung auf Grund der zweiten Planckschen Quantentheorie werde ich später mitteilen.

¹⁾ W. W. Sleator, *Astrophys. Journ.* **48**, 125, 1918.

Da für die Beobachtung hauptsächlich zweiatomige Gase, wie die Halogenwasserstoffe, in Betracht kommen, nehmen wir die Moleküle als rotationssymmetrisch an mit dem konstanten elektrischen Moment M in der Richtung der Figurenachse und vernachlässigen das Hauptträgheitsmoment in bezug auf die Figurenachse. Für eine dazu senkrechte Achse sei das Trägheitsmoment gleich J . Wir nehmen ferner an, daß die Moleküle kein Impulsmoment in bezug auf die Figurenachse besitzen. Diese Annahme bedeutet wahrscheinlich keine Vernachlässigung, sondern entspricht der Wirklichkeit, wie die Deutung der Beobachtungen im feldlosen Falle auf Grund der Bohrschen Theorie vermuten läßt¹⁾.

Befindet sich nun ein Molekül in dem homogenen elektrischen Felde E , so ist, weil die Summe der elektrischen Ladungen verschwindet, auch die Summe aller Kräfte gleich 0, so daß wir den Schwerpunkt als ruhend betrachten können. Die Lage des Moleküls ist daher bestimmt durch den Winkel ϑ zwischen der Figurenachse des Moleküls und der Feldrichtung und durch das Azimut φ der durch die Feldrichtung und die Figurenachse gelegten Ebene gegen eine durch die Feldrichtung gehende feste Ebene. Statt ϑ führen wir als Koordinate

$$z = -\cos \vartheta, \quad -1 \leq z \leq +1$$

ein; dann wird die kinetische Energie des Moleküls

$$L = \frac{1}{2} J \left[(1 - z^2) \dot{\varphi}^2 + \frac{\dot{z}^2}{1 - z^2} \right] \quad (1)$$

und die potentielle Energie

$$U = M E z, \quad (2)$$

wenn man für $z = 0$, $U = 0$ setzt. Das Molekül bewegt sich demnach wie ein sphärisches Pendel von der Länge 1 und der Masse J , wenn man die Schwerebeschleunigung gleich $\frac{M E}{J}$ setzt. Es ist überflüssig, die Differentialgleichungen dieses oft behandelten Problems²⁾ hinzuschreiben. Ihre einmalige Integration ergibt

$$J \dot{\varphi} (1 - z^2) = C, \quad (3)$$

$$\frac{J}{2} \dot{z}^2 = (1 - z^2) (W - M E z) - \frac{C^2}{2 J}, \quad (4)$$

¹⁾ Vgl. F. Reiche, ZS. f. Phys. 1, 292, 1920. Hier bleibt noch die Möglichkeit eines einquantigen Impulsmomentes offen. Wenn man aber in der auf S. 358, Anmerkung 1 erwähnten Weise Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielen will, so fällt auch diese Möglichkeit fort.

²⁾ Vgl. z. B. R. Fricke, Kurzgef. Vorl. über versch. Gebiete der höh. Mathem., Anal.-funktionentheor. Teil, S. 315.

worin C die in die Feldrichtung fallende Komponente des Impulsmomentes und

$$W = L + U$$

die Gesamtenergie ist. Setzt man

$$\frac{ME}{W} = \alpha, \quad \frac{C^2}{2JW} = p^2, \quad 1 - p^2 = q^2, \quad (5)$$

so wird

$$z^2 = \frac{2W}{J} \{ (1 - z^2)(1 - \alpha z) - p^2 \} = \frac{2W}{J} R(z), \quad (6)$$

worin

$$R(z) = \alpha z^3 - z^2 - \alpha z + q^2 \quad (7)$$

gesetzt ist. Es seien nun

$$z_1 \geq z_2 \geq z_3$$

die (reellen) Wurzeln der Gleichung $R(z) = 0$. Damit z reell ist, muß $R(z) \geq 0$, also, wie man leicht sieht,

$$z_2 \geq z \geq z_3$$

sein. Da z nur an den Grenzen dieses Intervalls sein Vorzeichen wechseln kann, muß z ständig zwischen den z_2 und z_3 hin und her schwanken. Wir haben also

$$z_{\max.} = z_2, \quad z_{\min.} = z_3. \quad (8)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (6) ist nun

$$\frac{W}{2J} \left(\alpha z - \frac{1}{3} \right) = \wp(t + \omega_3), \quad (9)$$

wobei ein Periodenpaar $2\omega_1, 2\omega_3$ der $\wp$ -Funktion durch die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \wp(\omega_1) &= e_1 = \frac{W}{2J} \left(\alpha z_1 - \frac{1}{3} \right), \\ \wp(\omega_1 + \omega_3) &= e_2 = \frac{W}{2J} \left(\alpha z_2 - \frac{1}{3} \right), \\ \wp(\omega_3) &= e_3 = \frac{W}{2J} \left(\alpha z_3 - \frac{1}{3} \right) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

bestimmt ist. ω_1 ist reell, ω_3 rein imaginär. In (9) ist die Integrationskonstante so bestimmt, daß für $t = 0$ $z = z_3$ wird.

Wir werden später teilweise $\alpha \ll 1$ annehmen können. In diesem Falle findet man durch Entwicklung nach Potenzen von α und Vernachlässigung der Glieder von höherer als der ersten Ordnung in α

$$z_1 = \frac{1}{\alpha} + p^2 \alpha, \quad z_2 = q - \frac{p^2}{2} \alpha, \quad z_3 = -q - \frac{p^2}{2} \alpha, \quad (11)$$

und daraus ergibt sich mit Hilfe bekannter Reihenentwicklungen¹⁾ die reelle Periode von z

$$2\omega_1 = 2\pi \sqrt{\frac{J}{2W}} \left[1 + \frac{3}{16}(1-5p^2) \right]. \quad (12)$$

Quantelung nach der Schwarzschild-Epsteinschen Methode. Da z periodisch zwischen zwei Grenzen hin und her schwankt und φ eine zyklische Koordinate ist, ist die Bewegung bedingt periodisch. Wir können also, um nunmehr die quantentheoretisch ausgezeichneten Bewegungen zu bestimmen, die Schwarzschild-Epsteinsche Methode anwenden und stellen demgemäß die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung auf²⁾. Sie muß sich in den Variablen φ und z durch Separation lösen lassen. Die zu φ und z gehörenden Impulskoordinaten sind

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = J\dot{\varphi}(1-z^2), \quad p_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = \frac{J\dot{z}}{1-z^2},$$

folglich wird nach (1) und (2)

$$W = \frac{1}{2J} \left[\frac{p_\varphi^2}{1-z^2} + (1-z^2)p_z^2 \right] + MEz.$$

Führt man hierin durch die Beziehungen

$$p_\varphi = \frac{\partial S}{\partial \varphi}, \quad p_z = \frac{\partial S}{\partial z} \quad (13)$$

die Wirkungsfunction S ein, so erhält man die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 + (1-z^2)^2 \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 = 2J(1-z^2)(W - MEz). \quad (14)$$

Die Separation der Variablen ergibt

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{const} = C$$

und

$$(1-z^2)^2 \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 = 2J(1-z^2)(W - MEz) - C^2 = 2JWR(z),$$

unter Benutzung von (5) und (7). Es folgt nach (13)

$$p_\varphi = C, \quad p_z = \frac{\sqrt{2JWR(z)}}{1-z^2}.$$

¹⁾ Vgl. z. B. Weierstrass-Schwarz, Formeln und Lehrsätze zum Gebr. d. ellipt. Funktionen, Berlin 1893, Art. 45.

²⁾ Von F. Reiche (Ann. d. Phys. 54, 401, 1917) und von S. Rotszajn (ebenda 57, 81, 1918) sind die Quantenbedingungen für die Bewegung eines magnetischen Dipols im Magnetfelde aufgestellt worden, die natürlich dieselben sind, wie für einen elektrischen Dipol im elektrischen Feld. Die dort benutzte Näherung ist aber für den hier vorliegenden Fall nicht ausreichend.

Nun lauten die Quantenbedingungen

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n_1 h, \quad \oint p_z dz = n_2 h,$$

wobei das Zeichen $\oint$ bei dem Integral über z die Integration von $z_{\min.}$ bis $z_{\max.}$ und wieder zurück bis $z_{\min.}$ andeutet. Setzt man für p_φ und p_z die Werte ein, so wird die erste Quantenbedingung

$$2\pi C = n_1 h \quad (15)$$

und die zweite

$$\sqrt{2JW} \oint \frac{\sqrt{R(z)}}{1-z^2} dz = n_2 h. \quad (16)$$

Da einerseits $C \equiv 0$, andererseits aber $\sqrt{R(z)} dz \geq 0$ [vgl. (6)] ist, folgt

$$n_1 \equiv 0, \quad n_2 \geq 0. \quad (17)$$

Das Integral in (16) führen wir nach A. Sommerfeld¹⁾ in der komplexen z -Ebene aus, aber nur in den beiden folgenden Fällen:

I. Es sei $0 \leq \alpha \leq 1$. Die Werte z_2 und z_3 , die der Integrationsweg nach (8) umläuft, sind dann durch (11) gegeben. Wir erweitern ihn zunächst so, daß er die Punkte $z = +q$ und $z = -q$ mit umfaßt. Dann gilt für alle von z durchlaufenen Werte bis auf Größen von höherer als der zweiten Ordnung in α

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{R(z)}}{1-z^2} &= \frac{\sqrt{q^2-z^2}}{1-z^2} \sqrt{1 - \frac{z(1-z^2)}{q^2-z^2} \alpha} \\ &= -i \left(\frac{\sqrt{z^2-q^2}}{z^2-1} - \frac{1}{2} \frac{z}{\sqrt{z^2-q^2}} \alpha - \frac{1}{8} \frac{z^2(z^2-1)}{(z^2-q^2)^{3/2}} \alpha^2 \right). \end{aligned}$$

An den Gliedern dieser Reihe läßt sich die Integration leicht durch Residuenbildung ausführen, und es wird

$$\begin{aligned} \oint \frac{\sqrt{R(z)}}{1-z^2} dz &= 2\pi \left(1 - \sqrt{1-q^2} + \frac{2-3q^2}{16} \alpha^2 \right) \\ &= 2\pi \left[1 - |p| - \frac{\alpha^2}{16} (1-3p^2) \right], \end{aligned}$$

also nach (16)

$$2\pi \sqrt{2JW} \left[1 - \frac{\alpha^2}{16} (1-3p^2) \right] - 2\pi |C| = n_2 h. \quad (18)$$

Durch Addition der ersten Quantenbedingung (15) folgt

$$2\pi \sqrt{2JW} \left[1 - \frac{\alpha^2}{16} (1-3p^2) \right] = (|n_1| + n_2) h$$

oder

$$W = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J} \left[1 + \frac{\alpha^2}{8} (1-3p^2) \right], \quad (19)$$

¹⁾ A. Sommerfeld, Phys. ZS. 17, 491, 1916.

worin nach (17)

$$|n_1| + n_2 = n \geq 0$$

ist.

II. Wir setzen $1 + 1/\alpha = \beta$ und nehmen an: $0 \leq \beta \leq 1$ und $p = 0$, also $q = 1$. Dies ist der Fall eines „ebenen Pendels“, welches Schwingungen ausführt. Es wird

$$R(z) = (1 - z^2)(1 - \alpha z),$$

also

$$z_1 = 1, \quad z_2 = 1/\alpha = \beta - 1, \quad z_3 = -1.$$

Daher ist für alle von z durchlaufenen Werte, bis auf Größen von höherer als der ersten Ordnung in β

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{R(z)}}{1 - z^2} &= i \sqrt{\frac{\alpha z - 1}{1 - z^2}} = \frac{i \sqrt{\alpha}}{\sqrt{1 - z^2}} \sqrt{1 - \frac{\beta}{1 + z}} \\ &= i \sqrt{\alpha} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - z^2}} - \frac{1}{2} \frac{\beta}{(1 + z)\sqrt{1 - z^2}} \right). \end{aligned}$$

Man wird hier über eine volle Schwingung integrieren müssen, d. h. z muß den Weg von $z_{\min.}$ bis $z_{\max.}$ und zurück zweimal durchlaufen. Dann wird

$$\oint \frac{\sqrt{R(z)}}{1 - z^2} dz = 2\pi\beta \sqrt{\frac{\alpha}{2}}.$$

Setzt man

$$W + ME = W',$$

so wird $\beta = \frac{W'}{ME}$, folglich nach (16)

$$2\pi \sqrt{\frac{J}{ME}} W' = n_2 h. \quad (20)$$

Diese Gleichung besagt nichts anderes, als daß die Energie ein Vielfaches von $h\nu$ ist; denn für kleine Schwingungen ist die Schwingungszahl des „Pendels“ $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{ME}{J}}$.

Wenn das elektrische Feld verschwindet ($\alpha = 0$), so ergibt sich nach (19) für die Energie

$$W_0 = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J}, \quad (21)$$

der bekannte Ausdruck für die ausgezeichneten Energiewerte eines Rotators. Da wir nun im Falle I die höheren Potenzen von $\alpha = \frac{MF}{W}$ fortgelassen haben, können wir auf der rechten Seite von (19) ohne weitere Vernachlässigung W durch W_0 ersetzen; dann wird

$$W = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J} \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{ME}{W_0} \right)^2 \left(1 - \frac{3C^2}{2JW_0} \right) \right].$$

Setzt man noch

$$\frac{h}{4\pi^2 J} = a, \quad \frac{2\pi^2 J M E}{h^2} = b,$$

und führt für C seinen Wert aus (15) ein, so wird, wenn wir die Quantenzahlen bei W als Indices anfügen,

$$W^{(n_1 n_2)} = h a \left[\frac{n^2}{2} + \frac{b^2}{n^2} \left(1 - \frac{3n_1^2}{n^2} \right) \right]. \quad (22)$$

Wir werden nun weiter unten durch Einsetzen der Zahlenwerte erkennen, daß für $n \geq 1$ $\frac{M E}{W_0}$, also auch $\frac{M E}{W} = \alpha$ eine kleine Zahl ist. Für $n \geq 1$ ist also die Voraussetzung von Fall I erfüllt und die Energie durch (19) oder (22) gegeben.

In dem noch übrig bleibenden Falle $n = 0$, also $n_1 = n_2 = 0$, ist, wie man leicht sieht, Fall II erfüllt, und es folgt aus (20) $W' = 0$, also

$$W^{(00)} = -M E = -2 h a b, \quad (23)$$

d. h. das Molekül ruht in der stabilen Gleichgewichtslage $\vartheta = 0$ oder $z = -1$.

Quantelung mittels der Ehrenfestschen Adiabatenhypothese. Ehe wir aus der Quantelung unseres Problems die optischen Folgerungen ziehen, wollen wir die Quantelung noch auf einem anderen Wege bestätigen, auf den man leicht folgendermaßen geführt wird.

Denkt man sich das Feld seiner Größe nach „adiabatisch“ veränderlich, während seine Richtung konstant ist, so bleibt, wie aus unserer ersten Quantenbedingung (15) hervorgeht, für die quantenmäßig ausgezeichneten Bewegungen die Komponente C des Impulsmomentes in bezug auf die Feldrichtung unverändert. Dagegen verändert sich die Energie W , die wir demgemäß als Funktion von E betrachten können. Die Beziehung zwischen E und W erhalten wir aus unserer zweiten Quantenbedingung (16). Schreibt man diese in der Form

$$\oint \frac{\sqrt{2J(1-z^2)(W-MEz)-C^2}}{1-z^2} dz = n_2 h$$

und differentiiert, so folgt

$$\oint \frac{dW - Mz dE}{\sqrt{R(z)}} dz = 0$$

oder nach (6), wenn man t statt z als Integrationsvariable einführt,

$$\int (dW - Mz dE) dt = 0, \quad \frac{1}{M} \frac{dW}{dE} = \frac{\int z dt}{\int dt}. \quad (24)$$

Da die Integration nach z vom größten bis zum kleinsten Wert und wieder zurück zu erstrecken war, ist die Integration nach t über eine volle Periode $2\omega_1$ auszuführen. Die rechte Seite von (24) stellt demnach den zeitlichen Mittelwert $\bar{z}$ von z dar, und wir haben

$$dW = \bar{z} M dE. \quad (25)$$

Diese einfache Gleichung läßt sich leicht deuten. Sie ist nämlich nichts weiter als die Gleichung des Energieprinzips für den Fall eines langsam veränderlichen Feldes. Denn $\bar{z}$ ist die mittlere „Höhe“ unseres „sphärischen Pendels“. Erfährt das Feld E einen langsamen und gleichmäßigen Zuwachs dE , so wird die Energie unverändert bleiben, wenn man die potentielle Energie von der Höhe $\bar{z} = z$ aus rechnet. Bezieht man sie, wie wir es getan haben, auf die Höhe $z = 0$, so wächst die Energie demnach um $\bar{z} M dE$, übereinstimmend mit (25).

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die quantenmäßig ausgezeichneten Bewegungen bei einer langsamen Veränderung des Feldes auf Grund der Gesetze der klassischen Mechanik wieder in quantenmäßig ausgezeichnete Bewegungen übergehen. Das ist aber die Aussage der Ehrenfest'schen Adiabatenhypothese. Unsere Quantelung ist also, wie es sein muß, im Einklang mit der Adiabatenhypothese und läßt sich aus dieser allein herleiten, wenn die Quantelung für den feldfreien Fall vollzogen ist. „Feldfrei“ bedeutet hierbei aber nur, daß die Größe des Feldes keine Rolle mehr spielt; seine Richtung muß als Vorzugsrichtung bestehen bleiben. Die beiden Freiheitsgrade der Rotation müssen also als inkohärent angesehen werden.

Setzen wir demnach in unseren Quantenbedingungen $E = 0$, so bleibt die erste Bedingung (15) unverändert; außerdem gilt, wie wir schon sahen, die Bedingung (21). Aus ihnen erlaubt die Adiabatenhypothese die Bedingungen für den allgemeinen Fall eines endlichen elektrischen Feldes abzuleiten, indem man unsere obigen Schlüsse rückwärts verfolgt. Da das Impulsmoment in bezug auf die Feldrichtung erhalten bleibt, muß die erste Quantenbedingung auch im allgemeinen Falle gelten. Die zweite ergibt sich aus der Gleichung (25). Da der Weg, der in der Umkehrung unserer obigen Schlüsse besteht, etwas künstlich erscheint, schlagen wir folgenden natürlichen Weg ein: Aus (9) folgt durch Integration nach t über die reelle Periode $2\omega_1$ ¹⁾

$$\begin{aligned} 2\omega_1 \frac{W}{2J} \left(\alpha \bar{z} - \frac{1}{3} \right) &= \int_t^{t+2\omega_1} \wp(t + \omega_3) dt \\ &= -\frac{\sigma'}{\sigma} (t + 2\omega_1 + \omega_3) + \frac{\sigma'}{\sigma} (t + \omega_3) = -2\eta_1. \end{aligned}$$

¹⁾ Wegen der Bezeichnungen und Reihenentwicklungen vgl. Weierstrass-Schwarz, I. c.

Macht man, wie schon oben, davon Gebrauch, daß für $n \geq 1$ $\alpha \ll 1$ ist, so kann man nach Potenzen von α entwickeln und findet mit Hilfe der Werte von e_1, e_2, e_3 aus (10) und (11) bis auf Größen von höherer als der zweiten Ordnung

$$2\omega_1 \eta_1 = \frac{\pi^2}{6} \left[1 - \frac{3}{8} (1 - p^2) \alpha^2 \right],$$

und daraus ergibt sich mit Benutzung des Wertes von $2\omega_1$ aus (12)

$$z = \frac{1 - 3p^2}{4} \alpha.$$

Setzt man nun diesen Wert in die Differentialgleichung (25) ein, so wird

$$dW = \bar{z} M dE = \frac{1 - 3p^2}{4} \frac{M^2}{W} E dE,$$

$$W^2 - W_0^2 = \frac{1 - 3p^2}{4} M^2 E^2 = \frac{1 - 3p^2}{4} W_0^2 \alpha^2,$$

denn da $W - W_0 \ll W_0$ ist, kann man bei der Integration p als konstant betrachten und rechts W durch W_0 ersetzen. Es folgt

$$W = W_0 \left[1 + \frac{\alpha^2}{8} (1 - 3p^2) \right]$$

oder nach (21)

$$W = \frac{n^2 \hbar^2}{8\pi^2 J} \left[1 + \frac{\alpha^2}{8} (1 - 3p^2) \right] \text{ für } n \geq 1,$$

in Übereinstimmung mit (19).

Ist schließlich $n = 0$, also $n_1 = n_2 = 0$, so ruht das Molekül bei unendlich schwachem Feld, muß also die Lage kleinster potentieller Energie $\vartheta = 0$ oder $z = -1$ haben; daran ändert sich nichts, wenn das Feld endliche Werte annimmt, also ist

$$W^{(00)} = -ME,$$

übereinstimmend mit (23).

Optische Folgerungen. Zu der Energie $W^{(n_1 n_2)}$ des starr gedachten Moleküls kommt die Energie

$$W^{(n_3)} = n_3 \hbar \nu_0$$

der Kernschwingung ν_0 . Daher wird die gesamte Energie nach (22)

$$\left. \begin{aligned} W^{(n_1 n_2 n_3)} &= n_3 \hbar \nu_0 + \hbar a \left[\frac{n^2}{2} + \frac{b^2}{n^2} \left(1 - \frac{3n_1^2}{n^2} \right) \right] \text{ für } n \geq 1 \\ \text{und nach (23)} \\ W^{(00 n_3)} &= n_3 \hbar \nu_0 - 2\hbar a b \text{ für } n = 0. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Das Molekül gehe nun aus dem durch die Quantenzahlen $n_1 n_2 n_3$ bestimmten Zustand in den durch $m_1 m_2 m_3$ bestimmten Zustand größerer Energie über. Für die bei diesem Übergang absorbierte

oder beim umgekehrten Übergang emittierte Schwingungszahl ergibt die Bohrsche Frequenzbedingung, wenn man $|m_1| + m_2 = m$ setzt,

$$\nu = \frac{W(m_1 m_2 m_3) - W(n_1 n_2 n_3)}{h} = (m_3 - n_3) \nu_0 + a \left[\frac{m^2 - n^2}{2} + b^2 \left\{ \frac{1}{m^2} \left(1 - \frac{3m_1^2}{m^2} \right) - \frac{1}{n^2} \left(1 - \frac{3n_1^2}{n^2} \right) \right\} \right] \quad \left. \begin{array}{l} \text{für } m \geq 1, \quad n \geq 1 \end{array} \right\} \quad (27)$$

und

$$\nu = (m_3 - n_3) \nu_0 - a \left[\frac{n^2}{2} + 2b + \frac{b^2}{n^2} \left(1 - \frac{3n_1^2}{n^2} \right) \right] \quad \text{für } m = 0.$$

Den Fall $n = 0$ brauchen wir nicht zu berücksichtigen, da der rotationslose Zustand als Anfangszustand nicht vorkommt¹⁾.

Wir müssen nun untersuchen, welche Quantensprünge möglich sind. Zunächst läßt sich auf die äquatoriale Quantenzahl n_1 das Auswahlprinzip von Rubinowicz anwenden. Nach ihm ist

$$m_1 = n_1 + 1, \quad m_1 = n_1 \quad \text{oder} \quad m_1 = n_1 - 1. \quad (28)$$

Außerdem gilt selbstverständlich $n_1 \leq n$; $m_1 \leq m$.

Auf die azimutale Quantenzahl n , die Summe aus dem Absolutwert $|n_1|$ der äquatorialen Quantenzahl n_1 und der Breitenquantenzahl n_2 , kann man folgende Schlußweise anwenden. Für große Werte von n verschwindet, wie (26) zeigt, der Einfluß des elektrischen Feldes. Das Bohrsche Analogieprinzip verlangt nun diejenigen Beschränkungen der Quantensprünge, die für große Quantenzahlen Übereinstimmung mit der klassischen Theorie ergeben. Daraus folgt im feldlosen Falle²⁾

$$m = n \pm 1. \quad (29)$$

Diese Bedingung wird man also auch auf den Fall eines elektrischen Feldes übertragen dürfen. Sollte diese Extrapolation zu weitgehend sein, so wird man wenigstens den der Bedingung (29) nicht genügenden Spektrallinien eine geringere Intensität zuschreiben müssen, so daß wir von ihnen absehen können.

Für die Quantenzahl der Schwingung schließlich gilt $m_3 - n_3 = 0$ im Rotationsspektrum selbst, $m_3 - n_3 = 1$ für die Grundschiwingung, $m_3 - n_3 = 2, 3, \dots$ für die Oberschwingungen. Betrachten wir nur die Grundschiwingung, so ist also

$$m_3 = n_3 + 1. \quad (30)$$

¹⁾ A. Kratzer zeigt in einer Arbeit über die Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe für den feldlosen Fall, daß infolge des Fehlens des rotationslosen Zustandes eine der beiden der Mitte benachbarten Linien einer Doppelbande ausfallen muß, wodurch der bisher vorhandene Widerspruch mit der Erfahrung beseitigt wird. Die Arbeit, von der mir Herr Kratzer freundlichst vor der Veröffentlichung Kenntnis gab, erscheint etwa gleichzeitig in dieser Zeitschrift.

²⁾ Vgl. F. Reiche, ZS. f. Phys. 1, 288, 1920.

Unter Berücksichtigung der Bedingungen (28) bis (30) ergibt sich nun aus der ersten Gleichung (27) für das obere Zeichen in (29)

$$\left. \begin{aligned} \nu &= \nu_0 + a \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \left\{ \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) - 3 \left(\frac{n_1^2}{n^4} - \frac{m_1^2}{(n+1)^4} \right) \right\} b^2 \right] \\ &\quad (n \geq 1; \quad m_1 = n_1 + 1, \quad n_1, \quad n_1 - 1) \\ \text{und für das untere Zeichen in (29)} \\ \nu &= \nu_0 - a \left[\left(m + \frac{1}{2} \right) - \left\{ \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{(m+1)^2} \right) - 3 \left(\frac{m_1^2}{m^4} - \frac{n_1^2}{(m+1)^4} \right) \right\} b^2 \right] \\ &\quad (m \geq 1; \quad n_1 = m_1 + 1, \quad m_1, \quad m_1 - 1). \end{aligned} \right\} (31)$$

Ebenso folgt aus der zweiten Gleichung (27)

$$\nu = \nu_0 - a \left[\frac{1}{2} + 2b + (1 - 3n_1^2)b^2 \right] \quad (n_1 = +1, \quad 0, \quad -1).$$

Ist $E = 0$, also $b = 0$, so kommt man auf das theoretisch und experimentell bekannte Liniensystem des feldfreien Falles zurück (äquidistante Streifen vom Abstand a , in der Mitte $2a$). Der Einfluß des Feldes besteht in einer Verschiebung und Aufspaltung der Linien. Benutzt man den Streifenabstand a als Einheit, so hängen Verschiebung und Aufspaltung allein von der dimensionslosen Konstanten b ab; diese enthält außer absoluten Konstanten das Trägheitsmoment und das elektrische Moment des Moleküls, sowie das elektrische Feld, alle drei Größen im Zähler. Hiernach dürften HCl, HBr und HJ für die Beobachtungen des Effektes am günstigsten sein, da sie große elektrische Momente und hohe Funkenpotentiale besitzen. Bei HCl und HBr sind die Trägheitsmomente aus den Messungen von E. S. Imes¹⁾ bekannt. Für die elektrischen Momente ist das Produkt aus dem elektrischen Elementarquantum und dem aus dem Trägheitsmoment berechneten Abstand der Kerne ein Näherungswert, der allerdings zu groß sein kann. Von den Funkenpotentialen ist nur bekannt, daß sie bedeutend höher sind als für Luft²⁾. Setzt man nur das $1\frac{1}{2}$ fache desjenigen Wertes ein, der für Luft zwischen Platten von 1 cm Abstand gilt, so erhält man für HCl $b = 0,12$.

Die folgende Figur³⁾ zeigt nun die Lage der in der Nähe der Mitte gelegenen Linien nach (31).

Die Linie $1 \rightarrow 0$ verschiebt sich für $b = 0,12$ um $\frac{1}{4}$ des Streifenabstandes a und spaltet sich in zwei Komponenten vom Abstand $\frac{1}{20}a$.

¹⁾ E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.

²⁾ Vgl. K. Natterer, Wied. Ann. **38**, 663, 1889.

³⁾ In der Figur ist der Deutlichkeit wegen für b ein größerer Wert (0,25) angenommen.

Namentlich die Verschiebung müßte bei Anwendung der von Imes erreichten Dispersion leicht nachzuweisen sein; denn Imes schätzt den größten Fehler seiner Wellenlängenbestimmungen auf $5\text{ÅE} = \frac{1}{40}a$. Außerdem wird es, namentlich bei HBr und HJ, möglich sein, noch größere Werte von b zu erreichen.

Obgleich die Anwendung polarisierten Lichtes bei den Messungen kaum möglich sein dürfte, werde noch der Polarisationszustand der

einzelnen Linien untersucht. Nach der Polarisationsregel von Rubinowicz ist für $m_1 = n_1 \pm 1$ der Polarisationszustand der Strahlung so, als ob sie von einem um die Feldrichtung kreisenden Elektron hervorgerufen würde, für $m_1 = n_1$ so, als ob sie von einem in der Feldrichtung schwingenden Elektron verursacht würde. Bei Beobachtung senkrecht zur Feldrichtung ist demnach die emittierte oder absorbierte Strahlung linear polarisiert, und zwar schwingt im ersten Falle der elektrische Vektor senkrecht zum Feld, im zweiten Falle parallel zum Feld. In der Figur ist dies durch die Buchstaben s und p für jede Linie angedeutet. Im Längseffekt, der aber experimentelle Schwierigkeiten bereiten dürfte, würden die s -Komponenten aus natürlicher Strahlung bestehen, die p -Komponenten ganz ausfallen.