2. Über die Zeemaneffekte bei mehrfachen Serienlinien, besonders auch bei dem O-Triplet $\lambda = 3947$; von W. Voigt.

1. Seit ich das letzte Mal über die Theorie des Zeemaneffektes bei Linien vom *D*-Typus und über ihre Vergleichung mit der Erfahrung berichtet habe¹⁾, ist eine Beobachtung veröffentlicht worden, welche die bisherigen Wahrnehmungen über diesen Gegenstand in erwünschter Weise ergänzt. Bezogen sich die früheren Untersuchungen nur auf die extremen Fälle, daß die Aufspaltungen klein oder groß gegen den Abstand der Konstituenten sind, so hat Hr. Fortrat²⁾ bei dem Na-Duplet $\lambda = 2853$ Feldstärken zur Anwendung zu bringen vermocht, bei denen die normale Aufspaltung eben die Größenordnung des ursprünglichen Abstandes erreicht. Damit wird eine Vergleichung von Theorie und Erfahrung unter bisher nicht zugänglichen Umständen ermöglicht. Hr. Fortrat hatte dasselbe Linienpaar schon vor meiner letzten Publikation behandelt und beschrieben,³⁾ aber ich konnte seine damaligen Resultate nicht durchaus mit der Theorie in Beziehung setzen. Die neuen Beobachtungen sind mit vollkommeneren Hilfsmitteln angestellt, und die von der früheren Beschreibung wesentlich abweichenden Resultate sind soweit klar, daß Hr. Fortrat selbst sie als eine Bestätigung meiner Formeln bezeichnet, welche letztere er erst *nach* den bezüglichen Aufnahmen kennen gelernt hat.

Allerdings handelt es sich bei dieser Vergleichung immer nur um das Qualitative. Zu den Schwierigkeiten, auf die ich bezüglich quantitativer Prüfung der Theorie kürzlich selbst hingewiesen habe,⁴⁾ kommen im vorliegenden Falle noch weitere,

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 42. p. 210. 1913.

2) R. Fortrat, Compt. rend. 157. p. 636. 1913.

3) R. Fortrat, Compt. rend. 156. p. 1607. 1913.

4) W. Voigt, l. c.

die entstehen aus der unvollkommenen Trennung mehrerer benachbarter Komponenten, ja vielleicht sogar der feldlosen Konstituenten selbst, deren Abstand zu 0,2 Å.-E. wohl mehr angenommen, als exakt bestimmt ist. Eine photometrische Ausmessung übergreifender Komponentenpaare ist eben für eine quantitative Prüfung der Formeln auf die Dauer unentbehrlich. In Erkenntnis der Unsicherheiten in der quantitativen Verwertung seiner Beobachtungen hat Hr. Fortrat auch darauf verzichtet, meine Formeln systematisch auszunutzen, und hat sich darauf beschränkt, direkt eine der von mir für in sehr großen Schritten (Verhältnis 1:2:3:4) fortschreitenden Feldstärken konstruierten Figuren, nämlich die für den Fall gleicher Größe von ursprünglichem Abstand und normaler Aufspaltung, seinen Beobachtungen gegenüberzustellen. Es scheint mir, daß die von ihm benutzte Feldstärke ein wenig kleiner gewesen ist, als in meiner Figur vorausgesetzt.

Mit der hierdurch gegebenen Einschränkung wird man aber wohl die wichtigen Beobachtungen des Hrn. Fortrat als eine ziemlich schwerwiegende Bestätigung der Koppelungstheorie gelten lassen dürfen. In der Tat entsprechen sowohl die Lagen als die Intensitätsverhältnisse der beobachteten Komponenten recht nahe den Formeln, und die von Hrn. Fortrat gegebene Gegenüberstellung der Verhältnisse bei *fehlender* und bei *wirksamer* Koppelung ist sehr eindrucksvoll. Bei Vernachlässigung der Koppelung ist Beobachtung und Theorie in allseitigem Widerspruch.

Angesichts der bei Na 2853 so ungemein starken Koppelungswirkung erscheint es nun vielleicht überraschend, daß das Paar Na 5896/0 die Koppelung nicht merklich zur Geltung kommen läßt, und daß die bezügliche Wirkung auch bei dem Paar Na 3303/2 relativ gering ist.¹⁾ Ich werde jetzt zeigen, daß dies durchaus meinen Formeln entspricht.

Man kann hierbei die angenäherten Formeln meiner letzten Arbeit heranziehen, die sich auf theoretisch schwache²⁾ Felder beziehen. Dieselben stellen die Abweichungen der Lagen und

1) F. Paschen und E. Back, Ann. d. Phys. 39. p. 897. 1912.

2) W. Voigt, l. c. p. 212.

Stärken von den koppelungsfreien dar durch abgekürzte Reihen, die nach Potenzen einer Größe

$$\beta = \frac{\nu r}{\pi_2} = \frac{\mu_n}{3\mu_2}$$

fortschreiten. Dabei ist μ_n die normale Aufspaltung gegen die feldlose Linie, die der benutzten Feldstärke entspricht, μ_2 ist der Abstand der Linie D_2 vom Schwerpunkt von D_1 und D_2 , somit $3\mu_2$ der Abstand $\overline{D_1 D_2}$, alles in Frequenzen gemessen. Die Abweichungen der wirklichen Lagen von den koppelungsfreien ist dann von der Ordnung von $\frac{2}{3}\mu_2\beta^2$, die der Stärken von der Ordnung $\frac{2}{3}\beta$ und $\frac{4}{3}\beta$.

Setzt man die Feldstärke $H_0 = 40\,000$ voraus, so wird für Na 5896/0 rund $\beta = 0,17$, $\beta^2 = 0,029$. Dies ergibt Abweichungen von der koppelungsfreien Lage in der Größenordnung von 0,0064 des ursprünglichen Abstandes, Abweichungen der Intensitäten von den koppelungsfreien von der Größenordnung von 0,114 und 0,224. Bei den größten Feldstärken, die Hr. Back bei seinen l. c. veröffentlichten Beobachtungen angewendet hat (32 900 Gauss), reduzieren sich diese Zahlen auf 0,0043 resp. auf 0,094 und 0,184. Es ist vollkommen einleuchtend, daß derartige Beträge einem unvorbereiteten Beobachter entgehen konnten. Übrigens hat mir Hr. Paschen brieflich mitgeteilt, daß er nach Entdeckung der Koppelungswirkungen in Fällen, wo β größer ist, auch an dem Duplet Na 5896/0 *Andeutungen* von Veränderungen gleicher Art gefunden hat.

Bei dem Duplet Na 3303/2 und $H_0 = 40\,000$ ist rund $\beta = 0,53$, $\beta^2 = 0,28$. Hier erreicht die Lagenänderung den Betrag von 0,062 des ursprünglichen Abstandes, die Intensitätsänderung die Beträge von der Ordnung 0,7 und 0,36, die natürlich in der angegebenen Annäherung nur ungenau ausgedrückt sind. Für die von Hrn. Back benutzte Feldstärke werden diese Zahlen zu 0,042 resp. 0,58 und 0,30. Mir scheint das mit den von Hrn. Back gemachten Mitteilungen durchaus vereinbar.

Ich schließe hieraus, daß das von mir an Stelle der Prestonschen Regel vorgeschlagene Gesetz¹⁾ bei den Serien

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 40. p. 368 (bez. 880). 1913.

vom *D*-Typus merklich erfüllt und nach seinem Inhalt wahrscheinlich allgemeiner gültig ist. Dies Gesetz behauptet, daß *die Elektronensysteme, die an den Liniengruppen (Triplets, Duplets, Einzellinien) der einzelnen Glieder derselben Spektralserie wie auch denjenigen gleichartiger Serien beteiligt sind, im Magnetfelde qualitativ und quantitativ gleiche Einwirkungen erfahren.* Die Bewegungsgleichungen für diese Elektronensysteme unterscheiden sich hiernach bei den verschiedenen Gliedern nur durch die Parameter der quasielastischen Kraft, welche die Eigenfrequenzen bestimmen, und eventuell diejenigen der Dämpfungskraft. Das Gesetz *umfaßt* das Prestonsche, insofern es bei Serien aus Einzellinien zu Zerlegungen führt, die in der Skala der Frequenzen einander gleich sind; bei Duplet- und Tripletserien liefert es beim Fortschreiten zu höheren Seriengliedern Umgestaltungen der Zerlegungen, und jedenfalls bei den *D*-Serien eben diejenigen, welche die Herren Paschen und Back entdeckt haben, und welche der Prestonschen Regel völlig widersprechen.

Vielleicht ist es nützlich, darauf hinzuweisen, daß nach den Beobachtungen von Zeeman¹⁾ bei sehr engen Serienduplets und -triplets die Abstände der *feldlosen* Linien möglicherweise nicht denjenigen Gesetzen folgen, welche man aus Beobachtungen an Systemen mit größeren Abständen geschlossen hat. Es wird also für die Anwendung der Theorie nötig sein, die bezüglichen Abstände innerhalb jener sehr engen Systeme stets *direkt zu bestimmen.*

2. Ehe ich zu einer Behandlung eines neuen speziellen Problems übergehe, möchte ich einige allgemeine Bemerkungen zur Koppelungstheorie nachholen, zu denen bei den früheren Problemen keine Veranlassung war.

Das allgemeine Resultat der Koppelungshypothese war das nachstehende.²⁾ Es sei wieder

$$(1) \quad p_j = k_j - m v^2 + i v h_j,$$

1) P. Zeeman, Phys. Zeitschr. 14. p. 913. 1913.

2) Ich habe die Koppelungen rein phänomenologisch eingeführt (vgl. z. B. Ann. d. Phys. 36. p. 896. 1911), weil ich der Meinung bin, daß wir bezüglich der inneren Struktur der Atome noch viel aus der Beobachtung lernen müssen, ehe wir uns ein irgendwie wahrscheinliches

dabei k_j die Konstante der quasielastischen Kraft, ν die Schwingungsfrequenz, m die träge Masse, $h_j = f_j \mp i g_j$ eine komplexe Größe, die durch f_j die Dämpfung, durch g_j die direkte Wirkung des Magnetfeldes auf das Elektron j zum Ausdruck bringt; es seien ferner

$$(2) \quad h_{jk} = f_{jk} \mp i g_{jk}, \quad h_{kj} = -f_{jk} \mp i g_{jk}$$

dem äußeren Felde H_0 proportionale Koppelungsfunktionen, und es werde

$$i \nu h_{jk} = a_{jk}$$

gesetzt; dann ist bei einem System von α Elektronen die Feldwirkung auf die transversal zum Feld liegenden s -Schwingungen bestimmt durch das Parameterschema

$$(3) \quad \begin{cases} p_1 & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1\alpha}, \\ a_{21} & p_2 & a_{23} & \dots & a_{2\alpha}, \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{\alpha 1} & a_{\alpha 2} & a_{\alpha 3} & \dots & p_{\alpha}, \end{cases}$$

derart, daß für den komplexen Brechungsindex n_s gilt

$$(4) \quad n_s^2 - 1 = 2 \pi N e^2 \sum \frac{\Delta_{hk}}{\Delta}.$$

Bild darüber machen können. Gerade die Verfolgung und mathematische Fassung der Gesetze des Zeemaneffektes halte ich für ein Mittel, allmählich Fortschritte in der angegebenen Richtung zu erzielen.

Wenn man gegen die Koppelungsformeln den Einwand erhebt (vgl. z. B. K. Schwarzschild in seinem sympathischen Artikel Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 24. 1914), sie zeichnen die Richtung der magnetischen Kraftlinien aus, verlangten also eine *Einstellung* irgendeiner ausgezeichneten Richtung des Atoms in die Feldrichtung, eine solche Einstellung könne aber nicht momentan und nicht vollständig geschehen, sondern müsse den Gesetzen der statistischen Mechanik folgen, so spezialisiert man m. E. bereits unnötig die Vorstellung. Einstellungsvorgänge können sich z. B. innerhalb eines bloßen *Atombereiches* ganz außerhalb der Wirkungssphäre von Zusammenstößen abspielen.

M. E. kann man sich aber fürs erste mit der ganz allgemeinen Vorstellung zufrieden geben, daß innerhalb eines Atoms, vielleicht innerhalb einer räumlich ausgebreiteten positiven Ladung, ein Elektron von einem äußeren Magnetfeld nicht nur eine *direkte* (Lorentzsche) Wirkung infolge eigener Bewegung erfährt, sondern auch eine *indirekte* infolge der Bewegung eines benachbarten Elektrons. Das ist eine Annahme, die mir gegenüber Vielen, was zuzugestehen uns gegenwärtig von den verschiedensten Seiten zugemutet wird, überaus harmlos erscheint.

Dabei ist Δ die Gesamtdeterminante, $\sum \Delta_{hk}$ die Summe über alle Partialdeterminanten $(\alpha - 1)^{\text{ter}}$ Ordnung des Schemas (3), $\S$ bedeutet die Summe über die beiden Glieder mit den doppelten Vorzeichen in den h_j und h_{jk} . Die Elemente a_{jk} und a_{kj} sind dabei konjugiert komplex.

Für die (parallel zum Felde liegenden) p -Schwingungen gilt dasselbe Schema bei Beseitigung aller Parameter g ; hier ist dann $a_{jk} = -a_{kj}$. In besonderen Fällen (wie z. B. in denen der D -Duplets) kann man bei geradem α das System (3), auf eines von $(\frac{1}{2}\alpha)^2$ Elementen mit komplexen a_{jk} zusammengezogen, auch auf die p -Schwingungen anwenden.¹⁾ Wir betrachten solche Fälle hier als Ausnahmen.

Sind alle p_j voneinander verschieden, so stellt das Schema die Koppelung eines Systemes von α *einfachen* Spektrallinien dar, dessen Glieder für sich allein im Felde sämtlich Triplets liefern. Sind mehrere, z. B. β , p_j einander gleich, so bestimmen diese eine mehrfache Linie, die sich im Felde im allgemeinsten Falle in 3β Komponenten zerlegt. Von diesen Komponenten kann eine gewisse Zahl infolge der Zahlenwerte der in den a_{jk} enthaltenen Konstanten verschwinden.

Der Fall von Aufspaltungen, die klein sind gegen die Abstände der verschiedenen (event. mehrfachen) Spektrallinien, ist dadurch gegeben, daß in der Umgebung einer Eigenfrequenz ν_k neben p_k alle anderen p_j einen *großen* Absolutwert geben. In diesem Falle bleiben im Zähler und im Nenner merklich nur die Glieder mit der *größten* Zahl von Faktoren von der Art p_j wirksam. Diese Faktoren heben sich in Zähler und Nenner fort, und das Resultat ist derselbe Ausdruck für $\sum \Delta_{hk}/\Delta$, den man erhält, wenn man die Koppelungen zwischen den verschiedenen Spektrallinien ganz vernachlässigt.

Ist z. B. im obigen Schema (3)

$$p_1 = p_2 = p_3 (= p_k),$$

so wird das Resultat dasselbe, als wenn das Schema (3) die einfache Form

$$\begin{array}{ccc} p_1 & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & p_1 & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & p_1 \end{array}$$

besäße.

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 40. p. 376; 41. p. 408. 1913.

Eine Umwandlung des Liniensystems bei unendlich wachsender Feldstärke in ein Triplet von (event. mehrfachen) Linien erfordert jedenfalls, daß 1. für alle Elektronen die g_j , d. h. also die direkten Wirkungen des Feldes, einander gleich sind, und daß 2. für $p_1 = p_2 = \dots = p$ in (4) Δ die $\sum \Delta_{hk}$ als Faktor enthält.

Der einfachste Fall, in dem das letztere erfüllt ist, wird durch eine *einfache zyklische Koppelung* dargestellt, definiert durch die Gleichheit aller der a_{kj} , die durch zyklische Vertauschung der Indizes ineinander übergehen. Dieser Fall ist in meinen früheren Arbeiten über die *D*-Duplets allein verfolgt worden; es sind dort andere Fälle „komplizierterer Koppelungen“ aber bereits signalisiert.¹⁾ Da dieselben weiterhin vielleicht Bedeutung gewinnen, so will ich auf sie jetzt etwas näher eingehen.

Der allgemeine Satz, der auf die einfache zyklische Koppelung als speziellen Fall führt, ist der folgende: *Die Determinante $\Delta = (a_{11}, a_{22}, \dots, a_{\alpha\alpha})$ hat stets dann die Summe $\sum \Delta_{hk}$ der nächsten Unterdeterminanten als Faktor, wenn in ihr die Summen der Elemente aller Reihen oder aller Kolonnen untereinander gleich sind, d. h. also wenn*

$$\sum_j a_{jk} \text{ für } j = 1, 2, \dots, \alpha$$

von k , oder

$$\sum_k a_{jk} \text{ für } k = 1, 2, \dots, \alpha$$

von j unabhängig ist.

Zum Beweis beachte man, daß gilt

$$\begin{aligned} a_{11} \Delta_{11} + a_{12} \Delta_{12} + \dots + a_{1\alpha} \Delta_{1\alpha} &= \Delta, \\ a_{21} \Delta_{11} + a_{22} \Delta_{12} + \dots + a_{2\alpha} \Delta_{1\alpha} &= 0, \\ \dots &\dots \end{aligned}$$

also

$$\Delta_{11} \sum_j a_{j1} + \Delta_{12} \sum_j a_{j2} + \dots + \Delta_{1\alpha} \sum_j a_{j\alpha} = \Delta,$$

und ebenso auch

$$\Delta_{k1} \sum_j a_{j1} + \Delta_{k2} \sum_j a_{j2} + \dots + \Delta_{k\alpha} \sum_j a_{j\alpha} = \Delta.$$

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 41. p. 436. 1913.

Daraus folgt

$$\sum_k \Delta_{k1} \sum_j a_{j1} + \sum_k \Delta_{k2} \sum_j a_{j2} + \dots + \sum_k \Delta_{ka} \sum_j a_{ja} = \alpha \Delta;$$

ist also nach Voraussetzung

$$(5) \quad \sum_j a_{j1} = \sum_j a_{j2} = \dots = \sum_j a_{ja} = S,$$

wobei S eine neue Bezeichnung, so gilt

$$(6) \quad S \sum \Delta_{kh} = \alpha \Delta,$$

was bewiesen werden sollte.

Der Satz ergibt unendlich viele verschiedene Koppelungen, welche bei gesteigertem Felde schließlich zum Triplet führen, aber man wird es als *wahrscheinlich* bezeichnen dürfen, daß die Bedingung (5) in Wirklichkeit nicht durch spezielle Einzelwerte der Koppelungsparameter, sondern durch einen in großen Zügen gesetzmäßigen Aufbau des ganzen Systems von Koppelungen erfüllt wird. Der denkbar einfachste Fall ist nun eben der in den früheren Arbeiten verfolgte der einfachen zyklischen Koppelung aller zusammenwirkenden Elektronen. Hier sind sämtliche magnetische Einwirkungen für jedes der gekoppelten Elektronen genau dieselben, und nur die quasielastischen und Dämpfungskräfte wechseln von einem Elektron zum anderen, damit eben auch die p_j . Im Falle des D -Duplets blieb dabei nur eine einzige Koppelungsfunktion in den Formeln übrig, und diese ließ sich durch die Beobachtung über Linien mit unmerklicher Koppelung bestimmen. Ein solcher Fall stellt ein *Ideal von prinzipieller Einfachheit* dar.

Es mag daran erinnert werden, daß für *gerades* α , also für die Koppelung einer *geraden Zahl* von Elektronen, die Forderung einfach zyklischer Koppelung zusammen mit der allgemeinen Eigenschaft, daß a_{jk} und a_{kj} konjugiert komplex sind, dahin führt, daß in dem Schema (3) die von der mittleren gezählten $\pm \frac{1}{2} \alpha^{\text{ten}}$ Diagonalreihen *reelle* Koppelungsfunktionen enthalten müssen. Ist speziell (wie für die p -Schwingungen) $a_{jk} + a_{kj} = 0$, so steht in den bezüglichen Reihen Null.¹⁾

Fälle komplizierterer Koppelung ergeben sich als möglich, wenn die Anzahl der gekoppelten Elektronen keine Primzahl

1) Vgl. dazu W. Voigt, Ann. d. Phys. 41. p. 434 u. f. 1913.

ist. Ist $\alpha = \beta \cdot \gamma$, unter β und γ ganze Zahlen verstanden, so kann in den durch zyklische Vertauschung der Indizes zu bildenden Reihen der a_{jk} eine Periode von β - oder von γ -Gliedern angenommen werden, die doch zur Erfüllung der Bedingung (5) führt.

Um ein Beispiel zu geben schreibe ich das System (3) für 6×6 Elemente bei einer Periode von zwei Gliedern:

$$(7) \quad \begin{cases} p_1 & a_1' & b_1' & c_1 & b_1'' & a_2'', \\ a_1'' & p_2 & a_2' & b_2' & c_2 & b_2'', \\ b_1'' & a_2'' & p_3 & a_1' & b_1' & c_1, \\ c_2 & b_2'' & a_1'' & p_4 & a_2' & b_2', \\ b_1' & c_1 & b_1'' & a_2'' & p_5 & a_1', \\ a_2' & b_2' & c_2 & b_2'' & a_1'' & p_6. \end{cases}$$

Soll nun für $p_1 = p_2 = \dots = p$ die Summe jeder Vertikalreihe den gleichen Wert geben, so muß nur diese Bedingung für die beiden ersten Reihen erfüllt sein; dies hat dann die Gleichheit auch der übrigen zur Folge. So folgt

$$a_1'' + a_2' + b_1' + b_1'' + c_2 = a_1' + a_2'' + b_2' + b_2'' + c_1.$$

Sind (wie bei den Formeln für die s -Komponenten) a_1' und a_1'' usf. konjugiert komplex, so müssen (analog wie für einfache zyklische Koppelung oben in Erinnerung gebracht) die c_h reell sein. Die Beziehung reduziert sich hier auf

$$(8) \quad \begin{cases} b_1' + b_1'' + c_2 = b_2' + b_2'' + c_1, \\ a_1' - a_1'' = a_2' - a_2''. \end{cases}$$

Zwischen den zehn reellen Parametern des Schemas (7) finden hier also diese zwei Bedingungen statt.

Sind die reellen Teile in den a_h' , $a_h'' \dots$ sämtlich gleich Null (wie im Falle der p -Komponenten), so müssen mit den $(a_h' + a_h''), \dots$ auch die c_h verschwinden; die Bedingungen (8) reduzieren sich hier auf die einzige

$$a_1' = a_2'.$$

Derartige komplizierte Koppelungen stellen, wie man sieht, eine größere Zahl von Parametern zur Verfügung, als die oben charakterisierte einfache zyklische Koppelung; sie lassen sich also vermutlich auch komplizierteren Erscheinungen anpassen, als jene.

3. Wie ich in meiner zweiten Arbeit über die *D*-Duplets¹⁾ gezeigt habe, ergibt eine genaue Diskussion der bezüglichen Formeln, daß das bei jenen Linien in stärksten Feldern eintretende normale Triplet *doppelte* Außenkomponenten besitzt; Beobachtungen von Hrn. Zeeman²⁾ sind hiermit im Einklang. Ich möchte im folgenden hervortreten lassen, inwieweit es sich hierbei um einen Ausnahmefall der allgemeinen Theorie handelt.

Das Schema (3) erhält bei einfach-zyklischer Koppelung die Form

$$(9) \quad \begin{cases} p_1 & a' & b' & c' & \dots & c'' & b'' & a'', \\ a'' & p_2 & a' & b' & \dots & d'' & c'' & b'', \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a' & b' & c' & d' & \dots & b'' & a'' & p_a, \end{cases}$$

wobei die a' und a'' , ... je konjugiert, komplex sind.

Ich werde zunächst zeigen, daß für ein System von Elementen dieses Baues und bei

$$p_1 = p_2 = \dots = -(a' + b' + c' \dots + c'' + b'' + a'') = -\sigma,$$

d. h. bei vollständiger zyklischer Anordnung und bei diesem speziellen Wert der Diagonalglieder, alle Unterdeterminanten $(a-1)^{\text{ter}}$ Ordnung $\Delta_{hk}^{(a)}$ einander gleich sind. Für diejenigen Δ_{hk} , die durch zyklische Vertauschung der Indizes auseinander entstehen, versteht sich das genannte Verhalten von selbst. Es genügt also, dasselbe für irgend zwei Unterdeterminanten anderer Art zu beweisen.

Zu diesem Beweis gehe man aus von

$$\Delta_{11}^{(a)} = \begin{vmatrix} -\sigma & a' & b' & \dots & c'' & b'' \\ a'' & -\sigma & a' & \dots & d'' & c'' \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ b' & c' & d' & \dots & a'' & -\sigma \end{vmatrix}, \quad -\Delta_{21}^{(a)} = \begin{vmatrix} a' & b' & c' & \dots & b'' & a'' \\ a'' & -\sigma & a' & \dots & d'' & c'' \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ b' & c' & d' & \dots & a'' & -\sigma \end{vmatrix}$$

und addiere in der zweiten Determinante zu den Elementen der ersten Reihe alle diejenigen der darunter stehenden Reihen. Dann erhält man in der ersten Reihe

$$+\sigma \quad -a' \quad -b' \quad \dots \quad -c'' \quad -b'',$$

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 42. p. 225. 1913.

2) W. Voigt, l. c. p. 229.

d. h. bis auf das Vorzeichen eben dasjenige, was in $\Delta_{11}^{(s)}$ in der ersten Reihe steht. Damit ist bewiesen, daß

$$(10) \quad \Delta_{11}^{(s)} = \Delta_{21}^{(s)},$$

was nach dem Gesagten nun auch die allgemeine Behauptung beweist.

Gehen wir jetzt zu dem Schema (9) zurück und setzen darin, wie in den früheren Arbeiten,

$$(11) \quad p_j = p + \pi_j \text{ bei } p = \frac{1}{\alpha} \sum p_h.$$

Nach p. 1144 ist für unendlich große Felder

$$(12) \quad \frac{\sum \Delta_{hk}}{\Delta} = \frac{\alpha}{S} = \frac{\alpha}{p + \sigma},$$

d. h. also $p = -\sigma$ eine Wurzel von Δ . Für große, aber endliche Felder werden wir daher Wurzeln von der Form

$$p = -\sigma + \delta$$

erwarten müssen.

Führen wir demgemäß in die Gleichung $\Delta = 0$ ein

$$p_i = -\sigma + \pi_j + \delta,$$

so werden bei starken Feldern die $(\pi_j + \delta)$ klein neben $-\sigma$ sein, und wir können Δ nach Potenzen dieser Größen entwickeln. Dies liefert zunächst

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta = \Delta^{(s)} + \Delta_{11}^{(s)}(\pi_1 + \delta) + \Delta_{22}^{(s)}(\pi_2 + \delta) + \dots + \Delta_{\alpha\alpha}^{(s)}(\pi_\alpha + \delta) \\ + \Theta_{12}(\pi_1 + \delta)(\pi_2 + \delta) + \dots, \end{aligned} \right.$$

wobei die Werte der ersten Entwicklungsglieder sogleich nach den allgemeinen Sätzen über Determinanten eingesetzt sind.

Nun ist nach der Definition $\Delta^{(s)}$ (d. h. Δ für $p_1 = p_2 = \dots = -\sigma$) gleich Null, und es sind nach (10) alle $\Delta_{hk}^{(s)}$ einander gleich, zudem ist nach (11) $\sum \pi_h = 0$; es wird sonach

$$(14) \quad \Delta = \alpha \Delta_{11}^{(s)} \delta + \Theta_{12}(\pi_1 + \delta)(\pi_2 + \delta) + \dots$$

Weiter ist zu beachten, daß die Entwicklungsglieder 1., 2., ... Ordnung vom $(\alpha-1)$ ($\alpha-2$), ...^{ten} Grade in mit der Feldstärke proportionalen Faktoren a_{ik} sind. Beim Übergang zum Grenzfalle stärkster Felder sind daher je nur die Entwicklungsglieder niedrigster Ordnung beizubehalten.

Sind also die $\Delta_{hk}^{(s)}$ von Null verschieden, dann folgt aus $\Delta = 0$ auch $\delta = 0$, d. h., es wird bis auf 1. Ordnung inklusive für unendliche Felder $p = -\sigma$, wobei σ nach seiner Bedeutung der Feldstärke proportional ist.

Sind dagegen die $\Delta_{hk}^{(s)}$ gleich Null, dann werden die Entwicklungsglieder zweiter Ordnung maßgebend. Setzt man sie gleich Null, so entsteht eine in bezug auf δ quadratische Gleichung mit von dem Felde unabhängigen Koeffizienten; letzteres, weil alle Faktoren Θ_{hk} in bezug auf die Feldstärke homogen vom $(\alpha - 2)^{\text{ten}}$ Grade sind. Hier folgen deshalb für δ zwei Werte (δ_1 und δ_2), die sich nur durch die π_j und durch gewisse aus den Koppelungen folgende Zahlen ausdrücken. Hier liefert also die Gleichung $\Delta = 0$ für die äußersten Feldstärken zwei Wurzeln

$$p = -\sigma + \delta_1 \text{ und } = -\sigma + \delta_2,$$

deren Abstand konstant ist; statt einer Linie erscheint eine Doppellinie mit vom Feld unabhängigen Abstand in der Größenordnung der Abstände der feldlosen Linien des Systems.

Verschwinden auch die Entwicklungskoeffizienten zweiter Ordnung Θ_{hk} , dann entsteht für δ eine Gleichung dritten Grades: die Umgestaltung des Liniensystemes bei höchsten Feldstärken führt zu einer dreifachen Linie von denselben Eigenschaften, die eben für die Doppellinie erwiesen ist.

Man erkennt aus dem Vorstehenden, daß das Auftreten von mehrfachen Linien bei den stärksten Feldern als eine Art *Ausnahme* von der Regel erscheint und bei den s -Komponenten der D -Duplets einigermaßen überraschen konnte. In der Tat führt das dort gültige einfache Schema

$$(15) \quad \begin{cases} p_1 & a' & a'' \\ a'' & p_2 & a' \\ a' & a'' & p_2 \end{cases}$$

mit nichten allgemein zu Doppellinien. Die in Betracht kommende Determinante $\Delta^{(s)}$ lautet hier:

$$(16) \quad \Delta^{(s)} = \begin{vmatrix} -(a' + a'') & a' & a'' \\ a'' - (a' + a'') & a' & \\ a' & a'' - (a' + a'') & \end{vmatrix},$$

und die Determinanten $\Delta_{hh}^{(s)}$ werden zu:

$$(17) \quad \Delta_{hh}^{(s)} = \begin{vmatrix} -(a' + a'') & a' \\ a'' & -(a' + a'') \end{vmatrix} = (a' + a'')^2 - a' a'',$$

sind also keineswegs stets gleich Null. Für die p -Komponenten ist $a' + a'' = 0$ und $-a' a''$ ein positives Quadrat. Für die s -Komponenten ist $a' = i\nu(f' \mp ig')$, $a'' = i\nu(-f' \mp ig')$, somit

$$(18) \quad \Delta_{hh}^{(s)} = -4\nu^2 g'^2 + \nu^2 (f'^2 + g'^2) = \nu^2 (f'^2 - 3g'^2).$$

Es bedarf somit eben gerade *derjenigen* speziellen Beziehung $f'^2 = 3g'^2$, die bei der D_2 -Linie aus den Beobachtungen geschlossen ist¹⁾, um Doppellinien bei den s -Komponenten der D -Duplets zu bewirken.

Ein wichtiger Fall sei noch hervorgehoben, der stets auf mehrfache Linien führt. Wenn bei *geraden* a die Summe σ in (12) verschwindet, so sind auch die $\Delta_{hk}^{(s)} = 0$. Dies gilt im allgemeinen für die p -Komponenten, wenn an dem Liniensystem eine gerade Zahl von Elektronen beteiligt ist.

4. Nächst den D -Duplets hat besonders ein Triplet des Sauerstoffspektrums (bei $\lambda = 3947$) den Herren Paschen und Back²⁾ bemerkenswerte Resultate bezüglich des Zeemaneffektes geliefert. Die enge Lagerung der Konstituenten dieses Triplets (bei $\lambda = 3947,73$; $3947,63$; $3947,44$) hat die Veränderung der magnetischen Aufspaltung mit wachsender Feldstärke ziemlich weitgehend zu verfolgen gestattet, und die Beobachtung hat ungemein starke Abweichungen von der Prestonschen Regel ergeben. Die p -Komponenten waren bei 32 000 Gauss merklich in eine einzige Linie umgewandelt. Die s -Komponenten zeigten bei diesem Feld eine deutliche Tendenz zum Übergang in zwei Komponenten mit normaler Aufspaltung, — eine Tendenz, die bei Steigerung der Feldstärken bis gegen 40 000 Gauss noch markanter wurde. Ob das Ziel dieser Umwandlung ein normales Triplet mit *einfachen* oder mit *mehrfachen* s -Komponenten ist, gestatten die Beobachtungen bisher nicht zu entscheiden; sie machen das *letztere* aber *wahrscheinlich*.

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 41. p. 423. 1913.

2) F. Paschen u. E. Back, Ann. d. Phys. I. c., außerdem Ann. d. Phys. 40. p. 960. 1913.

Die Beobachtung gibt keinen direkten Aufschluß über das Gesetz der magnetischen Aufspaltung für die einzelnen Konstituenten; die Komponenten der verschiedenen überlagern einander, noch ehe die Zerlegung deutlich geworden ist. In-
dessen kann man hierüber nach den allgemeinen Seriengesetzen zuverlässige Auskunft erhalten, denn es sind nicht nur im O-Spektrum mehrere Glieder der Serie, zu der das fragliche Triplet gehört, mit großen Abständen zwischen den Konstituenten der bezüglichen Untersuchung zugänglich, sondern auch in anderen Spektren Serien gleicher Art vorhanden.

Zu diesen letzteren gehört in erster Linie die zweite Nebenserie des Quecksilberspektrums, das von den Herren Runge und Paschen¹⁾ in mustergültiger Weise untersucht worden ist. Die beiden ersten Glieder dieser Serie liegen bei so großen Wellenlängen,

Fig. 1.

daß auch komplizierte Zerlegungen deutlich werden, und ihre Konstituenten haben so große gegenseitige Abstände, daß ihre Zerlegungskomponenten nicht kollidieren. Nach jenen Untersuchungen wird die „schwächste“ Linie (im ersten Serienglied $\lambda = 4047$) in ein Triplet von doppelt-

normaler Aufspaltung (2a) zerlegt, die „nächst stärkere“ ($\lambda = 4358$) in ein Sextett mit den Aufspaltungen $\pm \frac{1}{2}a$, $\pm \frac{3}{2}a$, $\pm 2a$, die „stärkste“ ($\lambda = 5461$) in ein Nonett mit der Aufspaltung 0 , $\pm \frac{1}{2}a$, $\pm a$, $\pm \frac{3}{2}a$, $\pm 2a$. Fig. 1 gibt diese Verhältnisse schematisch wieder. Dabei sind hier, wie später, die Konstituenten von der schwächsten zur stärksten mit 1, 2, 3 numeriert. o stellt die feldlose Lage dar, n und $2n$ die normale und doppelt-normale Aufspaltung.

Messungen der relativen Stärken der feldlosen Linien und ihrer magnetischen Komponenten fehlen. Für die unzerlegten Linien bieten bezügliche Bestimmungen natürlich dann besondere Schwierigkeiten, wenn die Linien in verschiedenen Farbbereichen liegen, wie das auch bei dem erwähnten Hg-Triplet

1) C. Runge u. F. Paschen, Berl. Abh. 1902.

stattfindet. Eher sind Schätzungen bei sehr enger Lage möglich, wenngleich die Schlüsse aus photographischen Aufnahmen schon wegen des komplizierten Zusammenhanges zwischen Lichtstärke und Schwärzung auch hier noch sehr unsicher sind. Gleiches gilt natürlich in bezug auf eine Beurteilung der relativen Stärken der Komponenten einer Zerlegung durch das Magnetfeld. Es kommt hier noch eine weitere Schwierigkeit in Betracht. Selbst wenn man von der Wirkung der Absorptionen *im Inneren* der Lichtquelle, die allgemein die stärkeren Komponenten gegenüber den schwächeren in der Intensität herabdrücken, absehen kann, so spielen doch in manchen Fällen, wie besonders auch bei den Beobachtungen an Hg, die Absorptionen in Teilen der Lichtquelle, die *außerhalb* des starken Feldes liegen, eine sehr große Rolle. Letztere beziehen sich nur auf die mit der feldlosen Linie zusammenfallenden Komponenten.

Die Aufnahmen von Runge und Paschen¹⁾ an der Hg-Linie (5461) geben hierfür ein Beispiel. Die Stärke der Mittelkomponente des *p*-Triplets, die am Ort der feldlosen Linie liegt, wird von den Beobachtern auf $\frac{4}{3}$ der Außenkomponenten geschätzt (bei der entsprechenden Linie 3342 sogar auf das Doppelte). Unter Umständen aber, wie das gerade bei den mitgeteilten Photogrammen auf Taf. 1 (l. c.) der Fall ist, erscheint die Mittelkomponente merklich, ja beträchtlich *schwächer*, als die Außenkomponenten.

Es ist klar, daß derartige Unsicherheiten eine ungemein große Schwierigkeit für die Entwicklung einer Theorie bedeuten, in der naturgemäß die *Stärken* der Komponenten (wie auch der Konstituenten selbst) eine Rolle spielen müssen.

Zu alledem kommt noch die Unklarheit über die Prinzipienfrage, inwieweit bei den Linienspektren der Kirchhoffsche Satz quantitativ gültig ist, inwieweit aus den Emissions- auf die Absorptionsstärken geschlossen werden darf. Denn die Beobachtungen beziehen sich überwiegend auf die Emission, die Theorie in erster Linie auf die Absorption.

Nach der Drudeschen Absorptionstheorie ist die Gesamtstärke einer Linie im wesentlichen nur von der Zahl der an ihr beteiligten Elektronen resp. Freiheitsgrade bedingt; es

1) C. Runge u. F. Paschen, l. c. p. 9, Tabelle u. Anmerkung 3.

erscheint aber von vornherein keineswegs unwahrscheinlich, daß bei der Emission infolge der Eigenart der Erregung irgend welche Freiheitsgrade mit größerer Energie schwingen, als andere. Derartige Verhältnisse widersprechen aber m. E. dem Kirchhoffschen Satz.

Bei den D -Duplets lag der glückliche Umstand vor, daß durch Beobachtungen von Doppelbrechungseffekten für das Na-Duplet 5896/0 sowohl das Stärungsverhältnis der Konstituenten D_1 und D_2 , als auch dasjenige der s -Komponenten von D_2 in Annäherung bestimmt war. Diese Daten gaben eine willkommene Grundlage für die Entwicklung einer Theorie der D -Duplets. Bei den Hg- resp. O-Triplets fehlt beinahe auch die roheste numerische Bestimmung über die bez. Stärkerverhältnisse. Die Verhältnisse komplizieren sich schließlich auch noch durch die Existenz von Trabanten bei den fraglichen Tripletlinien, deren Rolle bei den uns interessierenden Vorgängen ganz unklar ist.

An eine Theorie der O-Triplets von ähnlicher Vollständigkeit, wie diejenige der D -Duplets, ist somit vorläufig nicht zu denken. Was ich im folgenden biete, ist nur *die Theorie der einfachsten möglichen Serien-Triplets mit der kleinsten Zahl von Freiheitsgraden, welche bei den O-Triplets wirksam werden können*, insbesondere die Untersuchung, welche Fälle sich ergeben, wenn man sich auf jene *einfach-zyklische Koppelung* der Elektronen beschränkt, die bei den D -Duplets zur Darstellung der Beobachtungen genügt. Das ist eine *Vorarbeit* für die zu erwartende Theorie, die aber meines Erachtens doch eigenes Interesse besitzt, zumal auch die sich ergebenden Triplettypen große Ähnlichkeit mit den O-Triplets besitzen.

5. Die erste Frage, die man sich bei der Aufstellung der Formeln für die O-Triplets¹⁾ beantworten muß, ist, *wieviel Elektronen bei jeder der drei Konstituenten wirksam zu denken sind*. Die bei Vernachlässigung der Trabanten nächstliegende Antwort würde (nach Analogie der Verhältnisse bei den D -Linien) an die Anzahl der in den Zerlegungen sichtbar zur Geltung kommenden Freiheitsgrade anknüpfen und somit die Zahlen resp. gleich 1, 2, 3 empfehlen.

1) Ich benutze weiter diese kurze Bezeichnung.

Indessen ist eine solche Entscheidung aus verschiedenen Gründen ganz unzulässig. Zunächst sind die mitgeteilten Schätzungen über Stärkeverhältnisse, die bei mit den O-Triplets gleichartigen Liniensystemen vorliegen, wie ungenau sie immer sein mögen, mit einer solchen Annahme völlig unvereinbar.

Die fraglichen Triplets sind solche der zweiten Nebenserie, die mit gleichem magnetischen Verhalten bei einer ganzen Reihe von Elementen nachgewiesen ist. Mustert man die vorliegenden Intensitätsschätzungen für die Konstituenten der bezüglichen Triplets von Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Quecksilber, wie sie in der Kayser'schen Spektroskopie¹⁾ zusammengestellt sind, so erkennt man, daß die Unterschiede *viel kleiner* angegeben werden, als dem Zahlenverhältnis 1:2:3 für die Konstituenten entspricht. *Besonders auffallend ist, daß bei Strontium, Zink, Cadmium die Intensitäten der beiden stärkeren Linien konstant als einander gleich angegeben werden, die der schwächeren um nur einige 10 Proz. geringer.*

Damit stimmt nun auffallend überein, was sich beim Aufsuchen der *kleinsten* nach der Koppelungstheorie anzunehmenden Zahl von Elektronen für diese Triplets ergibt.

Es kommt hier ein Resultat der allgemeinen Theorie in Betracht, welches sich auf den Fall bezieht, daß die Aufspaltung der *s*-Komponenten zu beiden Seiten der feldlosen Linie *ein in sich zentrisch symmetrisches System* von Komponenten ergibt. Sollen mehrere Linien von diesem Verhalten bei stärkeren Feldern ein Triplet (also ein *s*-Duplet) liefern, *so müssen die Aufspaltungen der Symmetriezentren für alle diese Linien dieselben sein.*²⁾

Genau wie bei den *D*-Duplets entsprechen nun nach Fig. 1 die *s*-Komponenten der Konstituenten der O-Triplets *von selbst* dieser Forderung *nicht*; sollen sie also in stärksten Feldern wieder ein Triplet liefern, dann müssen bei den Aufspaltungen der einzelnen Konstituenten *Komponenten mit verschwindender Intensität* vorhanden sein. Die einfachste Art, die nötigen Symmetrieverhältnisse herzustellen, ist die, bei der 1. und 2.

1) H. Kayser, Spektroskopie 2. p. 535 u. f., Leipzig 1902.

2) W. Voigt, Ann. d. Phys. 24. p. 207. 1907; 41. p. 413. 1913.

Konstituente je eine Komponente verschwindender Intensität mit normaler Aufspaltung anzunehmen.¹⁾ Dies gibt dann die Notwendigkeit, auch für die p -Komponenten dieser beiden Konstituenten 1) und 2) zwei, resp. drei Elektronen anzunehmen, weil nach der ganzen Idee der Koppelung die bezüglichen Anzahlen für alle Konstituenten gleich oder mindestens proportional sein müssen. Wir kommen somit zu dem nebenstehenden Schema, in dem die unsichtbaren Komponenten durch punktierte Linien angedeutet sind. Die p -Mittelkomponente von 1) ist doppelt zu denken. Der Konstituente 2) ist

Fig. 2.

eine verschwindende p -Komponente am Orte der feldlosen Linie beizulegen (Fig. 2).

Das gewonnene Resultat, für die drei Konstituenten der O-Triplets je zwei, drei und drei Elektronen als wirksam anzunehmen, trägt nun den obigen Angaben über die Stärkeverhältnisse, wie es scheint, befriedigend Rechnung, insofern nach ihm die

Stärken gleichfalls in dem Verhältnis 2:3:3 stehen müßten. Der damit gegebene Fall von acht gekoppelten Elektronen mag somit weiter verfolgt werden, obgleich nach der Bemerkung am Ende von § 3 ein solches System in stärksten Feldern im allgemeinen eine *mehrfache* p -Komponente liefert.

Wir wollen vorbereitend die Grundformeln zusammenstellen, die für die Zusammenwirkung von zwei, resp. drei Elektronen bei einer einzigen Spektrallinie gelten, nämlich Lagen- und Intensitätsverhältnisse der Komponenten bestimmen.

Das Schema (3) für zwei Elektronen ist einfach

$$(19) \quad \begin{cases} p & i v h_{12}, \\ i v h_{21} & p. \end{cases}$$

1) Es ist sehr merkwürdig und gewiß nicht zufällig, daß auch bei den D -Duplets zur Erzielung der nötigen Symmetrieverhältnisse für die s -Schwingung eine Komponente verschwindender Intensität mit normaler Aufspaltung heranzuziehen war.

Dabei ist für die p -Komponenten $h_{12} = -h_{21}$ und zwar *reell* zu setzen, für die s -Komponenten dagegen

$$(20) \quad h_{12} = f_{12} \mp i g_{12}, \quad h_{21} = -f_{12} \mp i g_{12}.$$

Für die p -Komponente entsteht eine Aufspaltung in ein Duplet mit dem in Frequenzen gemessenen Abstand μ_p von der feldlosen Linie

$$(21) \quad \mu_p = h_{12}/2m.$$

Für die s -Komponenten entsteht ein Quadruplet mit den Abständen μ_s und Stärken i_s , die gemessen werden durch

$$(22) \quad \begin{cases} \mu_s = \pm (g - r)/2m, & \pm (g + r)/2m, \\ i_s = 1 - g_{12}/r, & 1 + g_{12}/r; \end{cases}$$

hierbei mißt g die direkte (Lorentzsche) Einwirkung auf das Elektron, und es ist

$$(23) \quad r^2 = f_{12}^2 + g_{12}^2.$$

Ist $f_{12} = 0$, dann ist $i h_{12} = +i h_{21}$ reell $= \pm g_{12}$, und $r = |g_{12}|$. Hier verschwindet also, je nachdem $g_{12} \geq 0$ ist, das innere oder das äußere Komponentenpaar des Quadruplets.

Das Schema für *drei* Elektronen lautet

$$(24) \quad \begin{cases} p & i v h_{12} & i v h_{13} \\ i v h_{21} & p & i v h_{23} \\ i v h_{31} & i v h_{32} & p. \end{cases}$$

Für die p -Komponenten ist dabei wieder

$$h_{12} = -h_{21}, \dots \text{ reell.}$$

Setzt man

$$(25) \quad h_{23}^2 + h_{31}^2 + h_{12}^2 = r^2, \quad h_{23} + h_{31} + h_{12} = s,$$

und bestimmt wieder die Lagen der Zerlegungskomponenten durch den Abstand μ_p von der feldlosen Linie, dann liegen die Komponenten resp. bei

$$(26) \quad \mu_p = -r/2m, \quad 0, \quad +r/2m,$$

und ihre Stärken sind proportional mit

$$(27) \quad i_p = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{s^2}{r^2} \right), \quad \frac{s^2}{r^2}, \quad \frac{1}{2} \left(3 - \frac{s^2}{r^2} \right).$$

Für die s -Komponenten ist

$$(28) \quad h_{12} = f_{12} \mp i g_{12}, \quad h_{21} = -f_{12} \mp i g_{12}, \dots$$

Damit ein in sich zentrisch symmetrisches System an jeder Seite der feldlosen Linie entsteht, muß dabei gelten:

$$(29) \quad g_{23} g_{31} g_{12} - g_{23} f_{31} f_{12} - g_{31} f_{12} f_{23} - g_{12} f_{23} f_{31} = 0.$$

Setzt man dann

$$(30) \quad \begin{cases} f_{23}^2 + \dots + g_{23}^2 + \dots = r^2, \\ 2[(f_{31} f_{12} + \dots) - (g_{31} g_{12} + \dots)] = q, \quad s^2 = r^2 + q, \\ 2(g_{23} + \dots) = t \end{cases}$$

und mißt wieder die direkte Wirkung des Feldes auf das Elektron durch g , dann liegen die Komponenten der magnetischen Zerlegung bei

$$(31) \quad \mu_s = \pm (g - r)/2m, \quad \pm g/2m, \quad \pm (g + r)/2m,$$

und ihre Stärken werden gemessen durch

$$(32) \quad \left\{ i_s = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{s^2}{r^2} - \frac{t}{r} \right), \quad \frac{s^2}{r^2}, \quad \frac{1}{2} \left(3 - \frac{s^2}{r^2} + \frac{t}{r} \right) \right\}.$$

6. Wenden wir uns nun zur Aufstellung der Koppelungsformeln für *acht* Elektronen, so gilt für die p -Komponenten allgemein ein Schema mit 8×8 Gliedern von der Art:

$$(33) \quad \begin{cases} p_\alpha & a & b & c & 0 & -c & -b & -a, \\ -a & p_\beta & a & b & c & 0 & -c & -b, \\ -b & -a & p_\gamma & a & b & c & 0 & -c, \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{cases}$$

Dasselbe enthält *nur drei* rein imaginäre Parameter a, b, c ; von den acht $p_\alpha, p_\beta, \dots$ sind zwei mit p_1 , je drei mit p_2 und p_3 zu identifizieren, wobei wieder die Indizes 1, 2, 3 die Konstituenten andeuten. Diese Wahl ist so zu treffen, daß für die drei Konstituenten bei noch unmerklicher gegenseitiger Koppelung die p -Komponentensysteme von Fig. 2 entstehen.

Man kann hierbei davon ausgehen, daß die beiden Elektronen von 1) nicht gekoppelt sein können, weil die bezügliche Linie sich für die p -Schwingung nicht zerlegt. Dies wird erreicht, wenn man die p_1 so legt, daß der zugehörige Koppelungsparameter in die 0-Reihe des Schemas fällt. Wir machen demgemäß

$$(34) \quad p_\alpha = p_\epsilon = p_1.$$

Die sechs übrigen p sind zu zwei Triplets zusammenzufassen, und zwar womöglich so, daß in ihnen die Koppe-

lungen verschieden sind, um so die verschiedenen Typen der Zerlegung bei 2) und 3) wiedergeben zu können. Dies geht zwar auf mehrere Weisen, die Resultate bezüglich der Koppelungen sind aber immer dieselben: *es ist nur ein derartiger Typ möglich.*

Macht man

$$(35) \quad p_\beta = p_\gamma = p_\eta = p_2; \quad p_\delta = p_\zeta = p_\vartheta = p_3,$$

so ergibt dies für die Konstituenten 2) und 3) die nachstehenden Schemata der Koppelungen:

$$(36) \quad \begin{cases} p_2 & a & -c & p_3 & b & 0 \\ -a & p_2 & 0 & -b & p_3 & b \\ +c & 0 & p_2 & 0 & -b & p_3. \end{cases}$$

Verglichen mit (24) steht im ersten Schema $a, 0, c$, im zweiten $b, b, 0$ an Stelle von $i\nu h_{12}, i\nu h_{23}, i\nu h_{31}$. Man kann nach den Bemerkungen von p. 1155 leicht den Zusammenhang zwischen a, c und b angeben, den die Beobachtung fordert.

Die Konstituente 2) soll nur ein *Duplet* liefern; es muß sonach für sie $s = 0$ sein, d. h. $a + c = 0$. Ferner sollen 2) und 3) die gleiche Aufspaltung erfahren, es muß sonach für beide r das gleiche sein. Dies gibt

$$(37) \quad a = -c = \pm b.$$

Der Absolutwert des einzigen hiernach im Ansatz (33) noch übrigen Parameters $a = i\nu h'$ bestimmt sich von 2) oder 3) bei fehlender Koppelung aus der Größe der beobachteten Aufspaltung der p -Komponenten (analog wie dies nach p. 1144 für die D -Duplets galt). Diese ist, wie p. 1150 gezeigt, die Hälfte der normalen. Bezeichnen wir also wie früher den Parameter, welcher die normale Aufspaltung μ_n bewirkt, mit g_n , wo dann

$$(38) \quad \mu_n = g_n/2m$$

gilt, so muß nach (26) sein

$$(39) \quad \sqrt{2} h' = \frac{1}{2} g_n.$$

Was die durch (3) bestimmten relativen Stärken der Komponenten von 3) angeht, so findet sich wegen $s^2 = 2r^2$ die Mittelkomponente viermal so stark, wie die Außenkomponenten.

Die Beobachtung gibt, wie schon p. 1151 gesagt, über dies Verhältnis keine sichere Auskunft; doch scheint es wohl, daß

die photographischen Aufnahmen ein Verhältnis andeuten, das näher bei 1:1 liegt. Ein solches Verhältnis ist anscheinend auf Grund des ideal einfachsten Schemas (33) nicht darstellbar.

Immerhin ist das gewonnene Resultat bemerkenswert.

Das Koppelungsschema

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{cccccccc} p_1 & +a & -a & -a & 0 & a & a & -a \\ -a & p_2 & a & -a & -a & 0 & a & a \\ a & -a & p_2 & a & -a & -a & 0 & a \\ a & a & -a & p_3 & a & -a & -a & 0 \\ 0 & a & a & -a & p_1 & a & -a & -a \\ -a & 0 & a & a & -a & p_2 & a & -a \\ -a & -a & 0 & a & a & -a & p_3 & a \\ a & -a & -a & 0 & a & a & -a & p_3 \end{array} \right.$$

mit dem einzigen Parameter $a = i v h' = i v g_n / 2\sqrt{2}$ stellt eine Umwandlung der magnetischen Zerlegung eines Triplets von Spektrallinien, die einzeln für sich resp. eine, zwei und drei p -Komponenten von der Art der bei dem O -Triplet ($\lambda = 3947$) auftretenden geben, mit wachsendem Felde dar, welche bei stärksten Feldern in die Bildung einer engen Doppellinie im Schwerpunkt der drei Konstituenten ausmündet.

Die Weite dieser Doppellinie ergibt sich nach einer rechnerischen Abschätzung von der Ordnung von $1/4 - 1/3$ der Breite des ursprünglichen Systems.

7. Gegenüber diesem Ergebnis in der Theorie der p -Komponenten erscheinen die Resultate, welche sich auf Grund unserer (wie wiederholt werden mag) denkbar einfachsten Annahmen für die s -Komponenten gewinnen lassen, unbefriedigender.

Wir haben hier auszugehen von dem Schema

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{cccccccc} p_\alpha & a' & b' & c' & d & a'' & b'' & c'' \\ a'' & p_\beta & a' & b' & c' & d & a'' & b'' \\ b'' & a'' & p_\gamma & a' & b' & c' & d & a'' \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right.$$

von 8×8 Gliedern, in dem die a' und a'' , b' und b'' , c' und c'' konjugiert komplex sind, d aber reell ist.

Für stärkste Felder liefert dies System ein Duplet, das nach (12) bestimmt wird durch

$$(42) \quad \frac{\sum \Delta_{hk}}{\Delta} = \frac{s}{p + \sigma},$$

wobei

$$\sigma = a' + a'' + b' + b'' + c' + c'' + d$$

eine reelle Größe ist. Da die a' und a'' , von der Form $i\nu(f_{jk} \mp ig_{jk})$ sind, und $f_{jk} = -f_{kj}$, $g_{jk} = +g_{kj}$ ist, so hat σ die Form $\pm \nu \sum g_{jk}$, worin die g_{jk} und g_{kj} beide auftreten; weiter ist

$$p = k - m\nu^2 + i\nu(f \mp ig),$$

und k bestimmt durch $k = m\nu_0^2$ die Frequenz des Schwerpunktes des Liniensystemes, g mißt wieder die direkte Wirkung des Feldes. Bei $\nu - \nu_0 = \mu$ folgt also für den Ort der Komponenten bei stärksten Feldern

$$(43) \quad \bar{\mu}_s = \pm (g + \sum g_{jk})/2m.$$

g bestimmt die Aufspaltung für das Symmetriezentrum der s -Komponenten einer Seite in Fig. 2; sein Wert ist somit in unserem Falle $= \frac{3}{2}g_n$, unter g_n den Parameter der normalen Aufspaltung ν verstanden. Soll das bei stärksten Feldern resultierende Duplet *normal* sein, so muß hiernach gelten

$$(44) \quad \sum g_{jk} = -\frac{1}{2}g_n.$$

In dem Schema (41) sind nun wieder zwei von den p mit p_1 , je drei mit p_2 und p_3 zu identifizieren, und es ist die Wahl so zu treffen, daß die in Fig. 2 angedeuteten Zerlegungen der s -Komponenten entstehen.

Da die Konstituente 1) nur ein *Duplet* liefern soll, da also eine Komponente von ihr verschwindende Stärke haben muß, ist für sie nach (22) und (23) ein *reeller* Koppelungsparameter heranzuziehen. Ein solcher ist aber im Schema (41) durch d bereits gegeben, und man wird daher dieselbe Verfügung

$$(45) \quad p_\alpha = p_\varepsilon = p_1$$

treffen, die bei der p -Schwingung zum Ziele führte. Dies erscheint gewiß günstig. Der Wert von d bestimmt sich dabei daraus, daß jetzt $d = \nu r$ ist und $r = \frac{1}{2}g_n$ sein muß, zu $d = \frac{1}{2}\nu g_n$.

Den anderen Konstituenten 2) und 3) werden mit drei p auch je drei Koppelungsfunktionen zugeordnet. Man erkennt leicht, daß sich dabei zehn Möglichkeiten ergeben. Aber

von diesen — übrigens unter sich zum Teil gleichwertigen — wird die Mehrzahl durch die Anforderungen, welche die Erklärung der Beobachtungen stellt, von vornherein ausgeschlossen, und hierzu gehören gerade diejenigen, welche bei den p -Komponenten die Beobachtungen in gewissem Umfange wiedergaben.

In der Tat sind die mit (36) korrespondierenden Systeme

$$\begin{array}{ccc} p_2 & a' & c'' \\ a'' & p_2 & d \\ c' & d & p_2 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} p_3 & b' & d \\ b'' & p_3 & b' \\ d & b'' & p_3 \end{array}$$

durch die Forderung ausgeschlossen, daß nach Fig. 2 alle drei Konstituenten auf jeder Seite der feldlosen Linie Außenkomponenten mit dem gleichen Abstand ($\frac{1}{2}\mu_n$) vom Symmetriezentrum geben sollen. Dies verlangt nach (22) und (31), daß

$$r = d = \sqrt{d^2 + |a'|^2 + |c'|^2} = \sqrt{d^2 + 2|b'|^2},$$

und das ist bei von Null verschiedenen a' , b' , c' unerfüllbar.

Die einzigen Möglichkeiten, die hiernach übrig bleiben, sind gleichwertig und stellen sich so dar:

$$(46) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} p_2 & a' & b'' \\ a'' & p_2 & a' \\ b' & a'' & p_2 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} p_3 & a' & b'' \\ a'' & p_3 & a' \\ b' & a'' & p_3; \end{array} \right.$$

sie geben also im Magnetfeld für die Konstituenten 2) und 3) nicht nur nach den geometrischen Verhältnissen — was wir fordern — sondern auch nach den Intensitäten identische Triplets. Dies entspricht nach dem Obigen nicht der Beobachtung an dem O-Triplet ($\lambda = 3947$) und man könnte daher die weitere Entwicklung der Formeln aufgeben. Ich will dieselbe aber doch noch ein Geringes weiter führen, weil das Koppelungsschema, zu dem wir gekommen sind, als Konsequenz der denkbar einfachsten Annahmen eigenes Interesse und daneben doch immerhin noch viele Berührungspunkte mit dem uns besonders interessierenden O-Triplet besitzt.

Wir wollen uns zunächst auf den Standpunkt stellen, es läge uns ein Serientriplet vor, dessen Konstituenten 2) und 3) faktisch gleiche magnetische Zerlegungen liefern, und es seien durch Beobachtungen von diesen Konstituenten für sich (d. h.

bei unmerklicher Koppelung mit anderen) die Parameter in a', a'', b', b'' in Übereinstimmung mit der Bedingung (29) bestimmt. Spezieller hierher Gehöriges wird unten noch zur Sprache kommen.

Es bietet sich dann zunächst die Frage nach der Rolle der Parameter c' und c'' , die auffallenderweise in den bisherigen Koppelungsschemata gar nicht auftreten. In bezug hierauf ist zunächst zu bemerken, daß durch die Aufspaltung des Triplets, das sich bei stärksten Feldern einstellt, $c' + c''$ bestimmt wird. Denn durch diese Aufspaltung wird nach p. 1147 σ gegeben, und σ ist gleich $a' + a'' + b' + b'' + c' + c'' + d$, d. h. bis auf $c' + c''$ als bekannt zu denken.

$c' - c''$ würde voraussichtlich auf eine andere Weise zu gewinnen sein. Die Beobachtungen der Herren Paschen und Back machen es, wie p. 1149 bemerkt, nach ihrem ganzen Verlauf sehr wahrscheinlich, daß bei dem behandelten O-Serien-triplet das in stärksten Feldern eintretende Zeemantriplet als Außenkomponenten *Doppellinien* hat. Die Bedingung für das Eintreten dieses speziellen Falles ist in § 3 entwickelt; sie würde voraussichtlich eine Bestimmung dieses letzten Parameters enthalten. —

Es mögen nunmehr schließlich noch einige einfachste Fälle der Koppelungsschemata (46) etwas weiter verfolgt werden. Die Vergleichung mit (24) und (28) zeigt, daß in (46) an Stelle von

$$\begin{array}{cccc} i\nu(f_{12} \mp ig_{12}), & i\nu(-f_{12} \mp ig_{12}), & i\nu(f_{23} \mp ig_{23}), & i\nu(-f_{23} \mp ig_{23}), \\ a' & a'' & a' & a'' \\ i\nu(f_{31} \mp ig_{31}), & i\nu(-f_{31} \mp ig_{31}) & & \\ b' & b'' & & \end{array}$$

steht.

Setzt man, um den *ersten* einfachen Fall zu erhalten, a' und a'' gleich Null, so ist damit die Bedingung (29) identisch erfüllt. Kürzt man weiter ab

$$(47) \quad b' = i\nu(f' \mp ig'), \quad b'' = i\nu(-f'' \mp ig''),$$

so ergibt sich nach (30)

$$(48) \quad r^2 = f'^2 + g'^2, \quad q = 0, \quad s^2 = r^2, \quad t = 2g'.$$

Dabei muß nach der Beobachtung über die Aufspaltungen gemäß (31) $r = \frac{1}{2}g_n$ sein, wobei g_n die frühere Bedeutung hat.

Die relativen Stärken der Komponenten der Zerlegungen von 2) und 3) werden hier gemessen durch

$$(49) \quad i_s = 1 - \frac{g'}{r}, \quad 1, \quad 1 + \frac{g'}{r}.$$

Das Gesetz für i_s ist ein spezielles, insofern die Stärke der mittleren Komponenten das Mittel aus den Stärken der beiden äußeren Komponenten ist. Je nach dem Vorzeichen von g' nehmen die Stärken von der feldlosen Linie hinweg ab oder zu; ist $g' = 0$, so sind alle drei Komponenten gleich stark. Wir denken g' aus der Beobachtung bestimmt.

Setzt man

$$(50) \quad c' = i\nu(f'' \mp ig''), \quad c'' = i\nu(-f'' \mp ig'')$$

und bedenkt, daß nach p. 1159 $d = \frac{1}{2}\nu g_n$, so liefert die Formel (44)

$$(51) \quad 2(g' + g'') = -g_n,$$

und hierdurch bei bekanntem g' den Wert von g'' . Für f'' würde nach p. 1161 eine Bestimmung sich ergeben, wenn das bei stärksten Feldern resultierende Triplet doppelte Außenkomponenten besäße.

Der zweite einfache Fall entsteht, wenn man δ' und δ'' gleich Null setzt; auch hier ist die Bedingung (29) identisch erfüllt. Jetzt mag

$$(52) \quad a' = i\nu(f' \mp ig') \quad a'' = i\nu(-f' \mp ig')$$

sein. Dann liefert (30)

$$(53) \quad \begin{cases} r^2 = 2(f'^2 \mp g'^2), & g = 2(f'^2 - g'^2), \\ s^2 = r^2 + q = 4f'^2, & t = 4g', \end{cases}$$

und es muß wieder $r = \frac{1}{2}g_n$ sein.

Für die relativen Stärken ergibt sich nach (32) allgemein

$$(54) \quad i_s = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{s^2}{r^2} - \frac{t}{r} \right), \quad \frac{s^2}{r^2}, \quad \frac{1}{2} \left(3 - \frac{s^2}{r^2} + \frac{t}{r} \right),$$

und man kann durch Verfügungen über g'/f' spezielle einfache Fälle erhalten. Behält man für c' und c'' die Bezeichnungen (50) bei, so nimmt die Gleichung g'' jetzt die Gestalt an:

$$(55) \quad 2(2g' + g'') = -g_n.$$

Die weitere Entwicklung der Formeln bis zur Darstellung der ganzen Umwandlung der 18 (resp. 24) Komponenten in

ein Triplet wird von anderer Seite geschehen. Hier mag nur abschließend noch einiges über das Gesamtergebn der Betrachtung bemerkt werden. Die Diskussion zweier speziellen Fälle hat gezeigt, daß, wenn auch durch die einfache Annahme eine *Bindung* gegeben ist, derart, daß auf Grund derselben nur Fälle dargestellt werden können, bei denen die Intensitäten der *s*-Komponenten für die Konstituenten 2) und 3) gleich sind, doch die Intensitätsverhältnisse zwischen den bezüglichen drei Komponenten weitgehend verfügbar bleiben. Sie können z. B. denen angepaßt werden, die bei 3) wirklich stattfinden.

Um eine Anschauung davon zu geben, inwieweit das Resultat der verfolgten einfachsten Annahmen sich den wirklichen Verhältnissen annähert, ist in Fig. 3 das Zerlegungssystem dargestellt, das sich auf Grund dieser Annahmen bezüglich seiner Um-

Fig. 3.

wandlung in ein normales Triplet bei stärksten Feldern beherrschen läßt. Die Vergleichung mit Fig. 2 zeigt eine sehr große Ähnlichkeit. Angesichts der ungemeinen Komplikation der Verhältnisse dürfte diese Leistung der Koppelungshypothese immerhin bemerkenswert erscheinen.

Resultate.

1. Die von Preston aufgestellte Regel über den Zeemaneffekt an Serienlinien ist durch die Paschen-Backschen Beobachtungen als unhaltbar erwiesen. Das an Stelle derselben vorgeschlagene umfassendere Gesetz wird an den Beobachtungen über die *D*-Duplets 5896/0, 3303/2, 2853 des Na-Spektrums bestätigt.

2. Es werden *allgemeine* Schemata von Koppelungen diskutiert, welche bei Liniensystemen Umwandlungen der magnetischen Zerlegungen im Sinne der Paschen-Backschen Beobachtungen bewirken.

3. Die Koppelungstheorie hat bei den *D*-Duplets für stärkste Felder Triplets ergeben, deren Außenkomponenten doppelt sind, und die Beobachtung scheint dieses Resultat zu

stützen. Es werden die allgemeinen Bedingungen für das Auftreten dieser Singularität untersucht.

4. Die bisherigen Beobachtungen über das Verhalten des O-Serientriplets $\lambda = 3947$ in stärksten Feldern werden diskutiert, und es wird darnach dargetan, daß bei dem Mangel an Zahlenwerten bezüglich der Intensitätsverhältnisse und bei der Unkenntnis über die Rolle der Trabanten gegenwärtig eine ähnlich umfassende Theorie für die Umwandlung dieses Liniensystemes im Magnetfelde nicht gegeben werden kann, wie sie für die *D*-Duplets gelungen ist.

5. Immerhin wird gezeigt, daß die denkbar einfachste Annahme, die sich im Bereiche der Koppelungshypothese machen läßt, auf einen Fall zu führen vermag, der mit dem des genannten Serientriplets große Ähnlichkeit hat, so daß damit die Fruchtbarkeit der Methode erneut erwiesen erscheint.

6. Nach der Koppelungshypothese sind die Zerlegungen, welche die drei Konstituenten jenes Serientriplets für sich allein im Felde geben, aufzufassen für 1) als ein Quintett mit zwei *s*-Komponenten verschwindender Stärke, für 2) als ein Nonett mit einer verschwindenden *p*- und zwei verschwindenden *s*-Komponenten, für 3) als ein vollständiges Nonett. Diese Zerlegungen erfordern für die drei Konstituenten die Heranziehung von (mindestens) zwei, drei und drei unter sich gekoppelten Elektronen.

7. Bei Annahme der einfachsten zyklischen Koppelung zwischen insgesamt acht Elektronen gelingt es in der Tat, die Umwandlung dreier Liniensysteme von der genannten Art (eines Quintetts und zweier Nonette) mit wachsender Feldstärke in ein normales Triplet (event. von Doppellinien) zu beherrschen. Dabei entspricht, bis auf ein durch die Beobachtung nicht sicher bestimmtes Intensitätsverhältnis, das ganze System der *p*-Komponenten genau dem an dem genannten O-Triplet beobachteten Schema. Bei den *s*-Komponenten besteht bezüglich der Intensitätsverhältnisse bei den Komponenten der zweiten oder aber der dritten Konstituente ein wesentlicher Gegensatz zur Beobachtung, während sich bezüglich der geometrischen Verhältnisse genaue Übereinstimmung herstellen läßt.

Göttingen, im Februar 1914.

(Eingegangen 23. Februar 1914.)