

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 51.

1. Zur Quantentheorie der Spektrallinien; von A. Sommerfeld.

I. Theorie der Balmerschen Serie.

§ 1. Allgemeine Formulierung des Quantenansatzes. — § 2. Einfachste Anwendungen, Quantenbedingung für die azimutale Bewegung. — § 3. Die Energie der Keplerschen Bewegung. — § 4. Quantenbedingung für die Exzentrizität. — § 5. Die zu einer Balmerlinie gehörenden Ellipsenbahnen. — § 6. Quantenungleichungen und Intensitätsfragen. — § 7. Quantenbedingung für die Lage der Bahn im Raume. — § 8. Vergleich mit der Planckschen Theorie. — § 9. Ergänzung betreffend die Mitbewegung der Kerne. — § 10. Über die Wahl der Koordinaten, Beziehungen zur allgemeinen Mechanik. Vergleich mit der Schwarzschildschen und Epsteinschen Theorie.

II. Die Feinstruktur der Wasserstoff- und der wasserstoff-ähnlichen Linien.

§ 1. Die relativistische Keplerellipse. — § 2. Die Energie der relativistischen Keplerellipse. — § 3. Das universelle Moment p_0 und die Spiralbahnen in der Nähe von $p = p_0$. — § 4. Quantenansatz und Spektralformel. — § 5. Potenzentwicklung der Energie. — § 6. Prüfung eines von Planck befürworteten Quantenansatzes an der Erfahrung. Prüfung der Relativitätskorrektur für Kreisbahnen. — § 7. Allgemeine Folgerungen über die Aufspaltung. — § 8. Die Feinstruktur der Wasserstofflinien. — § 9. Defekte in den Schwingungsdifferenzen. Vergleich mit Rydbergs vollständigen Dubletts und Triplets. — § 10. Positiv geladenes Helium. — § 11. Lithium und neutrales Helium. — § 12. Spektroskopische universelle Einheiten.

III. Theorie der Röntgenspektren.

§ 1. Allgemeines über die K - und L -Serie. — § 2. Die Dubletts der K - und L -Serie. — § 3. Genauere Struktur der L -Serie nach den Messungen von M. Siegbahn. — § 4. Die Satelliten und die zweite Dublettgruppe der L -Serie. — § 5. Isolierung des L -Terms durch die Dubletts der L -Serie. — § 6. Isolierung des K -Terms mittels des L -Terms. — § 7. Berechnung des M -, N -, O -, P -Terms. — § 8. Zweifel am Kombinationsprinzip. Die Siegbahnsche M -Serie und die Wagnerschen Absorptionsgrenzen.

Die folgende Reihe von Aufsätzen gibt den Inhalt zweier Mitteilungen wieder, die ich Ende des vorigen und Anfang dieses Jahres der Münchener Akademie¹⁾ vorgelegt habe, teils in gekürzter, teils in erweiterter Form. Die Kürzungen sind dadurch ermöglicht, daß einige Unsicherheiten im Quantenansatz und Skrupel über die Art seiner Anwendung inzwischen beseitigt werden konnten. Auch habe ich frühere qualitative Bemerkungen zum Starkeffekt fortgelassen, da dieselben inzwischen von anderer Seite zu einer vollständigen quantitativen Theorie verarbeitet sind, ebenso Andeutungen über die Auffassung der Linienspektren von wasserstoffähnlichen Elementen, denen es alsbald ähnlich ergehen möge. Die Erweiterungen betreffen namentlich folgende Punkte, die hier neu hinzugefügt sind, in Teil I: Genauere Besprechung der von mir vermuteten Quantenungleichungen und Intensitätsregeln, mit Rücksicht auf die Erfahrungen über den Stark-effekt und die Feinstruktur der Heliumlinien (§ 6); Quantelung der Keplerellipse nicht nur nach ihrer Größe und Gestalt, sondern auch nach ihrer Lage im Raume, falls diese physikalisch bestimmbar ist (§ 7); Vergleich mit der Strukturtheorie des Phasenraumes, die gleichzeitig mit mir unter allgemeineren Gesichtspunkten von Hrn. Planck²⁾ entwickelt worden ist (§ 8); Vergleich mit den Auffassungen von Schwarzschild³⁾, die dieser vom Boden der allgemeinen Mechanik aus entwickelt hat, und mit der Theorie des Starkeffektes von Epstein⁴⁾ (§ 10). Ferner in Teil II: Nähere Betrachtung der Grenzfälle der relativistischen Keplerellipse und ihrer Ausartung in Spiralförmigkeit; Bedeutung des universellen Momentes p_0 (§ 3); geschlossene Form der Serienformel für wasserstoffähnliche Spektren (§ 4); Einführung des univer-

1) A. Sommerfeld, Sitzungsber. der Münchener Akad. d. Wiss. 1915. p. 425 u. 459.

2) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1915. p. 407 u. 438; Berliner Akad. d. Wiss. 1915. p. 909. Vgl. auch den zusammenfassenden Aufsatz Plancks in diesen Annalen 50. p. 385. 1916, aus dem mir durch freundliche briefliche Mitteilungen des Verfassers einige Punkte vor dem Drucke bekannt geworden sind.

3) K. Schwarzschild, Zur Quantenhypothese, Berliner Akad. d. Wiss. 1916. p. 548.

4) P. Epstein, Ann. d. Phys. 50. p. 489. 1916. Vorläufige Mitteilung in der Physik. Zeitschr. 17. p. 148. 1916.

sellen Momentes p_0 in den Quantenansatz nach Planck und Vergleich mit der Erfahrung bei der Balmerischen Serie (§ 6); genaue Bestätigung der Feinstruktur an den Heliumlinien von Paschen (§ 10); spektroskopische universelle Einheiten (§ 12). In Teil III konnte die Theorie der Röntgenspektren wesentlich vervollständigt werden durch das inzwischen hinzugekommene Beobachtungsmaterial, besonders von M. Siegbahn und seinen Mitarbeitern. Dasselbe Dublett, das in der K -Serie auftritt, konnte in der L -Serie zwischen vier verschiedenen Linienpaaren nachgewiesen werden (§ 3), außerdem zwischen zwei weiteren Linienspektren ein anderes Dublett, das wir A -Dublett nennen (§ 4). Die Dubletts lassen sich zur willkürfreien Isolierung des L -Terms und weiterhin der K -, M - Terme usw. verwenden und führen so zu Spektralformeln der verschiedenen Röntgenserien, lediglich auf Grund des Kombinationsprinzipes, ohne sonstige Voraussetzungen über das Atommodell oder über die analytische Form der Spektralgesetze (§ 7). Trotz der Zweifel über die exakte Gültigkeit des Kombinationsprinzipes, die sich aus den Messungen von Siegbahn über die M -Serie ergeben (§ 8), ist damit der Weg gebahnt, um sichere Aufschlüsse über die Struktur der innersten Teile der Atome von Schwermetallen zu erhalten.

Bei der numerischen und graphischen Untersuchung der Röntgenspektren hat mich Hr. K. Glitscher aufs sorgsamste unterstützt. Hrn. Kollegen Paschen, mit dem ich seit längerer Zeit in regem Gedankenaustausch stehe, möchte ich herzlich danken für die stete Bereitwilligkeit, mit der er mir seine Messungs- und Rechnungsergebnisse zur Verfügung gestellt hat, und für die unschätzbare Förderung, die er meiner Theorie durch seine Experimentierkunst geleistet hat.

I. Theorie der Balmerischen Serie.

Die Theorie des Balmerischen Wasserstoffspektrums scheint auf den ersten Blick durch die wunderbaren Untersuchungen von N. Bohr zum Abschluß gebracht zu sein. Bohr konnte nicht nur die allgemeine Form des Seriengesetzes, sondern auch den Zahlenwert der darin eingehenden Konstanten und seine Verfeinerung unter Berücksichtigung der Kernbewegung erklären. Man darf sogar sagen, daß die Leistungsfähigkeit der Bohrschen Theorie vorläufig beschränkt ist auf diese

Wasserstoffserie und auf die wasserstoffähnlichen Serien (ionisiertes Helium, Röntgenspektren, Serienenden sichtbarer Spektren). Trotzdem möchte ich zeigen, daß auch die Theorie der Balmerreihe noch wesentlich zu vervollständigen ist durch die Betrachtung nichtkreisförmiger (also im Falle des Wasserstoffatoms elliptischer) Bahnen. Dabei wird zugleich die Sonderstellung des Wasserstoffspektrums beleuchtet: Während die anderen Elemente eine Reihe verschiedener Serien (Hauptserie, Nebenserien und ihre Kombinationen) und verschiedener Serientypen aufweisen (einfache Serien, Dublett-, Triplettserien), hat der Wasserstoff (von dem Viellinienspektrum abgesehen) nur die einzige Balmerreihe. Nach der hier vorzutragenden Auffassung erklärt sich dies daraus, daß in der Balmerreihe eine Reihe von Serien zusammenfallen, daß nämlich jede ihrer Linien auf eine gewisse Anzahl verschiedener Arten entstehen kann, nicht nur durch Kreisbewegungen, sondern auch durch elliptische Bahnen von gewissen Exzentrizitäten, wie sich in allen Einzelheiten durch experimentelle Tatsachen belegen läßt. Diese eigenartige Linienkoinzidenz, die beim Wasserstoff nur durch die besondere Einfachheit der Keplerschen Bewegung oder, was dasselbe ist, durch die besondere Einfachheit der Konstitution des Wasserstoffatoms zustande kommt, kann, wie man leicht übersieht, bei anderen Elementen nicht mehr statt haben. Hier werden vielmehr die den verschiedenen Ellipsenbahnen analogen, aber entsprechend komplizierter gestalteten Bahntypen je zu verschiedenen Linien führen, die sich weiterhin in verschiedene Serientypen anordnen lassen werden. Das allgemeine Serienschema würde dann nicht mehr von zwei ganzen Zahlen n und m , sondern (vorbehaltlich weiterer Verallgemeinerung) von vier ganzen Zahlen n , n' und m , m' abhängen, in der Form

$$\frac{\nu}{N} = \varphi(n, n') - \varphi(m, m'),$$

und die Besonderheit des Wasserstoffs besteht darin, daß hier $\varphi(n, n') = \varphi(n + n') = (n + n')^{-2}$ ist.

Für die allgemeine Auffassung des Naturgeschehens lernen wir aus der Schärfe der Spektrallinien oder aus der ihr Rechnung tragenden Quantentheorie der Spektrallinien: *Die stationären Bahnen der Elektronen im Atom* (und weiterhin im

Molekül) bilden kein Kontinuum, sondern ein Netzwerk. Der Phasenraum, als Mannigfaltigkeit aller denkbaren, auch der nicht stationären Zustände, ist von den Bildkurven der stationären Bahnen maschenartig durchzogen. Die Größe der Maschen ist durch das Plancksche h bestimmt.

§ 1. Allgemeine Formulierung des Quantenansatzes.

Vor jeder Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung hat man sich die Frage nach den gleichwahrscheinlichen Fällen (nach der Richtigkeit der zu benutzenden Würfel) vorzulegen. Auf dem Gebiete der statistischen Mechanik liefert hierfür den einzigen Anhaltspunkt der Liouvillesche Satz. Dieser sagt bekanntlich aus, daß gleichgroße Elemente des „Phasenraumes“ (q, p) gleichwahrscheinlich sind, insofern und weil sie zeitlich ineinander übergeführt werden. q sind die Lagenkoordinaten, p die zugehörigen Impulskoordinaten

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}},$$

T ist die lebendige Kraft, und man hat so viel Koordinaten q und p , als man Freiheitsgrade des Systems hat. Indem man die Elemente $\Pi(dq dp)$ des Phasenraumes betrachtet, operiert man von Anfang an mit kontinuierlichen Wahrscheinlichkeiten. Die Quantentheorie ersetzt diese durch diskrete Wahrscheinlichkeiten und betrachtet statt des Phasenelementes $dq dp$ als Elementarbereich der Wahrscheinlichkeit, nach Planck¹⁾ ein Phasenintegral von endlicher Ausdehnung. Im Falle des linearen Oszillators der Strahlungstheorie (ein Freiheitsgrad) handelt es sich um ein zweifach ausgedehntes Integral in der Phasenebene (q, p):

$$\int dq dp = h;$$

im Falle allgemeinerer Mechanismen von f Freiheitsgraden würde an dessen Stelle zunächst das $2f$ -fach ausgedehnte Integral über den Phasenraum der (q_i, p_i) treten:

$$(a) \quad \int_{i=1}^{i=f} \Pi(dq_i dp_i) = h^f.$$

In der Tat bildet dieses Integral den Ausgangspunkt der in der Einleitung genannten neuesten Arbeiten von Planck.

1) Vgl. z. B. Solvay-Kongreß I, p. 99 der französischen Ausgabe.

Die wie es scheint vollkommene Bestimmtheit der atomistischen Elementarvorgänge, insbesondere die Schärfe der Spektrallinien, verlangt aber bei f Freiheitsgraden nicht eine, sondern f Quantengleichungen zur Festlegung dieser Vorgänge. Planck geht nun so vor, daß er auf Grund sehr allgemeiner Überlegungen die vorstehende eine Quantenbedingung je nach der Natur des Mechanismus und nach der „Kohärenz seiner Freiheitsgrade“ nachträglich zerlegt in mehrere (gegebenenfalls in f) verschiedene Quantenbedingungen. Ich habe dagegen, geleitet durch die Erfahrungen bei der Balmerreihe, von vornherein den Quantenansatz nach den f Freiheitsgraden des Systems zerlegt, indem ich, eine geeignete Wahl der Koordinaten q_i vorbehalten, statt der einen Gleichung (a) die folgenden f Gleichungen postulierte:

$$(b) \quad \int dq_i dp_i = h, \quad i = 1, 2, \dots, f.$$

Natürlich ist die Handhabung dieses weiter gehenden und spezielleren Ansatzes viel bequemer als die Durchführung des vorsichtigeren und allgemeineren Standpunktes von Planck. Daß beide Ansätze in allen bisher untersuchten Fällen zu identischen Resultaten führen, werden wir in § 8 sehen. Eine zwingende Begründung für diese Übereinstimmung kann ich zurzeit nicht geben, ebensowenig, wie ich die Berechtigung des zerlegten Quantenansatzes (b) allgemein begründen kann. Der Ansatz (b) möge daher als unbewiesene und — ebenso wie der Ansatz (a) — vielleicht unbeweisbare Grundlegung der Quantentheorie gelten.

Freilich wäre zu fordern, daß unser Ansatz, wenn er als Fundament der Quantentheorie dienen soll, hinreichend bestimmt formuliert werden sollte. Dazu wäre nötig, einerseits eine allgemeine Regel für die Auswahl der „geeigneten“ Koordinaten q des Systems, andererseits eine Vorschrift über die Grenzen der Integration für jede dieser Koordinaten.

Leider läßt sich eine *allgemeine Regel für die Koordinatenwahl* zurzeit kaum aufstellen; es wird nötig sein, hierfür weitere Erfahrungen an speziellen Beispielen zu sammeln. Bei unseren Problemen werden wir durchweg mit Polarkoordinaten (ebenen und räumlichen) auskommen. Auf eine vielversprechende Regel von Schwarzschild und Epstein über die Koordinatenwahl kommen wir in § 10 zurück.

Bezüglich der Festlegung der Integrationsgrenzen in (b) geben wir folgende Vorschrift: *Es soll jede Koordinate q erstreckt werden über den vollen Bereich, den sie zur eindeutigen Bezeichnung der Phasen des Systems zu durchlaufen hat.* Bei einem zyklischen Azimut in der Ebene ist dieses der Bereich von 0 bis 2π , bei einer Neigung im Raume (geographische Breite ϑ) der doppelt zu durchlaufende Bereich von ϑ_{\min} bis ϑ_{\max} , bei einem Fahrstrahl r das ebenfalls doppelt zu durchlaufende Gebiet von r_{\min} bis r_{\max} bei der betreffenden Bewegung. Demgegenüber hatte ich in meinen ursprünglichen Arbeiten die Vorschrift unter Beschränkung auf periodische und quasiperiodische Bahnen so gefaßt (unter quasiperiodischen Bahnen solche von der Art des sphärischen Pendels verstanden, auf denen jedem Punkte ein späterer zugeordnet werden kann, von dem ab die Bewegung entsprechend verläuft): Es soll in jeder Koordinate q die Integration über die volle Periode der Bahn erstreckt werden. Diese Vorschrift führt zwar für periodische Bahnen zu denselben Ergebnissen wie die obige, nicht aber für die quasiperiodischen relativistischen Keplerellipsen. Infolgedessen ging durch meine ursprünglichen Arbeiten eine Unstimmigkeit der Zahlenwerte mit der Erfahrung, insbesondere hinsichtlich des Wasserstoffdubletts; diese Unstimmigkeit konnte ich erst in einem Nachtrag, eben durch Änderung der Integrationsgrenzen in dem Quantenansatz, heben, wofür ich eine Begründung (durch ein mitgeführtes Koordinatensystem) gab, die ich jetzt nicht mehr für stichhaltig halte. Ich möchte betonen, daß Planck bei seiner konsequenten Strukturierung des Phasenraumes sogleich auf den obigen richtigen Ansatz geführt wurde, den ich erst auf dem Umwege über die Erfahrung gewonnen habe.

Daß man den Veränderlichkeitsbereich der Koordinaten im Phasenraum, nicht denjenigen auf der Bahnkurve als Integrationsbereich zu wählen hat, kann man sich durch folgende Betrachtung verständlich machen, die an die Vorstellungen der statistischen Mechanik anknüpft. Unser mechanisches System sei ein Massenpunkt, der sich um ein Anziehungszentrum auf einer Keplerellipse bewegt. Die statistische Mechanik betrachtet die Gesamtheit aller gleichartigen mechanischen Systeme bei kontinuierlich veränderten Anfangsbedingungen. Halten wir z. B. die Gestalt unserer Ellipse

fest, also auch ihre Periheldistanz, so bleibt noch eine Richtung, etwa die vom Anziehungszentrum nach dem Perihel, für die statistische Auswahl frei. Die Gesamtheit aller unserer Ellipsen wird erhalten, wenn wir das Azimut φ des Perihels von 0 bis 2π variieren lassen. Über diesen Bereich ist daher die Integration nach φ zu erstrecken. Man bemerke nun, daß sich an dieser Überlegung nichts ändert, wenn man von der gewöhnlichen zur relativistischen Mechanik übergeht, wobei die periodische Keplerellipse zu einer quasiperiodischen Bahn mit vorrückendem Perihel wird. Die statistische Mannigfaltigkeit der Bahnen wird auch hier bestimmt durch die von 0 bis 2π variierende Richtung, z. B. nach dem Anfangsperihel. Der Integrationsbereich in φ ist daher auch hier 2π und hängt nicht von der Gestalt der Bahn ab.

Wir wollen unserer Quantenbedingung (b) jetzt eine bequemere Form geben. Indem wir ein bestimmtes der f Koordinatenpaare (q_i, p_i) betrachten und dasselbe weiterhin mit (q, p) bezeichnen, denken wir uns in der q, p -Ebene die Bildkurven einer einfach unendlichen Schar von Bahnkurven konstruiert und betrachten die Fläche zwischen irgend zweien der Bildkurven. Sind die Bildkurven geschlossene, so ist die Fläche direkt definiert. Andernfalls nehmen wir an, daß sie durch Hilfslinien (vgl. das Beispiel des rotierenden Massenpunktes im nächsten Paragraphen) zu geschlossenen ergänzt werden können, infolge irgend welcher Periodizitäts- oder Symmetrieeigenschaft der Koordinate q . Innerhalb der unendlichen Schar unserer Bildkurven zeichnen wir nun eine diskrete Menge aus durch die Forderung (b), nach der die Fläche zwischen der $n-1$ ten und der n ten dieser Kurven gleich h sein soll. Bezeichnen wir die Ordinaten dieser Kurven der Reihe nach mit p_0, p_1, p_2, \dots , so schreibt sich unsere Forderung bei Ausführung der Integration nach p folgendermaßen:

$$\int \int dp dq = \int p_n dq - \int p_{n-1} dq = h,$$

also für $n = 1, 2, 3, \dots$

$$\int p_1 dq - \int p_0 dq = h,$$

$$\int p_2 dq - \int p_1 dq = h,$$

$$\int p_3 dq - \int p_2 dq = h,$$

$$\dots \dots \dots$$

durch Summation folgt:

$$\int (p_n - p_0) dq = nh.$$

Wir wollen annehmen, daß wir als Anfangskurve unseres Systems eine solche wählen können, für die

$$\int p_0 dq = 0$$

ist. Dann vereinfacht sich die vorstehende Gleichung zu

$$(I) \quad \int p_n dq = nh.$$

Die links stehende Größe nennen wir das *Phasenintegral* für die Koordinate q .

Das Phasenintegral soll also für jede Koordinate q ein Vielfaches des Wirkungsquantums sein.

Wir zeigen, daß das Phasenintegral eine notwendig positive Größe ist, daß die Quantenzahl n also eine wirkliche (positive) Zahl ist. Wir denken uns zu dem Ende solche (orthogonale) Koordinaten q benutzt, daß in der quadratischen Form T nur die quadratischen Glieder $(A_i/2)\dot{q}_i^2$, nicht die Produktglieder $\dot{q}_i \dot{q}_k$, auftreten, wobei wegen des positiven Charakters von T die als Funktion der Koordinaten zu denkende Funktion $A > 0$ sein wird. Dann wird der zu $q = q_i$ gehörige Impuls $p = A \dot{q}_i$ und daher das Phasenintegral

$$\int p dq = \int A \dot{q} dq = \int A \dot{q}^2 dt > 0,$$

wegen $dt > 0$, wie behauptet wurde.

Die Einführung orthogonaler Koordinaten in T ist immer möglich; die später zu benutzenden Polarkoordinaten genügen von selbst dieser Bedingung.

Von befreundeter Seite bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, daß Hr. A. Wilson¹⁾ bereits früher als ich den Quantenansatz (I) formuliert hat, und zwar genau gleichlautend mit (I), einschließlich der obigen Vorschrift für die Integrationsgrenzen. Als einzige Anwendung behandelt Hr. Wilson unter Hinzunahme einiger weiterer Hypothesen das Gesetz der schwarzen Strahlung. In einer zweiten Note²⁾ rechnet er beiläufig das Phasenintegral für die r -Koordinate

1) A. Wilson, Phil. Mag. Juni 1915.

2) A. Wilson, Phil. Mag. November 1915.

der Keplerellipse aus, übereinstimmend mit den Gleichungen (9) und (10) unseres § 4. Bestimmte Folgerungen für die Auffassung der Balmerreihe oder für die sonstige Theorie der Spektren werden daraus aber nicht gezogen. Eine Arbeit von Hrn. Ishiwara, auf die Hr. Wilson verweist, und die einen ähnlichen Quantenansatz zu enthalten scheint, war mir nicht zugänglich.

§ 2. **Einfachste Anwendungen, Quantenbedingung für die azimutale Bewegung in der Keplerellipse.**

Wir wenden unseren Quantenansatz (I) zunächst auf zwei wohlbekanntete Beispiele an, den geradlinig schwingenden und den kreisförmig rotierenden Massenpunkt. Da es sich beide Male nur um einen Freiheitsgrad der Bewegung handelt, kann unser Ansatz nichts Neues liefern. Das Charakteristische desselben, die Anwendung auf jede Koordinate einzeln, kommt erst bei einem System von zwei Freiheitsgraden zur Geltung. Als solches behandeln wir anschließend die Keplersche Bewegung.

1. *Der geradlinig schwingende Massenpunkt.* Wir erinnern an eine berühmte, bei Planck nicht hingezeichnete Ellipsenfigur der Planckschen Strahlungstheorie. In der Zustandsebene der q, p ($q =$ Ausschwingung aus der Ruhelage, $p = m \dot{q}$) beschreibt der Resonator eine Ellipse, deren Hauptachsenverhältnis a/b durch die Natur des Resonators gegeben und gleich $2\pi\nu m$ ist ($\nu =$ Eigenschwingungszahl des Resonators,

$$a = \sqrt{2mW}, \quad b = \frac{1}{2\pi\nu} \sqrt{\frac{2W}{m}},$$

$W =$ Energiekonstante). Die Gesamtheit der Bahnen des Resonators bildet also ein System ähnlicher Ellipsen; der Ruhe entspricht die Nullellipse mit $a = b = 0, p_0 = q_0 = 0$. Durch unsere Bedingung (I) werden innerhalb dieses Ellipsensystems diejenigen ausgezeichnet, deren Flächeninhalt gleich nh ist; die bei der Bedingung (I) gemachte Annahme

$$\int p_0 dq = 0$$

ist bei unserer Nullellipse natürlich erfüllt. Die quantenhaft auszuzeichnenden Ellipsen sind also diejenigen, für die

$$ab\pi = nh, \quad \text{also} \quad W = nh\nu$$

gilt. Somit folgt, wie wohl bekannt, im Falle des linearen Resonators die *Vorstellung der Energiequanten $h\nu$ aus der*

Forderung der endlichen Wirkungsquanten h , insbesondere aus der Formulierung dieser Forderung durch unser Phasenintegral.

2. Der rotierende Massenpunkt. Handelt es sich um einen Massenpunkt m , der auf dem Kreise vom Radius a mit der gleichförmigen Winkelgeschwindigkeit ω rotiert, so ist

$$q = \varphi, \quad T = \frac{m}{2} a^2 \dot{\varphi}^2 = \frac{m}{2} a^2 \omega^2,$$

$$p = \frac{dT}{d\dot{\varphi}} = m a^2 \dot{\varphi} = m a^2 \omega = \text{const.}$$

Die Zustände gleichförmiger Rotation werden in der (q, p) -Ebene durch Gerade parallel der q -Achse dargestellt, und zwar durch Stücke solcher Geraden von der Länge 2π , die also z. B. (vgl. Fig. 1) von $q = -\pi$ bis $q = +\pi$ reichen; der Ruhe des Massenpunktes entspricht die Nullgerade $p_0 = 0$, d. h. das Stück der q -Achse von $q = -\pi$ bis $q = +\pi$. Unter diesen Zustandsgeraden zeichnet unser Phasenintegral (I), das sich hier wegen $p = \text{const.}$ sofort zu $2\pi p$ berechnet, diejenigen aus, für welche $2\pi p = n h$ ist. Wir haben also eine unendliche Folge äquidistanter Strecken im Abstände $h/2\pi$; je zwei aufeinanderfolgende bestimmen ein Rechteck vom Flächeninhalt h , entsprechend unserer ursprünglichen Forderung (b) in § 1. Aus demselben Prinzip also, aus dem beim schwingenden Massenpunkt die diskreten Energieelemente $W = nh\nu$ abgeleitet wurden, folgt beim rotierenden Massenpunkt die Forderung der diskreten Impulsmomente $p = nh/2\pi$. Diese ist bekanntlich von Ehrenfest¹⁾ in der Theorie der spezifischen Wärmen eingeführt und bildet nach dem Vorgang von Nicholson die Grundlage der Bohrschen Theorie der Spektrallinien.

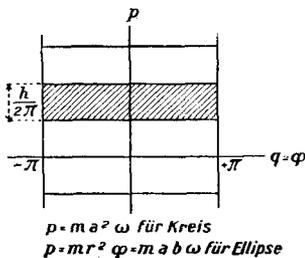


Fig. 1.

3. Die azimutale Quantenbedingung für die Keplersche Bewegung. Es ist der Hauptgegenstand dieser Arbeit, die Anwendung des Ansatzes (I) auf die Keplersche Bewegung zu studieren. Die Keplersche Bewegung finde unter dem Einfluß einer Newtonschen oder Coulombschen Kraft

1) P. Ehrenfest, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1913. p. 451.

statt, zunächst um ein festes Zentrum. Auf die Bewegung im Azimut φ können wir die vorige Figur direkt übertragen. Die zugehörige Impulskoordinate ist hier die Flächenkonstante p , die Zustandskurven werden also wieder Geraden parallel der q -Achse; unser Ansatz (I) zeichnet unter diesen diejenigen quantenhaft aus, für welche gilt

$$(1) \quad \int p \, dq = p \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi p = n h.$$

Wir wollen betonen, daß wir, um unserem quantentheoretischen Standpunkt getreu zu bleiben, die dynamisch definierte Flächenkonstante p , nicht eine durch die mittlere Umlaufgeschwindigkeit ω definierte, nur kinematisch bestimmte Größe dem Quantenansatz unterwerfen müssen. Der Zusammenhang zwischen p und ω ist der folgende:

$$p = m a b \omega = m a^2 \sqrt{1 - \varepsilon^2} \omega$$

(a , b große und kleine Hauptachse der Ellipse, ε numerische Exzentrizität, $a b \omega$ doppelte Fläche der Ellipse, geteilt durch Umlaufzeit, oder mittlere Flächengeschwindigkeit).

Hr. Bohr beschränkt sich fast durchgehends auf die Betrachtung von Kreisbahnen und gibt für Ellipsenbahnen keine bestimmte Quantenvorschrift. Der Bohrsche Quantenansatz für Kreisbahnen,

$$m a^2 \omega = \frac{n h}{2\pi},$$

den wir soeben unter 2. besprochen haben, folgt natürlich für $\varepsilon = 0$ aus unserem Quantenansatz (1) für die Ellipsenbahnen.

Bevor wir auf die Einzelheiten der Keplerbewegung und den Quantenansatz für die radiale Koordinate eingehen, möge eine allgemeinere Frage aufgeworfen werden, die das Verhältnis unserer Theorie zu der Quantenstatistik überhaupt und zu den beiden Planckschen Formulierungen derselben betrifft. Sind unsere quantenhaft ausgezeichneten Bahnen die einzig möglichen stationären Bahnen, oder sind sie nur Grenzfälle von Bereichen verschiedener Wahrscheinlichkeit, in denen auch alle Zwischenfälle möglich sind? Oder anders

ausgedrückt: Liegen in den sämtlichen Phasenebenen (q, p) die unser System vertretenden Bildpunkte notwendig auf den quantenhaft ausgezeichneten Grenzlinien unserer Zustandsgebiete, oder sind sie gleichmäßig über die einzelnen Zustandsgebiete ausgestreut? Planck vertritt bekanntlich jetzt konsequent den zweiten Standpunkt. Die Verhältnisse bei den Spektrallinien scheinen sich aber am natürlichsten dem ersten Standpunkte anzupassen. Es ist vor allem die Schärfe der Spektrallinien, die zusammen mit der Bohrschen Frequenzbedingung eine kontinuierliche Verteilung der Phasenpunkte auszuschließen scheint, wie sie die zweite Plancksche Theorie vorsieht. Sodann die Ausstrahlungsverhältnisse: Unsere stationären Bahnen müssen notwendig gegen die gewöhnliche elektromagnetische Ausstrahlung „immun“ sein — sonst könnten sie nicht stationär und das Atom nicht beständig sein. Dagegen zeigt die Dispersion Bohrscher Moleküle, daß die Nachbarbahnen, in die das System durch äußere Kräfte von auffallenden Lichtwellen versetzt wird, regulär elektromagnetisch strahlen und eben dadurch Refraktion und Dispersion erzeugen. Auch dieser Umstand scheint gegen den zweiten Planckschen Standpunkt zu sprechen, bei dem ja kontinuierliche Emission auch für die Zustände innerhalb der Elementargebiete des Phasenraumes ausgeschlossen wird. Eine Entscheidung zwischen beiden Standpunkten soll in diesen Bemerkungen nicht enthalten sein; wie bekannt, hat der erste hier in gewissem Sinne bevorzugte Standpunkt seine ernstlichen Schwierigkeiten. Aber es soll betont werden, daß bei den weiteren Diskussionen über die allgemeinen statistischen Auffassungen die Schärfe der Spektrallinien und Ähnliches als ein vielleicht entscheidendes Argument berücksichtigt werden muß. Im übrigen wird für alles Folgende am besten angenommen, daß die stationären Atombahnen durch unsere Quantenbedingungen vollkommen bestimmt sind, daß die Bildpunkte der Atomzustände jeweils genau auf den Grenzen der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit liegen. Eigentliche statistische Fragen würden des weiteren erst auftreten, wenn wir die Häufigkeit des Vorkommens der einen oder anderen Atombahn bestimmen wollten. Diese Fragen würden die Intensität der einzelnen Spektrallinien betreffen, werden aber hier nur provisorisch gestreift werden (vgl. § 6).

§ 3. Die Energie der Keplerschen Bewegung.

Bekanntlich benutzt die Bohrsche Theorie noch an einer anderen Stelle einen Quantenansatz, indem sie die emittierte Schwingungszahl durch die Energiedifferenz des Überganges aus der ursprünglichen in die spätere Bahn des Elektrons ausdrückt:

$$(II) \quad h\nu = W_m - W_n.$$

Ich glaube, daß diese Verwendung der Quantentheorie, die *Bohrsche Frequenzbedingung*, trotz ihrer außerordentlichen Leistungsfähigkeit in Hinsicht auf das Kombinationsprinzip der Spektrallinien, doch nur provisorisch ist. Um z. B. beim Starkeffekt die scharfe Polarisation der Zerlegungslinien und die später (§ 7) anzugebende diesbezügliche Regel wirklich zu verstehen, wird es nötig sein, den Übergang im einzelnen zu verfolgen und sich nicht zu begnügen mit einer pauschalen Energiebilanz. Dazu aber müßten ganz neue Gesetze der Mechanik gefunden werden. Handelt es sich doch in der gewöhnlichen Mechanik stets um Vorgänge, bei denen Energie und Impuls im Prinzip erhalten bleiben, hier dagegen um Übergänge, bei denen Energie und Impuls in charakteristischer Weise abgeändert werden.

Um den Bohrschen Ansatz (II), dem wir uns natürlich einstweilen anschließen müssen, verwenden zu können, müssen wir die Energie der Keplerschen Bewegung durch die Flächenkonstante p und die Exzentrizität ε ausdrücken. Wir könnten uns hierbei auf wohlbekannte Tatsachen der Mechanik stützen. Ich ziehe es aber vor, die Formeln kurz abzuleiten, teils wegen anschließender Verallgemeinerungen, teils weil mir die folgende Ableitung besonders einfach scheint.

Nimmt man die Kernladung gleich $+e$ und die Kernmasse zunächst als ∞ an und beschreibt die Bewegung des Elektrons m teils durch rechtwinklige Koordinaten x, y , teils durch Polarkoordinaten r, φ , mit dem Kern als Zentrum, so gilt

$$(2) \quad p = m r^2 \dot{\varphi},$$

$$\frac{d}{dt} m \dot{x} = -\frac{e^2}{r^2} \cos \varphi, \quad \frac{d}{dt} m \dot{y} = -\frac{e^2}{r^2} \sin \varphi.$$

Ersetzt man

$$(3) \quad \frac{d}{dt} \text{ durch } \dot{\varphi} \frac{d}{d\varphi} = \frac{p}{m r^2} \frac{d}{d\varphi}$$

und führt man die Abkürzung $\sigma = 1/r$ ein, so wird

$$\begin{aligned} m \dot{x} &= \frac{p}{r^2} \frac{d}{d\varphi} (r \cos \varphi) = -p \left(\sigma \sin \varphi + \frac{d\sigma}{d\varphi} \cos \varphi \right), \\ m \dot{y} &= \frac{p}{r^2} \frac{d}{d\varphi} (r \sin \varphi) = +p \left(\sigma \cos \varphi - \frac{d\sigma}{d\varphi} \sin \varphi \right). \end{aligned}$$

Statt (2) kann man also schreiben:

$$\begin{aligned} & -\frac{p^2}{mr^2} \frac{d}{d\varphi} \left(\sigma \sin \varphi + \frac{d\sigma}{d\varphi} \cos \varphi \right) \\ &= -\frac{p^2}{mr^2} \cos \varphi \left(\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} + \sigma \right) = -\frac{e^2}{r^2} \cos \varphi, \\ & \frac{p^2}{mr^2} \frac{d}{d\varphi} \left(\sigma \cos \varphi - \frac{d\sigma}{d\varphi} \sin \varphi \right) \\ &= -\frac{p^2}{mr^2} \sin \varphi \left(\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} + \sigma \right) = -\frac{e^2}{r^2} \sin \varphi. \end{aligned}$$

Indem man den Faktor

$$\frac{\cos \varphi}{r^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sin \varphi}{r^2}$$

beiderseits hebt, folgt aus beiden Gleichungen gemeinsam:

$$(4) \quad \frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} + \sigma = \frac{me^2}{p^2},$$

also durch Integration

$$\sigma = \frac{me^2}{p^2} + A \cos \varphi + B \sin \varphi.$$

Nimmt man $\varphi = 0$ zum Perihel, so wird

$$(4a) \quad \left\{ \begin{array}{l} B = 0 \text{ wegen } \frac{d\sigma}{d\varphi} = 0 \text{ für } \varphi = 0, \\ A = \frac{me^2}{p^2} \varepsilon \text{ wegen } \frac{1+s}{1-s} = \frac{\sigma(0)}{\sigma(\pi)} = \frac{1 + \frac{Ap^2}{me^2}}{1 - \frac{Ap^2}{me^2}}. \end{array} \right.$$

Wir erhalten also die gewöhnliche Polargleichung der Ellipse in der Form

$$(5) \quad \sigma = \frac{1}{r} = \frac{me^2}{p^2} (1 + \varepsilon \cos \varphi).$$

Hieraus folgt wegen (3)

$$(6) \quad \begin{cases} \dot{r} = \frac{p}{m r^2} \frac{d r}{d \varphi} = -\frac{p}{m} \frac{d \sigma}{d \varphi} = \frac{e^2}{p} \varepsilon \sin \varphi, \\ r \dot{\varphi} = \frac{p}{m r} = \frac{p}{m} \sigma = \frac{e^2}{p} (1 + \varepsilon \cos \varphi). \end{cases}$$

Für die kinetische Energie erhält man nach (6):

$$\begin{aligned} T &= \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) = \frac{m}{2} \frac{e^4}{p^2} (\varepsilon^2 \sin^2 \varphi + (1 + \varepsilon \cos \varphi)^2) \\ &= \frac{m e^4}{p^2} \left(\frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right), \end{aligned}$$

für die potentielle Energie nach (5):

$$V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{m e^4}{p^2} (1 + \varepsilon \cos \varphi),$$

für die Gesamtenergie also

$$(7) \quad W = T + V = -\frac{m e^4}{2 p^2} (1 - \varepsilon^2).$$

Das Wesentliche an diesem Resultat ist die Art, wie die Exzentrizität ε in dasselbe eingeht. Daß die Gesamtenergie (ebenso wie bei Bohr) mit negativem Zeichen erscheint, braucht uns nicht zu überraschen. Ist sie doch nur bis auf eine willkürliche additive Konstante definiert. Z. B. würden wir nach der Relativitätstheorie noch die weit überwiegende Maßenenergie $m c^2$ und $M c^2$ des Elektrons und des Kernes hinzuzufügen haben, durch welche der Ausdruck für W sofort positiv werden würde.

Tragen wir in (7) unseren Quantenansatz (1) ein und schreiben wir zur Unterscheidung ε_n statt ε , so ergibt sich

$$W = W_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1 - \varepsilon_n^2}{n^2} = -N h \frac{1 - \varepsilon_n^2}{n^2}$$

mit Benutzung des Bohrschen Wertes für die Rydbergsche Konstante N . Dieser Ausdruck von W hängt in kontinuierlicher Weise von der Exzentrizität ε_n ab. Bilden wir in gleicher Weise die Energie W_m für eine andere Bahn von der Exzentrizität ε_m und dem Impulsmomente $2\pi p = m h$, so folgt durch den Quantenansatz (II) nicht die Balmer'sche Serie

$$v = N \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

mit scharfen, ganzzahlig durch m und n definierten Linien, sondern

$$(8) \quad \nu = N \left(\frac{1 - \epsilon_n^2}{n^2} - \frac{1 - \epsilon_m^2}{m^2} \right),$$

also eine Folge von Schwingungszahlen, welche bei kontinuierlich veränderlichen Exzentrizitäten vollkommen unscharf wäre: *keine diskrete Serie, sondern ein verwaschenes Band.*

Wollen wir also dem Elektron nicht überhaupt verbieten, außer Kreisen auch Ellipsenbahnen zu beschreiben, so ergibt sich unabweislich die Forderung, auch die Exzentrizitäten quantenhaft zu arithmetisieren und an gewisse ganzzahlige Werte zu binden.

§ 4. Quantenbedingung für die Exzentrizität.

Wir übertragen den Quantenansatz (I) wörtlich von der azimutalen Koordinate $q = \varphi$ auf die radiale Koordinate $q = r$. Der zugehörige Impuls ist

$$p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m \dot{r}$$

im Falle unendlicher Kernmasse. Wir betrachten unser Phasintegral $\int p \, dq = \int p_r \, dr$ und setzen dasselbe nach (I) gleich einem ganzen Vielfachen n' von h ; also

$$(9) \quad \int p_r \, dr = \int m \dot{r} \, dr = \int_0^{2\pi} m \dot{r} \frac{dr}{d\varphi} \, d\varphi = n' h.$$

Die Integration nach r ist zufolge der Vorschrift in § 1 über den vollen Variabilitätsbereich der r -Koordinate von der Periheldistanz $r_{\min} = (1 - \epsilon)a$ bis zur Apheldistanz $r_{\max} = (1 + \epsilon)a$ und wieder zurück zur Periheldistanz zu erstrecken; indem wir nachträglich φ als formale Integrationsvariable wählen, erzielen wir die einfacheren Integrationsgrenzen Null und 2π und eindeutige Abhängigkeit des Integranden von der Integrationsvariablen.

Zur geometrischen Veranschaulichung unseres Ansatzes (9) betrachten wir in der Phasenebene q, p die Bilder eines Systems von Bahnkurven, indem wir $q = r$ und $p = p_r$ als rechtwinklige Koordinaten benutzen. Die Ordinaten p der aufeinanderfolgenden quantenhaft auszuzeichnenden Kurven des Systems mögen wie in § 1 als p_0, p_1, p_2, \dots unterschieden

werden. p_0 sei im besonderen eine Kreisbahn, für welche also $\dot{r} = 0$, $p_0 = 0$ ist, so daß, wie in § 1 angenommen wurde,

$$\int p_0 dq = 0$$

wird. Unser Bahnsystem sei etwa durch konstante Werte der Flächenkonstante p (für die wir aber hier der Deutlichkeit wegen f schreiben wollen) bei wachsenden Werten der Exzentrizität ε definiert. Die Bildkurven dieses Bahnsystems sind

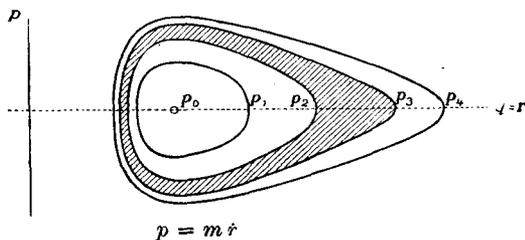


Fig. 2.

sämtlich geschlossene Kurven; jede folgende schließt die vorhergehende ein. Als Gleichung des Systems ergibt sich nach (5) und (6) durch Elimination von φ

$$\frac{p^2}{f^2} + \left(\frac{1}{q} - \frac{m e^2}{f^2} \right)^2 = \left(\frac{m e^2 \varepsilon}{f^2} \right)^2,$$

also eine Gleichung vierter Ordnung zwischen den Variablen p und q mit den Konstanten f und $m e^2/f$ und dem Parameter ε . Der Flächenring zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kurven der Reihe p_0, p_1, p_2, \dots , die durch unsere Quantenbedingung (9) aus der Gesamtschar herausgehoben werden, ist konstant gleich h . Übrigens sind die Einzelheiten der Figur und der Kurvenform für unsere Zwecke belanglos und hier nur der größeren Anschaulichkeit wegen wiedergegeben.

Wir haben nunmehr das Phasenintegral in Gleichung (9) durch die Exzentrizität ε auszudrücken, wobei wir uns auf die früheren Formeln für die Ellipsenbewegung zu stützen haben. Zunächst ist nach der Ellipsengleichung (5)

$$\frac{dr}{d\varphi} = -\frac{1}{\sigma^2} \frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{p^2 \varepsilon}{m e^2} \frac{\sin \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2},$$

andererseits nach (6)

$$m \dot{r} = \frac{m e^2 \varepsilon}{p} \sin \varphi,$$

daher nach (9)

$$(9a) \quad \int p_r dr = p \varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi.$$

Das Integral läßt sich durch partielle Integration umformen und auf ein bekanntes Integral reduzieren. Man hat nämlich:

$$(9b) \quad \varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} = -\varepsilon \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} = \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{1 + \varepsilon \cos \varphi} - 1 \right) d\varphi.$$

Nun ist aber bekanntlich (am bequemsten durch Integration in der komplexen Ebene der Variablen $e^{i\varphi}$ zu verifizieren):

$$(9c) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} = \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}.$$

Man findet also nach (9), (9a), (9b) und (9c):

$$(10) \quad \int p_r dr = 2\pi p \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right) = n' h.$$

Benutzen wir neben dieser radialen die azimutale Quantenbedingung $2\pi p = n h$, so ergibt sich

$$(11) \quad \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 = \frac{n'}{n}, \quad 1 - \varepsilon^2 = \frac{n^2}{(n + n')^2}.$$

Die gewünschte quantenmäßige Heraushebung ausgezeichneter diskreter Werte der Exzentrizität ist damit gefunden. Nunmehr tragen wir diesen Wert in den Energieausdruck (7) ein, zugleich mit $2\pi p = n h$, und erhalten

$$(III) \quad W = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{(n + n')^2} = -\frac{N h}{(n + n')^2}.$$

Dieses Resultat ist von schlagender Bestimmtheit. Nicht nur sind die weiterhin zulässigen Energiewerte ganzzahlig diskret geworden, sondern es hat sich der frühere Nenner n^2 gerade herausgehoben, derart, daß das Resultat nur noch von $n + n'$ abhängt. Die Energie ist also eindeutig bestimmt durch die Summe der Wirkungsquanten, die wir auf die azimutale und die radiale Koordinate beliebig verteilen können.

Es scheint ausgeschlossen, daß ein so präzises und folgenreiches Ergebnis einem algebraischen Zufall zuzuschreiben sein könnte.

Aus dem Energieausdruck (III) ergibt sich nun sofort die Balmerische Serie, wenn wir neben der Bahn mit den Quantenzahlen n, n' (Endbahn des Elektrons) eine zweite mit den Quantenzahlen m, m' (Anfangsbahn des Elektrons) betrachten. Nach der Frequenzbedingung (II) erhält man nämlich

$$(IV) \quad \nu = N \left(\frac{1}{(n+n')^2} - \frac{1}{(m+m')^2} \right),$$

d. h. die Balmerische Serie in neuem Lichte, abhängig von vier ganzen Zahlen, die sich aber beim Wasserstoff sozusagen zufällig auf zwei ganze Zahlen reduzieren. *Durch Zulassung unserer quantenhaft ausgezeichneten Ellipsenbahnen hat die Serie nichts an Linienzahl gewonnen und nichts an Schärfe verloren. Statt des verwaschenen Bandes, von dem wir früher sprachen, haben wir wieder die diskreten Balmerlinien, aber in außerordentlich vervielfachter Mannigfaltigkeit ihrer Erzeugungsmöglichkeiten.*

§ 5. Die zu einer Balmerlinie gehörenden Ellipsenbahnen.

Wir wünschen uns ein Bild zu machen von Anzahl und Gestalt derjenigen Bahnen, welche zu demselben Werte der Energie W Anlaß geben. Es sind dies nach (III) alle diejenigen Ellipsen, für welche $n + n'$ denselben Wert hat, z. B. den Wert $n + n' = 2$ wie in dem ersten Terme der sichtbaren Balmerreihe oder den Wert $m + m' = 3, 4, 5, \dots$ wie in dem zweiten Term.

Nach (1) und (11) ist

$$(12) \quad 2\pi p = nh, \quad 1 - \varepsilon^2 = \frac{n^2}{(n+n')^2}.$$

Aus der Ellipsengleichung (5) folgt für das Perihel ($\varphi = 0$; $r = a(1 - \varepsilon)$) oder das Aphel ($\varphi = \pi$, $r = a(1 + \varepsilon)$):

$$(13a) \quad \frac{1}{a(1 \mp \varepsilon)} = \frac{m e^2}{p^2} (1 \pm \varepsilon), \text{ also } a = \frac{p^2}{m e^2} \frac{1}{1 - \varepsilon^2}.$$

Andererseits ist nach Definition der Exzentrizität

$$(13b) \quad b = \sqrt{1 - \varepsilon^2} \cdot a = \frac{p^2}{m e^2} \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}.$$

Setzen wir die Werte von p und $1 - \varepsilon^2$ aus (12) in (13a, b) ein, so folgt:

$$(14) \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} (n + n')^2, \quad b = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n(n + n').$$

Für die Diskussion kommt namentlich in Betracht, daß die ganzen Zahlen n und n' notwendig positiv sind, wie in § 1 allgemein gezeigt wurde. Wir erhärten diese ebenso einfache wie folgenreiche Tatsache in unserem Falle folgendermaßen: Bei unseren (orthogonalen) Polarkoordinaten $r\varphi$ wird

$$p_r = m \dot{r}, \quad p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi},$$

$$\int p_r dr = \int m \dot{r}^2 dt, \quad \int p_\varphi d\varphi = \int m r^2 \dot{\varphi}^2 dt.$$

Beide Phasenintegrale sind so sicher positiv, als der Fortschritt der Zeit positiv ist. Also haben wir stets eine positive Zahl von Quanten n und n' . Bezüglich der Zulässigkeit des Wertes Null ist folgendes zu bemerken. $n' = 0$ bedeutet nach (12) $\varepsilon = 0$, also eine Kreisbahn, die wir jedenfalls als möglich erklären werden. $n = 0$ aber bedeutet $p = 0$, also Ausartung der Ellipsenfläche in eine doppelt zählende Gerade. Eine solche Bahn ist geometrisch unmöglich, weil sie sozusagen durch den Kern hindurchführen würde, und dynamisch unzulässig, weil dabei die Geschwindigkeit unendlich groß werden müßte. Hier müßte also bereits eine relativistische Ergänzung einsetzen, die wir in Teil II (vgl. besonders § 3) geben. Schließen wir einstweilen relativistische Betrachtungen aus, so ist es nur folgerichtig, auch die Bahnen $n = 0$ als unwirklich auszuschließen; in den folgenden Figg. 3a, b, c sind sie punktiert eingetragen.

Zu den Gleichungen (14) ist zu bemerken, daß a bei gegebenem $n + n'$ fest, b veränderlich ist. Wie es sein muß, gilt nach (12) und (14) stets $0 \leq \varepsilon < 1$, $b \leq a$.

Wir zählen jetzt die bei den Balmerlinien maßgebenden Fälle auf:

$n + n' = 2$, zwei Möglichkeiten.

$$n' = 0, \quad n = 2, \quad \varepsilon = 0, \quad b = a,$$

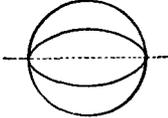
$$n' = 1, \quad n = 1, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad b = \frac{a}{2}.$$

$m + m' = 3$, drei Möglichkeiten.

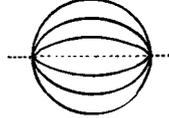
$$m' = 0, \quad m = 3, \quad \varepsilon = 0, \quad b = a,$$

$$m' = 1, \quad m = 2, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{5}}{3}, \quad b = \frac{3}{2} a,$$

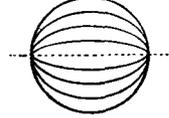
$$m' = 2, \quad m = 1, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{8}}{3}, \quad b = \frac{1}{3} a.$$



$n+n'=2$
Fig. 3 a.



$m+m'=3$
Fig. 3 b.



$m+m'=4$
Fig. 3 c.

$m + m' = 4$, vier Möglichkeiten.

$$m' = 0, \quad m = 4, \quad \varepsilon = 0, \quad b = a,$$

$$m' = 1, \quad m = 3, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{7}}{4}, \quad b = \frac{3}{4} a,$$

$$m' = 2, \quad m = 2, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{12}}{4}, \quad b = \frac{2}{4} a,$$

$$m' = 3, \quad m = 1, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{15}}{4}, \quad b = \frac{1}{4} a$$

usf. Soll H_α erzeugt werden, so kommen dafür als Endbahnen die zwei in Fig. 3a ($n + n' = 2$) verzeichneten, als Anfangsbahnen die drei Bahnen in Fig. 3b ($m + m' = 3$) in Betracht; im ganzen gibt es hiernach

$$2 \cdot 3 = 6$$

Erzeugungsarten für H_α . Ebenso für H_β (Übergang aus einer der vier Bahnen von Fig. 3c ($m + m' = 4$) in eine der zwei Bahnen von Fig. 3a)

$$2 \cdot 4 = 8$$

Erzeugungsarten, allgemein mit $n + n' = N$, $m + m' = M$ die Anzahl

$$(15) \quad N \cdot M.$$

Diese Zahl (15) ist nur arithmetisch bestimmt. Wir werden sie im nächsten Paragraphen auf Grund quantentheoretischer Vermutungen zu verkleinern, im § 7 auf Grund erweiterter Voraussetzungen demgegenüber wieder zu vergrößern haben. In jedem Falle erscheint eine Wasserstofflinie in unserer Auffassung

als eine ziemlich komplizierte Überlagerung verschiedener diskreter Vorgänge.

Zu den Figg. 3a, b, c ist noch zu bemerken, daß sie der Übersichtlichkeit wegen zunächst konzentrisch gezeichnet sind, während sie in Wirklichkeit konfokal verlaufen. Halten wir nämlich in unserer Zeichnung, wie es der Wirklichkeit entspricht, die Lage des Kernes fest, so fallen in jeder Figur nicht die Perihelie und Apele, sondern diejenigen Brennpunkte der verschiedenen Bahnen zusammen, in denen sich der ruhende Kern befindet. Auf diese Weise entstehen aus den Figg. 3a, b, c die Figg. 4a, b, c, welche hiernach die wirklichen Verhältnisse besser darstellen.

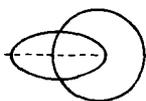


Fig. 4a.



Fig. 4b.



Fig. 4c.

§ 6. Quantenungleichungen und Intensitätsfragen.

Im vorigen Paragraphen wurde die Zahl der verschiedenen Erzeugungsarten einer Balmerlinie durch den Ausdruck (15) bestimmt. Diese Bestimmung war aber nur provisorisch und muß durch Hinzunahme quantentheoretischer Erwägungen und spektraler Erfahrungen verfeinert werden. Von vornherein sei bemerkt, daß die folgenden Überlegungen nicht zwangsläufig aus den bisherigen Voraussetzungen folgen. Sie sind daher hypothetischer als das Vorangehende und hängen von den besonderen Umständen des Versuches ab.

Erster Ansatz der Quantenungleichungen. — Bei der Betrachtung der Energie und des Energieumsatzes im Sinne der Bohrschen Frequenzbedingung (II) ist es uns geläufig zu sagen: Die Energie ist eine positive Größe; bei Prozessen, die von selbst vor sich gehen, kann sie nur abnehmen (durch Energieausstrahlung); bezieht sich m , m' auf die Anfangsbahn, n , n' auf die Endbahn, so folgt hieraus für die Balmerlinien als selbstverständlich

$$m + m' > n + n'$$

Nun zeigten wir aber für die Balmerlinien, daß auch unsere Phasenintegrale und die ihnen proportionalen Quantenzahlen einzeln positive Größen sind. Es liegt nahe anzunehmen, daß

eine Veränderung dieser Größen bei freiwilligen Übergängen ebenso einseitig stattfindet wie die der Energie, nämlich im abnehmenden Sinne. *Hiernach wird man nur solche Übergänge als möglich ansehen, bei denen keine der beiden Quantenzahlen zunimmt.* Man wird also verlangen

$$(16) \quad m \geq n, \quad m' \geq n'.$$

In der Tat haben sich diese am nächsten liegenden „Quantenungleichungen“ bei der Prüfung des verfügbaren Beobachtungsmaterials im großen und ganzen auffallend bewährt, in dem Sinne, daß *Ausnahmen von dieser Regel unter normalen Umständen immer nur mit sehr kleiner Intensität, also in sehr seltenen Fällen, auftreten.*

Hiernach reduziert sich die im vorigen Paragraphen angegebene Zahl (15). Z. B. sind bei H_α von den sechs früher aufgezählten Übergängen nach (16) nur die folgenden vier zulässig:

$$\begin{array}{rcl} m = 3, & m' = 0 & \searrow \\ & & \nearrow n = 2, \quad n' = 0 \\ m = 2, & m' = 1 & \nearrow \\ & & \searrow n = 1, \quad n' = 1 \\ m = 1, & m' = 2 & \nearrow \end{array}$$

Ebenso fallen bei H_β, H_γ, \dots je zwei Übergänge fort. Die Anzahl der Erzeugungsarten würde mit $n + n' = N$ und $m + m' = M > N$ allgemein betragen:

$$(17) \quad N(M - N + 1),$$

z. B. bei der von Ritz und Paschen entdeckten ultraroten Kombinationslinie des Wasserstoffs $N = 3, M = 4$

$$3 \cdot 2 = 6.$$

Es sei bemerkt, daß die analoge Linie von ionisiertem Helium für uns in Teil II von hervorragender Wichtigkeit werden wird. Diese Heliumlinie ist es vornehmlich, die uns veranlaßt, eine zweite Möglichkeit für die Quantenungleichungen in Erwägung zu ziehen. Es zeigt sich nämlich, daß *unter normalen Umständen die Quantenungleichung*

$$(18) \quad m' \geq n'$$

ausnahmslos gilt, während die Bedingung $m \geq n$ nur im *groben richtig ist*; bei verfeinerter Beobachtung stellen sich Linien

heraus, welche diese Bedingung verletzen. Dabei ist folgendes zu betonen: Nach unserem bisherigen Standpunkt (gewöhnliche Mechanik) fallen die verschiedenen Erzeugungsarten einer Balmerlinie genau zusammen und ist daher eine Prüfung der Quantenungleichungen an der Erfahrung unmöglich. Wir werden aber in Teil II sehen, daß wegen der veränderlichen Masse des Elektrons (relativistische Mechanik) dieses Zusammenfallen nur angenähert ist und daß jede Erzeugungsart zu einer gesonderten Linie Anlaß gibt. Infolgedessen gestattet die Feinstruktur der Wasserstoff- und der wasserstoffähnlichen Linien, unsere Quantenungleichungen an der Erfahrung zu prüfen: sie führt zu dem Ergebnis, daß bei der gewöhnlichen Gleichstromanregung die Bedingungen (18) genau, die Bedingungen (16) nur im groben gelten.

Eine Trennung der verschiedenen Erzeugungsarten in größerem Maßstabe als die Relativität, bewirkt ein äußeres elektrisches Feld (*Starkeffekt*). Wie ich schon in der ersten Fassung dieser Untersuchung vermutete und wie inzwischen durch die Epsteinsche Arbeit bestätigt wurde, ist daher die Komponentenzahl der Balmerlinien im Starkeffekt für die Frage der Quantenungleichungen besonders lehrreich. Nicht nur macht das Anwachsen der Komponentenzahl mit der Seriennummer deutlich, wie sich mit wachsender Seriennummer die Erzeugungsmöglichkeiten der Balmerlinien vervielfachen, sondern man überzeugt sich aus dem Epsteinschen Vergleich der beobachteten und errechneten Komponenten, daß eine mit (16) und (18) analoge, grobe und feinere Quantenungleichung auch hier besteht. Die Verhältnisse sind nur analog denen der feldfreien Balmerlinien, nicht damit identisch, weil beim Starkeffekt (ebenso wie im folgenden Paragraphen) drei Quantenzahlen statt der bisherigen zwei auftreten. Epstein bezeichnet dieselben mit n_1, n_2, n_3 (bzw. m_1, m_2, m_3), wobei n_1, n_2 und m_1, m_2 parabolische, n_3 und m_3 azimutale Quanten sind. Die ersteren gehören nämlich (vgl. § 10) zu parabolischen Koordinaten, die man in einer Ebene durch die Krafttrichtung einführt; die letzteren beziehen sich auf ein Azimut, das man um die Krafttrichtung herum zählt. Die Quanten n_3 und m_3 bedeuten ebenso wie unsere azimutalen Quanten n und m (bis auf den Faktor h) Flächenkonstanten. Die Epsteinschen Feststellungen kommen nun

auf folgendes hinaus: Setzt man $n' = n_1 + n_2$, $n = n_2$ und entsprechend $m' = m_1 + m_2$, $m = m_3$, so bleiben unsere Bedingungen (16) und (18) als gröbere und exakte Regel auch für den Starkeffekt bestehen; das azimutale Quantum kann also auch hier ausnahmsweise zunehmen, wobei die betreffende Linie stets sehr schwach ist; die Summe der parabolischen Quanten, welche die Rolle des früheren radialen Quantums übernimmt, kann niemals zunehmen.

Von dem jetzigen Standpunkte aus gesehen, sieht das Schema der Quantenübergänge z. B. bei H_α so aus:

$$\begin{array}{rcl}
 m = 3, \quad m' = 0 & \searrow & \\
 & & n = 2, \quad n' = 0, \\
 m = 2, \quad m' = 1 & \nearrow & \\
 & & \\
 m = 1, \quad m' = 2 & \nearrow & n = 1, \quad n' = 1.
 \end{array}$$

Die Balmerlinien $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, \dots$ besitzen hiernach 5, 7, 9, ... Erzeugungsarten (und bestehen, wie in Teil II gezeigt werden wird,* aus ebensoviel Linien bzw. Satelliten). Allgemein ergibt sich mit $m + m' = M$, $n + n' = N$ als Anzahl der nach (18) zulässigen Übergänge

$$(19) \quad N \left(M - \frac{N-1}{2} \right).$$

Diese Zahl liegt natürlich zwischen den beiden Zahlen (15) und (17), indem bei (15) alle arithmetisch möglichen Übergänge mitgezählt wurden, bei (17) aber die Übergänge durch die engeren Bedingungen (16) beschränkt wurden.

Die aus (18) sich ergebende Feinstruktur hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den sogenannten vollständigen Rydbergschen Dubletts und Tripletts, die bei der ersten Nebenserie der Elemente, besonders von höherem Atomgewicht, beobachtet werden. Doch wollen wir hierauf erst in Teil II, § 9, eingehen.

Intensitätsfragen. — Die Frage der Quantenungleichungen ist im Grunde eine Intensitätsfrage: die genaue Quantenungleichung (18) behauptet, daß gewisse Linien die Intensität Null haben, die im groben geltende Bedingung (16), daß andere Linien eventuell mit geringer Intensität auftreten können. Wenn wir nun auch am Ende von § 2 die Intensitätsfragen im allgemeinen zurückgeschoben haben, wollen

wir hier doch etwas über die verhältnismäßige Häufigkeit des Auftretens der in den Figg. 3a, b, c gezeichneten Bahnen und die daraus zu folgernde mutmaßliche Stärke der zugehörigen Komponenten aussagen, mehr, um eine bestimmte Regel für die späteren Zeichnungen zu haben, als um damit quantitative physikalische Behauptungen aufzustellen. Die punktierte Bahn in Figg. 3a, b, c haben wir für unmöglich erklärt (Häufigkeitsmaß Null); den Kreis werden wir für die wahrscheinlichste Bahn halten (wir legen ihm z. B. das Häufigkeitsmaß 1 zu). Dann liegt es nahe, die Ellipsenbahnen der Figg. 3a, b, c der Reihe nach zu bewerten bzw. mit den Häufigkeitsmaßen $\frac{1}{2}$; $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$; $\frac{3}{4}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{1}{4}$ und allgemein mit

$$\frac{m}{m+m'}$$

Daraus folgt dann weiter für die Intensität einer Linie, die dem Übergange von (m, m') zu (n, n') entspricht, bei einfachsten Annahmen:

$$(20) \quad J = \frac{n}{n+n'} \cdot \frac{m}{m+m'}$$

vorausgesetzt, daß dieser Übergang nicht durch Quantengleichungen behindert ist. Das Intensitätsmaß ist so getroffen, daß die stärkste Linie der Feinstruktur, die dem Übergang von Kreis zu Kreis entspricht, mit der Intensität 1 versehen ist. Unsere Regel (20) ist aber noch zu ergänzen durch die Vorschrift, daß bei Verletzung der Bedingungen (16) oder (18) die Intensität „klein“ oder Null sein soll.

Für H_α und H_β ergeben sich sonach folgende Schemata:

	m	m'	n	n'	J
H_α	3	0	2	0	1
	2	1	2	0	$\frac{2}{3}$
	1	2	2	0	klein
	3	0	1	1	0
	2	1	1	1	$\frac{1}{3}$
	1	2	1	1	$\frac{1}{6}$
H_β	4	0	2	0	1
	3	1	2	0	$\frac{3}{4}$
	2	2	2	0	$\frac{1}{2}$
	1	3	2	0	klein
	4	0	1	1	0
	3	1	1	1	$\frac{3}{8}$
	2	2	1	1	$\frac{1}{4}$
	1	3	1	1	$\frac{1}{8}$

Unsere Intensitätsregel wird, ebenso wie unsere Angaben über die Komponentenzahl, natürlich erst dann praktisch, wenn wir uns von der Möglichkeit der Auflösung der Feinstrukturen überzeugt haben. Hiervon handelt Teil II. Insbesondere gibt Fig. 2 daselbst eine graphische Darstellung der vorangehenden Schemata für H_α und H_β . Weitere Beispiele in den dortigen Figg. 3, 4, 5, 6.

Wie gesagt, will unsere Intensitätsregel nur einen vorläufigen und ungefähren Anhalt geben. Auch empirisch pflegt ja die Intensität nur ungenau geschätzt zu werden und in höherem Grade, als die Lage der Linien, von den näheren Umständen der Anregung abzuhängen.

Es ist nun sehr merkwürdig, daß Paschen bei der oben genannten He-Linie eine Form der Anregung gefunden hat, welche *die Gültigkeit unserer Quantenungleichungen in der einen oder anderen Form aufzuheben scheint: die stoßweise Anregung durch Entladung großer Elektrizitätsmengen*. Hier wird also nicht nur die Bedingung $m \geq n$, sondern auch die Bedingung $m' \geq n'$ durchbrochen. Es treten scheinbar alle NM -Linien auf, die nach (15) möglich sind. *Gleichzeitig scheint in diesem Falle unsere Intensitätsregel (20), soweit sich dies nach dem bloßen Anblick beurteilen läßt, genau zu gelten*. Da in diesem Falle die Behinderung durch Quantenungleichungen augenscheinlich fortfällt, liegen die Verhältnisse für die Ausbildung der idealen Intensitäten vielleicht einfacher wie bei der gewöhnlichen Anregung durch Gleichstrom. Wir kommen auf diese Anregung in Teil II, § 10, zurück, wo sie uns für die Bestimmung der idealen Größe des Wasserstoffdubletts wichtig werden wird. Natürlich darf man aus dem einzelnen Fall keine weitgehenden Schlüsse ziehen. Immerhin ist es für die Beurteilung der Quantenungleichungen und der Intensitätsfragen lehrreich, daß diese von den näheren Umständen der Anregung des Leuchtens abhängen; man kann also nicht erwarten, daß sie einer so einfachen und allgemeingültigen Theorie zugänglich sind wie die Lage der Linien.

§ 7. Quantenbedingung für die Lage der Bahn im Raume.

Von unseren beiden Quantenzahlen n und n' bestimmt n die *Größe* der Bahn (genauer gesagt: die in der Zeiteinheit vom Radiusvektor überstrichene Fläche, vgl. Gl. (1)), n' die

Gestalt der Bahn (vgl. Gl. (11), wo die Exzentrizität durch das Verhältnis n'/n dargestellt wird). Es entsteht die Frage, ob sich auch die Lage der Bahn „quanteln“ läßt.

Dazu muß allerdings wenigstens eine Bezugsrichtung oder eine Bezugsebene im Raume ausgezeichnet sein, sei es durch ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld oder durch die Konstitution des Kernes selbst, z. B. einen diesen umgebenden Elektronenring. Bei dem kräftefreien Wasserstoffkern dagegen ist die Lage der Bahnebene aus Mangel an allen Bezugsstücken physikalisch unbestimmt und daher auch nicht quantentheoretisch bestimmbar. Wenn wir trotzdem eine Quantenbedingung für die räumliche Lage der Bahn am Wasserstoffmodell entwickeln werden, so ist dies folgendermaßen gemeint: Wir denken uns durch eine (äußere oder innere) physikalische Ursache eine Richtung im Raum ausgezeichnet, lassen aber die Stärke derselben zu Null abnehmen, so daß wir wieder genau dieser Ursache quantitativen Verhältnisse haben wie bei der Bewegung im Felde des reinen Wasserstoffkernes, aber mit der Möglichkeit der Orientierung gegen eine Vorzugsrichtung (oder Vorzugsebene). Diese Richtung können wir dann zur Achse, diese Ebene zur Äquatorebene eines räumlichen Polarkoordinatensystems r, ϑ, ψ wählen; vgl. Fig. 5, in welcher der Kreis KP nicht die Bahn selbst, sondern die Spur der Bahnebene auf der Einheitskugel bedeutet.

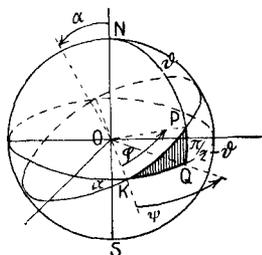


Fig. 5.

Sei α die Neigung der Bahnebene gegen die Äquatorebene des Polarkoordinatensystems, φ das in der Bahnebene gemessene Azimut; φ und ψ mögen beide von der „Knotenlinie“ OK aus gezählt werden, d. h. von der Schnittlinie der Bahnebene mit der Äquatorebene. Den drei Koordinaten ψ, ϑ, r entsprechend haben wir jetzt drei Quantenbedingungen:

$$(21) \quad \int_0^{2\pi} p_\psi d\psi = n_1 h, \quad \int p_\vartheta d\vartheta = n_2 h, \quad \int p_r dr = n' h.$$

Die angeschriebenen Integrationsgrenzen im ersten Phasenintegral entsprechen (vgl. § 1) dem Variabilitätsbereich des

betreffenden Winkels; die Grenzen des dritten Phasenintegrals sind wie früher durch r_{\min} und r_{\max} bestimmt. Dieses Integral läßt sich daher wie in § 4 ausrechnen und liefert (vgl. Gl. (10))

$$(21a) \quad 2\pi p \left(\frac{1}{\sqrt{1-\delta^2}} - 1 \right) = n' h.$$

p ist wie früher die Flächenkonstante für die Bahnebene, das ganze Impulsmoment. Da der Flächensatz auch für die Äquator-ebene gilt, ist auch $p_\psi = \text{const.}$, und zwar berechnet sich p_ψ als Komponente des ganzen Impulsmomentes p :

$$p_\psi = p \cos \alpha.$$

Daraufhin liefert die erste Gleichung (21)

$$(21b) \quad 2\pi p \cos \alpha = n_1 h,$$

und es bleibt nur noch die zweite Gleichung (21) zu behandeln.

Nun ist

$$T = \frac{m}{2} (r^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi}^2),$$

also

$$p_\vartheta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\vartheta}} = m r^2 \dot{\vartheta}.$$

Da andererseits gilt

$$p = m r^2 \dot{\varphi},$$

können wir schreiben:

$$p_\vartheta = p \frac{d\vartheta}{d\varphi}, \quad \int p_\vartheta d\vartheta = p \int_0^{2\pi} \left(\frac{d\vartheta}{d\varphi} \right)^2 d\varphi.$$

Die Integration nach ϑ wäre von $\vartheta_{\min} = \pi/2 - \alpha$ bis $\vartheta_{\max} = \pi/2 + \alpha$ und wieder zurück bis ϑ_{\min} zu erstrecken; dem entspricht in φ die Integration von Null bis 2π . Den Zusammenhang zwischen ϑ und φ entnimmt man aus dem schraffierten sphärischen Dreieck KPQ der Fig. 5. Nach dem Sinussatz ist

$$\cos \vartheta = \sin \alpha \sin \varphi,$$

also

$$-\sin \vartheta \frac{d\vartheta}{d\varphi} = \sin \alpha \cos \varphi, \quad \left(\frac{d\vartheta}{d\varphi} \right)^2 = \frac{\sin^2 \alpha \cos^2 \varphi}{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi}.$$

Daher unser Phasenintegral

$$\int p_{\vartheta} d\vartheta = p \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \alpha \cos^2 \varphi}{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi} d\varphi.$$

Eine einfache Umformung des Zählers ergibt

$$\int p_{\vartheta} d\vartheta = p \int_0^{2\pi} \frac{1 - \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi}{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi} d\varphi = p(2\pi - \cos^2 \alpha J).$$

Hier ist zur Abkürzung gesetzt

$$\begin{aligned} J &= \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi} = \int_0^{2\pi} \frac{2 d\varphi}{1 + \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha \cos 2\varphi} \\ &= \frac{1}{1 + \cos^2 \alpha} \int_0^{4\pi} \frac{d\chi}{1 + \eta \cos \chi}, \quad \eta = \frac{\sin^2 \alpha}{1 + \cos^2 \alpha}, \quad \chi = 2\varphi. \end{aligned}$$

Dieses Integral hat genau die Form des in Gleichung (9c) ausgewerteten. Daher ergibt sich mit Rücksicht auf das verdoppelte Integrationsgebiet:

$$J = \frac{4\pi}{1 + \cos^2 \alpha} \frac{1}{\sqrt{1 - \eta^2}} = \frac{2\pi}{\cos \alpha},$$

letzteres wegen der Bedeutung von η . Also schließlich

$$(21c) \quad \int p_{\vartheta} d\vartheta = 2\pi p(1 - \cos \alpha) = n_2 h.$$

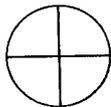
Aus den Gleichungen (21b, c) folgt nun

$$(22) \quad 2\pi p = (n_1 + n_2) h, \quad \cos \alpha = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Hiermit ist unser Ziel, die Quantelung der räumlichen Lage, erreicht. $\cos \alpha$ kann nur gewisse rationale Werte annehmen.

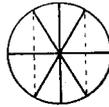
Das Nähere zeigen die Figg. 6. Wir setzen $n_1 + n_2 = n$ und haben $n + 1$ quantenmäßig ausgezeichnete Werte von $\cos \alpha$, unter denen sich stets die Werte 0 und 1 befinden (für $n_1 = 0$ bzw. $n_2 = 0$). Die Anzahl der ausgezeichneten Werte von α beträgt demnach $2n$, da die Werte $\alpha = 0$ und $\alpha = \pi/2$ einfach, alle übrigen Werte doppelt zu rechnen sind. Die maschenartige Struktur des Phasenraumes, von der in der Einleitung die Rede war, wird durch diese Figg. 6 besonders augenfällig.

Die Bedeutung von $n = n_1 + n_2$ ist genau die frühere, wie aus dem Zusammenhang von n und p in der ersten Gleichung (22) hervorgeht. Indem wir n in zwei Zahlen n_1 und n_2 zerlegen, was auf $n + 1$ Arten geschieht, erhöhen wir entsprechend die Anzahl der verschiedenen Erzeugungsmöglichkeiten einer Balmerlinie. Vom Standpunkte der gewöhnlichen Mechanik aus entstehen hierdurch natürlich keine neuen Linien, da die Energie der Bewegung nur von der Quantensumme $n_1 + n_2 + n'$ abhängt. Insbesondere entspricht dem



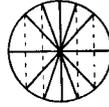
n = 1

Fig. 6 a.



n = 2

Fig. 6 b.



n = 3

Fig. 6 c.

Umklappen einer der Bahnen von Fig. 6 in eine andere Bahn der gleichen Figur die Energiedifferenz Null. Während aber die früher aufgezählten Erzeugungsarten relativistisch getrennt werden, ist das mit den neu hinzukommenden Erzeugungen auch relativistisch nicht der Fall. In der Tat fehlt ja auch bei relativistischer Behandlung die Bezugsrichtung, an der wir die Lage der Bahnebene im Raume messen könnten; auch die relativistische Energie der Keplerellipse (vgl. Teil II, § 2) hängt dementsprechend nur von der Quantensumme $n_1 + n_2 = n$ ab.

In Hinsicht auf die physikalischen Anwendungsmöglichkeiten dieser Überlegungen fügen wir nur noch zwei Bemerkungen hinzu:

1. Das Auftreten scharfer Polarisierungen bei der elektrischen und magnetischen Zerlegung der Spektrallinien ist vom Standpunkte des Bohrschen Modelles aus völlig unverständlich, solange man nur mit azimutalen und radialen Quanten arbeitet. Die hier eingeführten „Richtungsquanten“ geben die erste Möglichkeit einer Beziehung zwischen Polarisation und räumlicher Lage der Bahnebene, so wie umgekehrt die Tatsache der Polarisierungen eine geordnete Lage der Bahnebenen fordert. In der Tat ist es Epstein in der mehrfach genannten Arbeit über den Starkeffekt gelungen, eine durchgreifende empirische Polarisationsregel im Anschluß an eine

Quantenzahl aufzustellen, die mit der Lage der Bahn zusammenhängt. Sie heißt bei Epstein n_3 und entspricht ihrer Definition nach (durch die Flächenkonstante in der Äquatorebene) unserem obigen n_1 (mutatis mutandis, da bei Epstein, vgl. unten § 10, die Koordinaten anders zu wählen sind wie bei uns). Die Epsteinsche Polarisationsregel lautet nun folgendermaßen: *Es entsteht eine p-Komponente, wenn die genannte Quantenzahl beim Übergange von der ersten in die zweite Bahn um eine gerade Zahl, eine s-Komponente, wenn sie um eine ungerade Zahl von Einheiten springt.* An ein Verständnis dieser reichlich bizarren Polarisationsregel ist wohl erst dann zu denken, wenn es gelingt, im Sinne des Anfanges von § 3 die Bohrsche Frequenzgleichung in ein äquivalentes Bewegungsgesetz für den Übergang aus der ersten in die zweite Bahn umzudeuten.

2. Für die Darstellung des Starkeffektes (selbst in dem hier angenommenen Limes einer verschwindenden Feldstärke) sind die Formeln dieses Paragraphen ungeeignet, wie der Vergleich mit der Epsteinschen Arbeit zeigt. Dagegen könnten sie für den Zeemaneffekt nützlich sein. Wir begründen dies durch folgende Symmetriebetrachtung: In dem Polarkoordinatensystem der Fig. 5 sind die Richtungen ON und OS gleichberechtigt; die Nord-Süd-Achse ist also zweiseitig, im Gegensatz zu dem polaren Charakter eines elektrischen Feldes. Dagegen ist die Äquatorebene der Fig. 5 eindeutig ausgezeichnet. Dies entspricht der Symmetrie eines magnetischen Feldes, dessen Kraftlinien senkrecht zu dieser Ebene verlaufen. In der Tat zeigen Betrachtungen, die an die Rechnungen dieses Paragraphen anschließen und dieselben durch Einführung eines Magnetfeldes ergänzen, auffallende Analogien zu den Tatsachen des Zeemaneffektes, sowohl in Hinsicht auf die Linienverschiebung wie auf die Polarisations.¹⁾

§ 8. Vergleich mit der Planckschen Theorie.

Wie in § 1 betont, führt unsere Quantenforderung (I) in allen bisher behandelten Fällen zu denselben Ergebnissen

1) Anm. bei der Korrektur. Ich habe dies inzwischen in der Physikalischen Zeitschrift 1916 näher ausgeführt: „Zur Theorie des Zeeman-Effektes der Wasserstofflinien, mit einem Anhang über den Stark-Effekt“.

wie die allgemeinere Strukturtheorie des Phasenraumes von Planck. Dies trifft nicht nur zu bei den Systemen von einem Freiheitsgrad (§ 2), wo die Übereinstimmung selbstverständlich ist, sondern auch bei dem Keplerschen Problem. In der Tat sind die diesbezüglichen Resultate Plancks¹⁾ mit unseren Ergebnissen in § 5 völlig identisch. Hr. Planck hat dies inzwischen näher ausgeführt, Ann. d. Phys. 50. p. 401. Eine Abweichung bestand aber ursprünglich in der weiteren Verwertung dieser Formeln für die Theorie der Spektrallinien. In dieser Hinsicht glaube ich, daß die in Teil II und III zu besprechenden Erfahrungstatsachen für meine Behandlung entscheiden. Indessen kann diese Frage gegenwärtig ausscheiden; es möge sich hier vielmehr um die für die eigentliche Quantentheorie wichtigere Frage handeln: *Kann mein direkter Quantenansatz für die Phasenintegrale die allgemeinen Überlegungen Plancks ersetzen?*

Als Material zu dieser Frage behandle ich den von Planck²⁾ untersuchten räumlichen harmonischen Oszillator nach meiner Methode. Die Bindung des Oszillators sei quasielastisch-isotrop. Die Bahn ist eine Ellipse. Sind $x y$ und $r \varphi$ die Koordinaten des Massenpunktes in der Bahnebene, a und b die Hauptachsen der Ellipse und zählt man t von der Lage $x = +a$, $y = 0$ an, so sind die Bewegungsgleichungen

$$x = a \cos \omega t, \quad y = b \sin \omega t ;$$

die Flächenkonstante wird

$$p = m a b \omega .$$

Unsere azimutale Quantenbedingung verlangt

$$(23) \quad 2\pi p = 2\pi m \omega a b = n h .$$

Für die radiale Quantenbedingung bilden wir

$$r \dot{r} = x \dot{x} + y \dot{y} = - (a^2 - b^2) \omega \cos \omega t \sin \omega t ,$$

$$\dot{r}^2 = (a^2 - b^2)^2 \omega^2 \frac{\cos^2 \omega t \sin^2 \omega t}{a^2 \cos^2 \omega t + b^2 \sin^2 \omega t} .$$

1) M. Planck, Berliner Akad. d. Wiss. 16. Dezember 1915.

2) M. Planck, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1915. p. 445. Vgl. auch Ann. d. Phys. l. c. § 9.

Daher bei Einführung von $2 \omega t = \chi$

$$\begin{aligned} \int p_r dr &= m \int \dot{r}^2 dt = \frac{m(a^2 - b^2)^2 \omega^2}{4} \int \frac{\sin^2 2\omega t dt}{\frac{a^2 + b^2}{2} + \frac{a^2 - b^2}{2} \cos 2\omega t} \\ &= \frac{m(a^2 - b^2)^2 \omega}{4(a^2 + b^2)} \int \frac{\sin^2 \chi d\chi}{1 + \eta \cos \chi}, \quad \eta = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}. \end{aligned}$$

Die Frage der Integrationsgrenzen fordert hier ein Wort der Erläuterung. Unsere Regel „von r_{\min} bis r_{\max} und zurück zu r_{\min} “ bedeutet hier: von

$$\omega t = -\frac{\pi}{2} \quad \text{bis} \quad \omega t = +\frac{\pi}{2},$$

also von

$$\chi = -\pi \quad \text{bis} \quad \chi = +\pi.$$

Diese Regel führt also hier, anders wie bei der Keplerellipse, zu einer Integration über die Hälfte der Bahn. Daß diese Regel auch jetzt zutrifft, folgt (mit Benutzung einer freundlichen brieflichen Bemerkung von Hrn. Planck) daraus, daß sich in der zweiten Hälfte der Bahn der Bewegungszustand in Hinsicht auf die r -Koordinate wiederholt, daß also die halbe Bahn bereits den ganzen Phasenbereich der r -Koordinate darstellt.

Nun folgt durch leichte Umformung

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 \chi d\chi}{1 + \eta \cos \chi} = \left(1 - \frac{1}{\eta^2}\right) \int \frac{d\chi}{1 + \eta \cos \chi} + \frac{2\pi}{\eta^2} = \frac{2\pi}{\eta^2} \left\{1 - \sqrt{1 - \eta^2}\right\}.$$

Nach der Bedeutung von η ist aber

$$\sqrt{1 - \eta^2} = \frac{2ab}{a^2 + b^2}, \quad 1 - \sqrt{1 - \eta^2} = \frac{(a - b)^2}{a^2 + b^2}.$$

Setzt man alles dies in die radiale Quantenbedingung ein, so ergibt sich

$$(24) \quad \int p_r dr = \frac{\pi}{2} m \omega (a - b)^2 = n' h.$$

Die Gleichungen (23) und (24) stimmen vollständig überein mit Gleichung (65) von Planck in der soeben in Anm. 2) zitierten Arbeit. Dadurch wird der Eindruck befestigt, daß unsere speziell und bestimmt formulierte Quantenvorschrift die allgemeine Auflösung des von Planck gestellten Problems enthält. Zu fordern bliebe nur noch (vgl. § 1) eine Ergänzung unserer Vorschrift in bezug auf die Wahl der Koordinaten.

In der Sprache der mehrdimensionalen Geometrie läßt sich das Verhältnis unseres und des Planckschen Stand-

punktes für ein System von f Freiheitsgraden so bezeichnen: Planck teilt den $2f$ -dimensionalen Phasenraum in Zellen vom Rauminhalte h^f (vgl. Gl. (a) in § 1) und bestimmt die Gestalt der Zellen für jedes System durch besondere Betrachtungen. Wir behaupten, daß die Zelle f -fach zylindrisch ist, daß sie nämlich, auf jede der (geeignet gewählten) Koordinatenebenen (q, p) projiziert, den Flächeninhalt h ergibt (vgl. Gl. (b) in § 1); man kann die Zelle konstruieren, indem man über jedem dieser Flächeninhalte h als Basis je einen geraden Zylinder errichtet und diese f Zylinder zum Schnitt bringt.

§ 9. Ergänzung betreffend die Mitbewegung des Kernes.

Der in (III), § 4, benutzte Wert für die Rydbergsche Konstante N ist bekanntlich nur insoweit richtig, als wir die Elektronenmasse gegen die Masse des Kernes vernachlässigen können. Bei Berücksichtigung der Endlichkeit der Kernmasse tritt an Stelle von m die unten zu definierende, aus Elektronenmasse und Kernmasse resultierende Masse μ . Wir benutzen diese inzwischen experimentell gesicherte Tatsache, um unseren Quantenansatz (I) auf endliche Kernmasse zu erweitern.

Zu dem Ende setzen wir zunächst die Formeln für die Bewegung von Elektron und Kern um ihren gemeinsamen Schwerpunkt her. Sind $XYR\Phi$ bzw. $xyr\varphi$ rechtwinklige und Polarkoordinaten für Kern und Elektron mit dem Schwerpunkt als Anfangspunkt, so hat man zunächst als Flächensatz:

$$(25) \quad p = m r^2 \dot{\varphi} + M R^2 \dot{\Phi}.$$

Bezeichnet man den jeweiligen Abstand von Kern und Elektron mit ϱ

$$\varrho = R + r$$

und beachtet, daß nach dem Schwerpunktsatz ist

$$(26) \quad M R = m r, \quad \Phi = \varphi + \pi,$$

so ergibt sich

$$(27) \quad R = \frac{m}{M+m} \varrho, \quad r = \frac{M}{M+m} \varrho, \quad \text{also } p = \mu \varrho^2 \dot{\varphi}$$

mit der Abkürzung μ für die „resultierende Masse“

$$(28) \quad \mu = \frac{mM}{m+M}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}.$$

Die Bewegungsgleichungen lauten:

$$(29) \quad \begin{cases} \frac{d}{dt} \dot{X} = -\frac{1}{M} \frac{e^2}{\varrho^2} \cos \Phi, & \frac{d}{dt} \dot{Y} = -\frac{1}{M} \frac{e^2}{\varrho^2} \sin \Phi, \\ \frac{d}{dt} \dot{x} = -\frac{1}{m} \frac{e^2}{\varrho^2} \cos \varphi, & \frac{d}{dt} \dot{y} = -\frac{1}{m} \frac{e^2}{\varrho^2} \sin \varphi. \end{cases}$$

Bildet man die Differenz der untereinander stehenden Gleichungen und schreibt ξ, η für $x-X, y-Y$, so erhält man, wie bekannt, wieder die früheren Gleichungen (2) mit $\xi \eta \mu \varrho$ statt $x y m r$. Es folgt also bei gleicher Rechnung wie in § 3 die Bahngleichung (5) und bei entsprechend zu ergänzender Definition von T die Energiegleichung (7) in Abhängigkeit von der Exzentrizität ε der Relativbewegung, mit dem einzigen Unterschied, daß überall, insbesondere in dem Werte von N, μ an die Stelle von m tritt.

Es fragt sich nun, wie in diesem Falle — bei Vorhandensein zweier azimuthaler Koordinaten φ, Φ und zweier radialer Koordinaten r, R — der Quantenansatz zu erweitern ist. Die Erweiterung muß so vorgenommen werden, daß schließlich wieder der Energieausdruck (III) und die Balmerische Formel (IV) zum Vorschein kommt, mit dem einzigen Unterschiede, daß in dem Wert der Rydbergschen Konstanten μ an Stelle von m tritt. Wir behaupten, daß diesem Gesichtspunkt der folgende Quantenansatz entspricht, der auch an sich der einfachste und nächstliegende ist:

$$(30) \quad \begin{cases} \int p_\varphi d\varphi + \int P_\Phi d\Phi = n h, \\ \int p_r dr + \int P_R dR = n' h, \end{cases}$$

daß sich also die Phasenintegrale für das Elektron und den Kern additiv verhalten.

Die Bedeutung der hier eingeführten Bezeichnungen p, P ist ersichtlich die folgende:

$$\begin{aligned} p_\varphi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \dot{\varphi}, & p_r &= \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m \dot{r}, \\ P_\Phi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\Phi}} = M R^2 \dot{\Phi}, & P_R &= \frac{\partial T}{\partial \dot{R}} = M \dot{R}. \end{aligned}$$

Nach Gleichung (25) ist aber $p_\varphi + P_\Phi = p = \text{const.}$, nach Gleichung (26) überdies $d\Phi = d\varphi$. Daraufhin wird die erste Zeile von (30) identisch mit $2\pi p = n h$ oder mit Rücksicht auf (27)

$$(31) \quad 2\pi \mu \varrho^2 \dot{\varphi} = n h.$$

Andererseits formen wir die zweite Zeile von (30) durch die Schwerpunktsbeziehungen (27) um. Wir erhalten

$$(32) \quad \begin{cases} \int p_r dr = m \int \dot{r} dr = \frac{m M^2}{(M+m)^2} \int \dot{\varrho} d\varrho, \\ \int P_R dR = M \int \dot{R} dR = \frac{M m^2}{(M+m)^2} \int \dot{\varrho} d\varrho, \\ \int p_r dr + \int P_R dR = \mu \int \dot{\varrho} d\varrho = n' h. \end{cases}$$

Diese Gleichung entspricht genau dem Ansatz (9) des § 4, mit dem einzigen Unterschiede, daß μ und ϱ an die Stelle von m und r getreten sind. In demselben Sinne entspricht Gleichung (31) der Quantenbedingung für die frühere einzige azimutale Koordinate φ . Die weitere Ausrechnung läuft daher genau so wie früher und liefert als Resultat, wie verlangt, die Gleichungen (III) und (IV) für die Energie und die Serienformel, bei abgeändertem N .

Der Ansatz (30) läßt sich auch von folgendem Standpunkte aus begründen. Man wähle von den beiden Koordinaten r, R die eine, z. B. r , aus als diejenige, durch die wir die Dynamik unseres Systems beschreiben wollen. Dann hat man die andere durch die Schwerpunktsgleichung $m r = M R$ auf jene zurückzuführen, insbesondere in dem Ausdruck der lebendigen Kraft

$$\begin{aligned} T &= \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{M}{2} (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\Phi}^2) \\ &= \frac{m}{2} \left(1 + \frac{m}{M}\right) (\dot{r}^2 + r^2 \varphi^2). \end{aligned}$$

Zu der einmal bevorzugten Koordinate r gehört als Impulskoordinate des Systems, unter T den soeben umgeformten Ausdruck verstanden:

$$\bar{p}_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m \left(1 + \frac{m}{M}\right) \dot{r}.$$

Als Phasenintegral des Systems haben wir jetzt anzusprechen:

$$\int \bar{p}_r dr = m \left(1 + \frac{m}{M}\right) \int \dot{r} dr.$$

Daß dieses Integral mit (32) identisch ist, folgt aus der Beziehung (27)

$$r = \frac{M}{M+m} \varrho,$$

der zufolge wir erhalten

$$\int \bar{p}_r dr = m \left(1 + \frac{m}{M}\right) \frac{M^2}{(M+m)^2} \int \dot{\varrho} d\varrho = \mu \int \dot{\varrho} d\varrho.$$

Die entsprechende Rechnung unter Bevorzugung von R als radialer Systemkoordinate liefert

$$T = \frac{M}{2} \left(1 + \frac{M}{m}\right) (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\Phi}^2), \quad \bar{P}_R = M \left(1 + \frac{M}{m}\right) \dot{R},$$

$$\int \bar{P}_R dR = \mu \int \dot{\varrho} d\varrho.$$

Derselbe Standpunkt (Elimination einer der beiden Koordinaten, Bevorzugung der anderen) läßt sich auch bei den azimutalen Koordinaten einnehmen und führt hier entsprechend auf Gleichung (31).

§ 10. Über die Wahl der Koordinaten.

Beziehungen zur allgemeinen Mechanik. Vergleich mit der Schwarzschild'schen und Epstein'schen Theorie.

Unsere Quantenforderung (I) leidet an dem öfter betonten Mangel, daß sie keine allgemeine Vorschrift für die Wahl der darin zu benutzenden Koordinaten q enthält. Natürlich sind diese Koordinaten nicht willkürlich wählbar, sondern müssen durch die Natur des mechanischen Problems bestimmt sein. In dem für uns wichtigsten Falle des Keplerschen Problems in der Ebene der φ , r ist dies der Fall. Zunächst ist φ als zyklische Koordinate ausgezeichnet. (Zyklisch heißt eine Koordinate, wenn sie weder in dem Ausdruck der kinetischen noch der potentiellen Energie explizite vorkommt, wenn also die kinetische Energie nur von dem zeitlichen Differentialquotienten der Koordinate abhängt.) Daraus, daß die Koordinate φ eine wirkliche mechanische Bedeutung hat, folgt, daß eine solche auch ihrem Phasenintegral zukommt. Letzteres war $2\pi p$, also in der Tat durch die Natur des Problems bestimmt. Sodann ist die r -Koordinate ihrer Richtung nach als die zu φ orthogonale Koordinate gegeben. Willkürlich aber bleibt die Maßbestimmung in der r -Richtung (statt r könnte man z. B. $\log r$ usw. wählen).

Wir zeigen nun durch direkte Ausrechnung des Phasenintegrals, daß dieses von der Wahl der Maßbestimmung unabhängig ist. Sei s ein von r verschiedenes Maß für den Abstand des Elektrons vom Kern

$$s = f(r),$$

so wird

$$\dot{s} = f'(r) \dot{r}, \quad \left(\frac{\partial \dot{s}}{\partial \dot{r}} \right)_r = f'(r)$$

und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{r}} \right)_r = \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{s}} \right)_s \cdot \left(\frac{d \dot{s}}{d \dot{r}} \right)_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{s}} f'(r) = \frac{\partial T}{\partial \dot{s}} \frac{d s}{d r},$$

also

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{r}} d r = \frac{\partial T}{\partial \dot{s}} d s.$$

Mithin folgt

$$\int p_r d r = \int \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} d r = \int \frac{\partial T}{\partial \dot{s}} d s = \int p_s d s,$$

wie behauptet.

Daß die Koordinatenwahl andererseits nicht gleichgültig ist, zeigt sich bei der Keplerbewegung unter Benutzung rechtwinkliger Koordinaten $x y$. Diese sind nicht zyklisch, weil die potentielle Energie $(x^2 + y^2)^{-1/2}$ von ihnen abhängt (in Hinsicht auf die kinetische Energie sind auch sie zyklisch). Hier wäre die Forderung

$$\int p_x d x = \int m \dot{x} d x = \int m \dot{x}^2 d t = n_1 h$$

$$\int p_y d y = \int m \dot{y} d y = \int m \dot{y}^2 d t = n_2 h$$

verschieden von unserer früheren Forderung

$$\int p_\varphi d \varphi = n h, \quad \int p_r d r = n' h$$

und sinnlos, weil von der besonderen Lage des Koordinatensystems der $x y$ abhängig.

Eine allgemeinere, sehr beachtenswerte Regel für die Koordinatenwahl gibt Epstein in seiner mehrfach zitierten Arbeit über den Starkeffekt. Ist bei einem beliebigen Problem von f Freiheitsgraden H die in den Hamiltonschen Gleichungen vorkommende Summe von kinetischer und potentieller Energie, als Funktion der $2f$ Variablen q und p aufgefaßt, W die Energiekonstante, so erhält man bekanntlich die Jacobische partielle Differentialgleichung der Mechanik, indem man in H die p_i durch die Ableitungen $\partial S / \partial q_i$ der

unbekannten *Wirkungsfunktion* (Prinzipalfunktion) ersetzt, in der Form:

$$H\left(q_i, \frac{\partial S}{\partial q_i}\right) = W.$$

(Epstein schreibt $-A$ statt W und W statt S). Man bemerke hier zunächst, daß die Wirkungsfunktion S nicht nur dem Namen, sondern auch der Sache nach enge zusammenhängt mit unseren Phasenintegralen und daher mittelbar mit dem Wirkungsquantum. Wegen

$$p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}$$

wird nämlich

$$S = \sum_1^f \int p_i dq_i.$$

Die *Jacobische Wirkungsfunktion* ist also die Summe unserer Phasenintegrale, genommen über alle Freiheitsgrade des Systems, falls wir dieselben als unbestimmte Integrale, mit variabler oberer Grenze, ausgeführt denken. Dieser formale Zusammenhang zeigt bereits, daß die Begriffe und Methoden der allgemeinen Hamilton-Jacobischen Mechanik für unsere Quantenprobleme mit Vorteil herangezogen werden können.

Es sei nun möglich, bei geeigneter Wahl der q_i die Jacobische partielle Differentialgleichung durch „Separation der Variablen“ zu integrieren, d. h. durch den Ansatz

$$(33) \quad S = \sum S_i(q_i),$$

wo also jede der Teilfunktionen S_i nur von je einer Koordinate q_i und überdies von f Integrationskonstanten α_n abhängt. Solche Koordinaten q_i sieht Epstein als die dem Quantenansatz zu unterwerfenden an. Der Quantenansatz selbst lautet dann nach (I):

$$(34) \quad \int p_i dq_i = \int \frac{\partial S}{\partial q_i} dq_i = \int \frac{\partial S_i}{\partial q_i} dq_i = [S_i] = n_i h.$$

Dabei bedeutet $[S_i]$ ersichtlich den Periodizitätsmodul der Wirkungsfunktion S oder der Teilfunktion S_i für die Koordinate q_i , d. h. den Zuwachs, den S_i erfährt, wenn q_i den zur Darstellung aller Bewegungsphasen erforderlichen Bereich (vgl. § 1) durchläuft. Die quantenmäßig ausgezeichneten Bewegungen sind also solche, für welche die Periodizitätsmoduln

der Wirkungsfunktion ganze positive Vielfache des Wirkungsquantums h sind. Die Gesamtheit der ausgezeichneten Bewegungen wird daher übersichtlich dargestellt durch die Punkte eines (bei f Freiheitsgraden f -dimensionalen) Gitters mit der für jede Koordinatenrichtung gleichen Gitterkonstanten h .

Beim Starkeffekt (Bewegung des Elektrons unter dem gleichzeitigen Einfluß des Wasserstoffkernes und eines homogenen elektrischen Feldes) liefert die obige Regel außer dem Azimut φ um die Feldrichtung als bevorzugte Koordinaten die sog. parabolischen, d. h. die Parameter derjenigen konfokalen Parabelschaar, die durch den Kern und das unendlich ferne Zentrum des homogenen elektrischen Feldes definiert werden. Diese letzteren schwanken bei der Bewegung zwischen festen Grenzen, während die Integrationsgrenzen für φ durch die festen Zahlen 0 und 2π gegeben sind. Es ist angesichts der Epsteinschen Ergebnisse unverkennbar, daß diese Koordinaten und die zugehörigen Quantenbedingungen die für den Starkeffekt richtigen sind. Ebenso bestätigt sich die Regel bei der Keplerschen Ellipse (auch der relativistischen), indem hier unsere Polarkoordinaten die Integration durch Separation der Variablen ermöglichen.

Dabei scheint es, als ob die Forderung (33) nicht nur formal erwünscht, sondern auch sachlich begründet ist. Nehmen wir nämlich an, wir hätten Koordinaten q_i benutzt, für die sich S nicht in $\Sigma S_i(q_i)$ zerlegen läßt, so würde in der nunmehrigen Gleichung (34)

$$(34a) \quad \int \frac{\partial S}{\partial q_i} dq_i = n_i h, \quad i = 1, 2, \dots, f,$$

die linke Seite nicht wie vorher eine durch die Integrationsgrenzen von q_i bestimmte Konstante, sondern eine Funktion der q_α ($\alpha \neq i$) sein. Man müßte diese q_α erst daraus eliminieren mit Hilfe der weiteren Integrale des Problems, nach Jacobi gegeben durch

$$(35) \quad \frac{\partial S}{\partial \alpha_\alpha} = \beta_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \dots, f.$$

um Gleichung (34a) als Gleichung für die Bestimmung der Integrationskonstanten auffassen zu können. Infolgedessen geben die Gleichungen (34a) f Gleichungen zwischen $2f$ Konstanten, nämlich den f Konstanten β_α aus (35) und den bei

der Integration der Jacobischen Differentialgleichung auftretenden, in S enthaltenen f Konstanten α_n . Dagegen stellen, wenn Separation der Variablen möglich ist, die Gleichungen (34) f Gleichungen für die f Konstanten α_n allein dar, da sich die Periodizitätsmoduln $[S_i]$ lediglich aus der Bauart der Funktionen S_i , d. h. aus den in die S_i eingehenden Konstanten α_n berechnen. Da unter diesen Konstanten auch die Energie W enthalten ist, bzw. da W durch diese Konstanten ausgedrückt werden kann, so erhalten wir das wichtige Resultat: *Die Energie W wird durch die Quantenbedingungen (34) diskontinuierlich, ganzzahlig festgelegt, in allen Fällen, wo sich Koordinaten finden lassen, nach denen die Jacobische Differentialgleichung separiert werden kann.*

Damit wäre die allgemeine Forderung erfüllt, die wir (vgl. die Einleitung) aus der Schärfe der Spektrallinien gezogen haben, und die uns zu der Anschauung führte, daß die stationären Atombahnen im Phasenraum ein Netzwerk bilden. Von den in diese Atombahnen eingehenden $2f$ Konstanten ist alsdann die eine Gruppe, die der α_n , gequantelt, d. h. ebenso wie die Energie an ganzzahlige Werte gebunden; die andere Gruppe, die der β_n , bleibt kontinuierlich veränderlich. Bei der Keplerbewegung gehört zu der ersten Gruppe die Flächenkonstante p und die Exzentrizität ε sowie die aus beiden zu berechnende Energie W , zu der zweiten Gruppe die Lage des Perihels in der Bahnebene und die Zeitkonstante t_0 , die die augenblickliche Lage des Elektrons auf der Ellipse bestimmt. (Bei der räumlichen Keplerbewegung, § 7, tritt zu der ersten Gruppe hinzu die Neigung der Bahnebene gegen die Äquatorebene, zu der zweiten Gruppe die Lage des Knotens in der Äquatorebene.) Wenn dagegen Separation der Variablen unmöglich ist, hört eine solche Scheidung der Integrationskonstanten in zwei Gruppen auf: alle Integrationskonstanten, insbesondere die Energie W , hängen noch von kontinuierlich veränderlichen Parametern ab; die Spektrallinien werden nach der Bohrschen Frequenzbedingung verwaschen — es sei denn, daß man die Quantenbedingungen (34a) durch f weitere ganzzahlige Forderungen ergänzen kann, wofür wir aber zurzeit keine Anhaltspunkte haben. *Für die Schärfe der Spektrallinien bildet hiernach die Separation der Variablen eine hinreichende Bedingung; ob sie auch eine notwendige Bedingung darstellt, läßt sich vorderhand kaum entscheiden.*

Wir haben die aussichtsreiche Verknüpfung der Quantentheorie mit den Methoden der allgemeinen Mechanik bisher an die Epsteinsche Darstellung angeschlossen. Wir hätten mit demselben Recht durchweg die Darstellung von Schwarzschild heranziehen können. In der Tat hat Schwarzschild in der in der Einleitung zitierten Arbeit „zur Quantenhypothese“ ganz dieselben Gedanken entwickelt wie Epstein, teilweise über ihn hinausgehend (in der Anwendung auf Bandenspektren und in der grundsätzlichen Einführung der eleganten „Winkelkoordinaten“, die bei Epstein nur als rechnerisches Beiwerk vorkommen), teilweise von ihm etwas abweichend (in der Betonung der „ausgearteten Probleme“). Schwarzschild beschränkt seine Formulierung des Quantenansatzes auf „bedingt periodische Bewegungen“, welche nach ihrer Definition bei Charlier mit den durch Separation der Variablen zu behandelnden Problemen im wesentlichen zusammenfallen. Gewisse mehr nebensächliche Unterschiede bei der Behandlung des Starkeffektes bespricht Epstein in einem Nachtrag zu seiner Arbeit. Wenn man noch mit den Schwarzschild'schen Gedanken unsere Quantenungleichungen in § 6 verknüpft, dürfte auch die Schwarzschild'sche Methode eine allgemeine und sichere Grundlage für die zukünftige Anwendung der Quantentheorie auf verwickeltere Fälle liefern.

II. Die Feinstruktur der Wasserstoff- und der wasserstoffähnlichen Linien.

Die experimentellen Belege für die im ersten Teil entwickelten neuartigen Vorstellungen über quantenhaft ausgezeichnete Elektronenbahnen werden in diesem zweiten Teile gewonnen gerade aus den unscheinbarsten Ergebnissen der Spektroskopie, aus dem Auftreten feiner Dubletts und Triplets, welche nur den Apparaten mit stärkstem Auflösungsvermögen zugänglich sind. Die Feinstruktur der Spektrallinien gibt durch Komponentenzahl und Komponentenabstand unmittelbare Kunde davon, daß die in den Figg. 3 oder 4 des ersten Teiles aufgezeichneten Bahnen von 2, 3, 4, ... Ellipsen resp. Kreisen reale Existenz haben, daß also die Dynamik der stationären Bewegungen im Atominnern von dem Quantenbegriff in der Formulierung unserer Phasenintegrale beherrscht

wird. Damit eröffnet sich uns ein Einblick in die Einzelheiten der Vorgänge nicht nur beim Wasserstoff und bei wasserstoffähnlichen Atomen, sondern bei entsprechendem Ausbau auch in die Atomfelder der anderen Elemente unter Verwertung des in den spektroskopischen Daten aufgehäuften riesigen Materials.

§ 1. Die Keplersche Ellipse in der Relativitätstheorie.

Auf die Bedeutung der Relativitätstheorie für den Ausbau seines Atommodelles hat bereits Bohr verschiedentlich hingewiesen. Auch schlägt er bereits vor, die Wasserstoffdubletts¹⁾ aufzufassen als einen relativistischen Effekt von der Ordnung $(v/c)^2$. Indem wir diesen Vorschlag aufnehmen, ändern wir zugleich den Standpunkt prinzipiell ab: Nach den quantentheoretischen Gesichtspunkten des ersten Teiles kann es sich nicht, wie bei Bohr, um Ellipsen von kleiner oder verschwindender Exzentrizität handeln, sondern muß das Dublett seinen Grund haben in den endlich verschiedenen, diskreten Exzentrizitäten unserer „gequantelten“ Ellipsen.

Als Vorbereitung leiten wir die relativistische Bahn des Elektrons um den Wasserstoffkern ab. Das Ergebnis ist nicht verschieden von dem z. B. in der Dissertation von Wacker²⁾ behandelten Planetenproblem. Doch können wir die Rechnung nach der in (I, § 3) benutzten Methode sehr vereinfachen. Wegen späterer Verallgemeinerungen sei die Ladung des Wasserstoffkerns mit E bezeichnet, die des Elektrons ist $-e$. Der Kern wird als ruhend angenommen. Dann wirkt derselbe auch nach der Relativitätstheorie auf das Elektron genau mit der Coulombschen Kraft $-\frac{eE}{r^2}$ in der Verbindungslinie. Man überzeugt sich nämlich leicht, daß die relativistischen Zusatzglieder³⁾ („Geschwindigkeits-“ und „Beschleunigungsterm“) bei ruhendem Kern verschwinden. Die Bahn ist eben und es gilt der Flächensatz in der Form

$$(1) \quad m r^2 \dot{\varphi} = p, \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}.$$

1) N. Bohr, *Phil. Mag.* Februar 1915.

2) Über Gravitation und Elektromagnetismus. Tübingen 1909. Vgl. auch F. v. Wisniewski, *Ann. d. Phys.* **40**, p. 378 u. 668. 1913.

3) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, *Zur Relativitätstheorie II*, Gl. (37), *Ann. d. Phys.* **33**, p. 681. 1910.

Benutzt man neben den Polarkoordinaten r, φ rechtwinklige Koordinaten x, y mit dem Anfangspunkte im Kern

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi,$$

so lauten die Bewegungsgleichungen

$$(2) \quad \frac{d}{dt} m \dot{x} = - \frac{e E}{r^2} \cos \varphi, \quad \frac{d}{dt} m \dot{y} = - \frac{e E}{r^2} \sin \varphi.$$

Mit Rücksicht auf den Flächensatz schreiben wir wie in (I, § 3)

$$\begin{aligned} m \dot{\varphi} &= \frac{p}{r^2}, \quad \frac{d}{dt} = \frac{p}{m r^2} \frac{d}{d\varphi}, \\ m \dot{x} &= \frac{p}{r^2} \frac{d(r \cos \varphi)}{d\varphi} = p \left(-\frac{1}{r} \sin \varphi + \frac{1}{r^2} \frac{dr}{d\varphi} \cos \varphi \right) \\ &= -p \left(\sigma \sin \varphi + \frac{d\sigma}{d\varphi} \cos \varphi \right), \\ m \dot{y} &= +p \left(\sigma \cos \varphi - \frac{d\sigma}{d\varphi} \sin \varphi \right) \end{aligned}$$

mit der früheren Abkürzung $\sigma = 1/r$. Also gilt auch jetzt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m \dot{x} &= - \frac{p^2}{m r^2} \frac{d}{d\varphi} \left(\sigma \sin \varphi + \frac{d\sigma}{d\varphi} \cos \varphi \right) \\ &= - \frac{p^2}{m r^2} \left(\sigma + \frac{d^2 \sigma}{d\varphi^2} \right) \cos \varphi, \\ \frac{d}{dt} m \dot{y} &= - \frac{p^2}{m r^2} \left(\sigma + \frac{d^2 \sigma}{d\varphi^2} \right) \sin \varphi. \end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichungen (2) gehen daher unter Forthebung des Faktors

$$\frac{\cos \varphi}{r^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sin \varphi}{r^2}$$

über in die eine Gleichung

$$(3) \quad \frac{d^2 \sigma}{d\varphi^2} + \sigma = \frac{e E m}{p^2} = \frac{e E m_0}{p^2} \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Die rechte Seite ist variabel wegen β . Um sie umzuformen, benutzen wir die Zeitkomponente der Bewegungsgleichungen, welche in bekannter Weise den Energiesatz liefert

$$(4) \quad m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) - \frac{e E}{r} = W,$$

W ist die Konstante der Gesamtenergie. Also wird

$$(5) \quad \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = 1 + \frac{W}{m_0 c^2} + \frac{e E}{m_0 c^2} \sigma$$

und Gl. (3) geht über in

$$\frac{d^2 \sigma}{d \varphi^2} + \sigma \left[1 - \left(\frac{e E}{p c} \right)^2 \right] = \frac{e E m_0}{p^2} \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right).$$

Die Integration gibt

$$\sigma = A \cos \gamma \varphi + B \sin \gamma \varphi + C$$

mit den Abkürzungen

$$(6) \quad \gamma^2 = 1 - \left(\frac{e E}{p c} \right)^2, \quad C = \frac{e E m_0}{\gamma^2 p^2} \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right).$$

Die Bahn ist also eine Ellipse mit Perihelbewegung. Das Perihel schreitet während eines Umlaufs um den Winkel

$$\frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi$$

im Sinne des Umlaufs vor. A und B sind die Integrationskonstanten. Nehmen wir $\varphi = 0$ als Anfangsperihel, so wird ebenso wie (I, § 3, Gl. (4a))

$$B = 0, \quad A = \varepsilon C,$$

also

$$(7) \quad \frac{1}{r} = \sigma = C(1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi).$$

Nehmen wir andererseits $\varphi = 0$ als anfängliches Aphel an, so folgt

$$(7a) \quad \sigma = C(1 - \varepsilon \cos \gamma \varphi).$$

Ob die Perihelbewegung klein oder groß und daher die äußere Ähnlichkeit unserer Bahn mit einer Ellipse vollständig oder unvollständig ist, hängt davon ab, ob γ von 1 weniger oder mehr abweicht. Führen wir die Abkürzung ein

$$(8) \quad p_0 = \frac{e E}{c}, \quad \gamma^2 = 1 - \frac{p_0^2}{p^2},$$

so ist p_0 ein für unser Problem fundamentaler Grenzwert des Impulsmomentes p ; die fragliche Unterscheidung hängt dann einfach ab von dem Verhältnis $p_0 : p$. Der normale Fall ellipsenähnlicher Bahn und langsamer Perihelbewegung liegt vor, wenn

$$(8a) \quad p \gg p_0.$$

Dagegen werden wir in § 3 sehen, daß im Falle

$$(8b) \quad \text{Lim } p = p_0$$

die Bahn unter Umständen spiralig werden kann und jede Ähnlichkeit mit einer Ellipse verliert.

§ 2. Die Energie der relativistischen Keplerellipse.

Wegen der zeitlichen Unveränderlichkeit von W genügt es, eine beliebige Stelle der Bahn zu betrachten. Wir wählen als bequemste das Perihel und verstehen daher zunächst unter den Zeichen σ , v , β diejenigen besonderen Werte, welche diese Größen für $\varphi = 0$ annehmen. Wir haben dann

$$\sigma = C(1 + \varepsilon), \quad v = r\dot{\varphi}, \quad \beta = \frac{r\dot{\varphi}}{c}.$$

Der Flächensatz (1) gibt daher für $\varphi = 0$

$$(A) \quad \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{p\sigma}{m_0 c} = \frac{eE(1 + \varepsilon)}{\gamma^2 p c} \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)$$

und der Energiesatz (5)

$$(B) \quad \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = 1 + \frac{W}{m_0 c^2} + \frac{eE}{m_0 c^2} \sigma \\ \qquad \qquad \qquad = \left[1 + \left(\frac{eE}{\gamma p c}\right)^2 (1 + \varepsilon)\right] \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right). \end{cases}$$

Durch Elimination von β aus (A) und (B) ergibt sich der gesuchte Wert von W . Die Elimination erfolgt nach dem Schema

$$(B)^2 - (A)^2 = 1$$

und liefert mit Rücksicht auf Gl. (8)

$$\left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2 \left\{ \left(1 + (1 + \varepsilon) \frac{p_0^2}{p^2 - p_0^2}\right)^2 - (1 + \varepsilon)^2 \left(\frac{p p_0}{p^2 - p_0^2}\right)^2 \right\} = 1.$$

Hiernach wird

$$1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + 2(1 + \varepsilon) \frac{p_0^2}{p^2 - p_0^2} + (1 + \varepsilon)^2 \frac{p_0^4 - p^2 p_0^2}{(p^2 - p_0^2)^2} \right\}^{-1/2}$$

oder nach gehörigen Kürzungen

$$(9) \quad 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left(1 + \frac{(1 - \varepsilon^2) p_0^2}{p^2 - p_0^2}\right)^{-1/2} = \sqrt{\frac{p^2 - p_0^2}{p^2 - \varepsilon^2 p_0^2}}.$$

Natürlich geht dieser Ausdruck bei Entwicklung nach negativen Potenzen von c für $c = \infty$ in den ohne Berücksichtigung der Relativität gefundenen Energieausdruck (I, Gl. (7)) über.

Wir benutzen den Ausdruck (9) zunächst, um die Darstellung der Bahnkurve im vorigen Paragraphen etwas zu vereinfachen. Statt (6) ergibt sich dann

$$C = \frac{m_0 e E}{\sqrt{(p^2 - p_0^2)(p^2 - \varepsilon^2 p_0^2)}}$$

und statt (7) resp. (7a)

$$(10) \quad \sigma = \frac{m_0 e E}{\sqrt{(p^2 - p_0^2)(p^2 - \varepsilon^2 p_0^2)}} \left[1 \pm \varepsilon \cos \left(\sqrt{\frac{p^2 - p_0^2}{p^2}} \varphi \right) \right].$$

§ 3. Das universelle Moment p_0 und die Spiralbahnen
in der Nähe von $p = p_0$.

Für $p = p_0$ und $\varepsilon \neq 1$ wird nach Gl. (10) $\sigma = \infty$, also $r = 0$. Die Bahnkurve verläuft also in allen diesen Fällen in unmittelbarer Nähe des Kerns. Die unendlich starke Anziehung des Kerns muß dann durch unendlich große Trägheitskräfte des Elektrons ins Gleichgewicht gesetzt werden. Da die Geschwindigkeit relativistisch nicht unendlich werden kann, muß es also die Masse des Elektrons werden. In der Tat geben die Gl. (9), (A) und (B) des vorigen Paragraphen im Limes $p = p_0$:

$$1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \sqrt{\frac{p^2 - p_0^2}{p_0^2 (1 - \varepsilon^2)}} = 0,$$

$$\frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{p_0}{\sqrt{p^2 - p_0^2}} \sqrt{\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon}} = \infty, \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \infty.$$

Die Geschwindigkeit wird also bei diesen Bahnen gleich der Lichtgeschwindigkeit c und die Masse gleich unendlich. Insofern bildet das Moment p_0 eine natürliche untere Grenze des Impulses p . Die Bahnen werden unter diesen Umständen sämtlich „Nullbahnen“.

Anders, wenn gleichzeitig $p = p_0$ und $\varepsilon = 1$ wird. Dann hängt die Größe und Gestalt der Bahnen davon ab, in welchem Verhältnis sich p und ε den Grenzwerten p_0 und 1 nähern. Wir setzen, unter δ und η kleine Größen verstanden:

$$p^2 - p_0^2 = \delta^2 p_0^2, \\ \varepsilon^2 = 1 - \eta^2,$$

und entwickeln Gl. (10) nach Potenzen von δ und η unter Vernachlässigung höherer Potenzen als δ^2 und η^2 . Indem wir das untere Vorzeichen bevorzugen, also φ vom Aphel aus zählen, erhalten wir

$$(11) \quad \sigma = \frac{m_0 e E}{2 p_0^2} \left(\frac{\eta^2}{\delta \sqrt{\delta^2 + \eta^2}} + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + \eta^2}} \varphi^2 \right).$$

Ist $\eta \gg \delta$, so haben wir den vorigen Fall: für alle Werte von φ ergibt sich $\sigma = \infty$, also eine „Nullbahn“. Ist $\eta \ll \delta$, so können wir statt (11) schreiben

$$(11a) \quad \sigma = \frac{m_0 e E}{2 \rho_0^2} \varphi^2;$$

wir haben eine aus dem Unendlichen kommende Spirale: für $\varphi = 0$ wird $\sigma = 0$, also $r = \infty$, für wachsende φ wird $\sigma = \infty$, also $r = 0$, die Spirale umschlingt in unendlich vielen Windungen den Kern, für positive φ im einen Sinne, für negative φ im anderen. Im allgemeinen Falle, wenn das Verhältnis $\eta : \delta$ endlich ist, haben wir nach (11) für $\varphi = 0$ ein endliches σ_{\min} , welches einem endlichen r_{\max} entspricht, und für $\varphi = \infty$ ein unendliches σ_{\max} , welches einem verschwindenden r_{\min} entspricht. Auch im allgemeinen Falle ist daher die Bahn eine Spirale, die den Kern beiderseits unendlich oft umschlingt, aber sich stets in endlicher Entfernung vom Kerne hält. Wir können sagen: auf jeder solchen Bahn fällt das Elektron aus endlicher (oder im besonderen aus unendlicher) Entfernung in den Kern hinein, wobei es sich diesem asymptotisch nähert, um denselben schließlich mit Lichtgeschwindigkeit

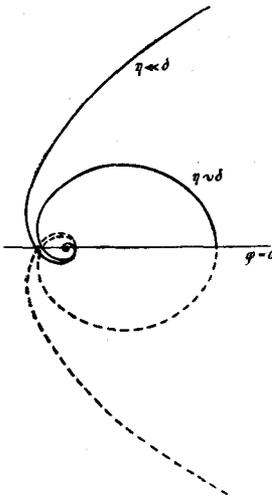


Fig. 1.

in unendlich kleinem Abstände zu umkreisen. In Fig. 1 ist einerseits die aus dem Unendlichen kommende Spirale gezeichnet ($\eta \ll \delta$), andererseits eine endliche Spirale (etwa $\eta = \delta$). Wird $\eta \gg \delta$, so zieht sich dieselbe als Nullbahn auf den Kern zusammen. Von den beiden möglichen Umlaufrichtungen der Spirale ist die eine ausgezogen, die andere punktiert und der Deutlichkeit wegen nur bis in die Nähe des Kernes angedeutet. Hierbei ist indessen ein Umstand wesentlich zu beachten. Mit zunehmender Geschwindigkeit des Elektrons wächst seine Masse und bleibt daher nicht mehr klein gegen die Masse des Kerns. Die Annahme eines ruhenden Kerns, die nur näherungsweise durch die überwiegende Masse desselben

zu rechtfertigen ist, wird daher unberechtigt. Die vorangehenden Formeln sind daher quantitativ unzuverlässig.

Ich habe geglaubt, die Mannigfaltigkeit der Linien im Viellinienspektrum des Wasserstoffs mit der mannigfaltigen Form der Bahnen in dem hier besprochenen Grenzfalle in Verbindung bringen zu sollen. Dieser Gedanke scheiterte bisher an der Unmöglichkeit, solche Bahnen mit den Quantenbedingungen in Einklang zu bringen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses gelingen wird, wenn man die im vorliegenden Falle unberechtigte Annahme des ruhenden Kernes fallen läßt.

Wir wollen uns noch ein Urteil bilden über die Größe des Grenzmomentes p_0 im Falle des Wasserstoffatoms ($E = e$). Zu dem Zwecke vergleichen wir p_0 mit dem quantenhaft ausgezeichneten Momente des nächsten Paragraphen:

$$(12) \quad p_1 = \frac{h}{2\pi} \text{ oder allgemeiner } p_n = \frac{nh}{2\pi}.$$

Für das Verhältnis $p_0 : p_1$ das wir α nennen wollen, ergibt sich

$$(12a) \quad \alpha = \frac{p_0}{p_1} = \frac{2\pi e^2}{hc} = \text{rund } 7 \cdot 10^{-3}.$$

Wir sehen also, daß das relativistische Grenzmoment p_0 im Verhältnis zu den Quantenmomenten p_n recht klein ausfällt. Es schließt sich also gewissermaßen enge an dasjenige Grenzmoment $p_0 = 0$ an, das man ohne Rücksicht auf die Relativitätstheorie aus der Formel $p_n = nh/2\pi$ entnehmen würde.

Im allgemeinen Falle ($E =$ einem Vielfachen von e) hat man nach der Bedeutung von p_0 in Gl. (8) statt (12a)

$$(12b) \quad \frac{p_0}{p_1} = \alpha \frac{E}{e}, \quad \frac{p_0}{p_n} = \frac{1}{n} \frac{p_0}{p_1} = \frac{\alpha}{n} \frac{E}{e}.$$

Die Größe der Verhältniszahl α , die in allen folgenden Formeln eine wichtige Rolle spielen wird, hat auch ein gewisses literarisches Interesse. Einstein¹⁾ bemerkte gelegentlich, daß die Größe e^2/c dieselbe Dimension und Größenordnung wie h habe und dachte daran, h auf diese Größe zurückzuführen. Die Schwierigkeit lag in dem großen Zahlenfaktor. Später glaubte Jeans²⁾ eine genaue Darstellung des Zahlenfaktors

1) A. Einstein, Physik. Zeitschr. 10. p. 192. 1911.

2) J. H. Jeans, British Association in Birmingham 1913; Physik. Zeitschr. 14. p. 1299. 1915.

in der Form

$$\frac{h}{2\pi} = \frac{(4\pi e)^2}{c}$$

geben zu können. Wir sehen jetzt, daß dieser Zahlenfaktor nämlich unser obiges α , die Fundamentalgröße für die Beschreibung der Feinstruktur der Spektrallinien wird.

§ 4. Quantenansatz und Spektralformel.

Indem wir die Quantenbedingung für unsere Phasenintegrale

$$(13) \quad \int p dq = \begin{cases} n h & \text{für } q = \varphi \\ n' h & \text{für } q = r \end{cases}$$

und die Vorschrift über die Integrationsgrenzen aus (I, § 1) ungeändert übernehmen, haben wir die Integration nach φ von 0 bis 2π zu führen. Da die zu φ gehörige Impulskoordinate p konstant ist, ergibt sich wie in Teil I als *azimutale Quantenbedingung*

$$(14) \quad 2\pi p = n h.$$

Bei der zweiten Gl. (13) ist unter p zu verstehen

$$p_r = m \dot{r} = m \dot{\varphi} \frac{dr}{d\varphi} = \frac{p}{r^2} \frac{dr}{d\varphi} = -p \frac{d\sigma}{d\varphi}.$$

Hier ist m die variable Masse, also von β abhängig; indem wir aber den Flächensatz (1) benutzt haben, hat sich die Masse eliminiert und der Ausdruck für p_r vereinfacht. Die Integration ist vom Perihel r_{\min} über das Aphel r_{\max} bis zurück zum Perihel zu erstrecken. Führen wir als bequemere Integrationsvariable wieder das Azimut φ ein, so reicht der Integrationsbereich, wegen der Perihelbewegung, von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 2\pi/\gamma$.

Unsere zweite Gleichung (13) kann daher mit Rücksicht auf Gl. (7) so geschrieben werden

$$\begin{aligned} n' h &= -p \int \frac{d\sigma}{d\varphi} d\varphi = -p \int_0^{\frac{2\pi}{\gamma}} \frac{d\sigma}{d\varphi} \frac{dr}{d\varphi} d\varphi = +p \int_0^{\frac{2\pi}{\gamma}} \left(\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\varphi} \right)^2 d\varphi \\ &= p \int_0^{\frac{2\pi}{\gamma}} \frac{\varepsilon^2 \gamma^2 \sin^2 \gamma \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi)^2} d\varphi = p \varepsilon^2 \gamma \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \psi}{(1 + \varepsilon \cos \psi)^2} d\psi. \end{aligned}$$

Indem wir hier $\psi = \gamma \varphi$ als Integrationsvariable eingeführt haben, haben wir zugleich die Ausführung der Integration auf (I, Gl. (9b, c)) zurückgeführt. Setzen wir den dortigen Wert für unser Integral und zugleich den Wert (8) für γ ein, so ergibt sich als *radiale Quantenbedingung*:

$$(15) \quad 2\pi p \gamma \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) = 2\pi \sqrt{p^2 - p_0^2} \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) = n' h.$$

Aus (14) und (15) folgt, mit Benutzung der Verhältniszahl α in Gleichung (12b):

$$(16) \quad \begin{cases} \sqrt{p^2 - p_0^2} = \frac{n h}{2\pi} \sqrt{1 - \frac{p_0^2}{p_n^2}} = \frac{n h}{2\pi} \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha E}{n e} \right)^2} \\ \frac{1 - \varepsilon^2}{p^2 - p_0^2} = \frac{1}{\left(\frac{n' h}{2\pi} + \sqrt{p^2 - p_0^2} \right)^2} = \frac{1/p_1^2}{\left[n' + n \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha E}{n e} \right)^2} \right]^2}. \end{cases}$$

Setzt man den letzteren Wert in den Energieausdruck (9) ein (man benutzt bequemerweise die erste der dort angegebenen Formen), so erhält man

$$(17) \quad 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{\alpha E}{e} \right)^2}{\left[n' + n \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha E}{n e} \right)^2} \right]^2} \right\}^{-1/2}.$$

Schreibt man diese Formel einmal für die Quantenzahlen n, n' und die Energie W_n , das andere Mal für die Quantenzahlen m, m' und die Energie W_m hin, so folgt nach der Bohrschen Frequenzbedingung (II) aus I, § 3 als *relativistischer Ausdruck des Balmerschen Spektrums im weitesten Sinne*:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} v = \frac{m_0 c^2}{h} & \left\{ \left[1 + \frac{\left(\frac{\alpha E}{e} \right)^2}{\left[n' + n \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha E}{n e} \right)^2} \right]^2} \right]^{-1/2} \right. \\ & \left. - \left[1 + \frac{\left(\frac{\alpha E}{e} \right)^2}{\left[m' + m \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha E}{m e} \right)^2} \right]^2} \right]^{-1/2} \right\} \end{aligned} \right.$$

Für das *eigentliche Balmersche Wasserstoffspektrum* ($E = e$) kann man etwas kürzer schreiben:

$$(18a) \quad \left\{ \begin{aligned} v = \frac{m_0 c^2}{h} & \left(1 + \frac{\alpha^2}{(n' + \sqrt{n^2 - \alpha^2})^2} \right)^{-1/2} \\ & - \left(1 + \frac{\alpha^2}{(m' + \sqrt{m^2 - \alpha^2})^2} \right)^{-1/2} \end{aligned} \right\}.$$

Es ist also nicht mehr die reine Quantensumme $n' + n$, die den Energieausdruck bestimmt, sondern es kommt wegen der (von 1 wenig verschiedenen) Größe α^2 auch auf die Einzelwerte von n' und n an; freilich nur insoweit, als wir Korrektionsglieder von der Ordnung α^2 berücksichtigen. Das Ergebnis ist folgendes:

Während nach der gewöhnlichen Mechanik die Energie der $n + n'$ verschiedenen Kreis- und Ellipsenbahnen, die zu dem gleichen Werte von $n + n'$ gehören, genau übereinstimmt, fällt sie mit Rücksicht auf die veränderliche Elektronenmasse für diese $n + n'$ verschiedenen Bahnen jeweils ein wenig auseinander. Die hieraus folgende Feinstruktur des Balmerschen und der verwandten Spektren werden wir in § 7 diskutieren.

Auf die vorstehende geschlossene Form der Spektralgleichung bin ich durch einen Feldpostbrief von W. Lenz aufmerksam gemacht worden. In meiner ursprünglichen Darstellung hatte ich die im nächsten Paragraph vorzunehmende Potenzentwicklung nach α schon an einer etwas früheren Stelle eintreten lassen, wobei die Übersichtlichkeit und Geschlossenheit der Spektralformel verloren ging.

§ 5. Potenzentwicklung der Energie.

Bei der Entwicklung von Gl. (17) nach Potenzen der kleinen Größe α^2 werden wir uns zunächst, was für die Erfahrungen im sichtbaren Gebiete ausreicht, auf die Glieder bis α^4 beschränken. Als Vorbereitung auf Teil III werden wir sodann die Entwicklung bis zu den Gliedern mit α^8 ergänzen.

Setzen wir vorübergehend

$$A = n' + n \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha E}{n e}\right)^2},$$

so folgt zunächst aus (17)

$$(19) \quad 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{A^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{3}{8} \frac{\alpha^4}{A^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 + \dots$$

$$W = -\frac{m_0 c^2 \alpha^2}{2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[\frac{1}{A^2} - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{A^4} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \dots \right].$$

Nach der Bedeutung von α in Gl. (12a) ist

$$\frac{m_0 c^2 \alpha^2}{2} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2} = N h,$$

wo N die Rydbergfrequenz bei ruhendem Kern oder, was dasselbe ist, ihr Grenzwert für unendlich hohes Atomgewicht ist; also

$$(19a) \quad W = -Nh \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left[\frac{1}{A^2} - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{A^4} \left(\frac{E}{e} \right)^2 + \dots \right].$$

Hier ist einzutragen

$$(20) \quad \begin{cases} \frac{1}{A^2} = \left[n' + n - \frac{\alpha^2}{2n} \left(\frac{E}{e} \right)^2 + \dots \right]^{-2} \\ = (n' + n)^{-2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n(n+n')} \left(\frac{E}{e} \right)^2 + \dots \right], \quad \frac{1}{A^4} = (n' + n)^{-4}; \end{cases}$$

womit

$$(21) \quad W = -\frac{Nh}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left[1 + \frac{\alpha^2}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \left\{ \frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right\} \right].$$

Hiernach ist der Einfluß der Relativität ein doppelter: *Einerseits bewirkt sie eine generelle Erhöhung des Absolutwertes der Energie* von dem prozentrischen Betrage

$$(21a) \quad \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2;$$

wir nennen diesen Teil die „*Relativitätskorrektur der Energie für Kreisbahnen*“. *Andererseits erhöht sie die Energiekonstante W der verschiedenen Ellipsen je nach der Größe ihrer Exzentrizität in verschiedener Weise, nämlich mit zunehmender Exzentrizität in zunehmendem Maße*; der prozentrische Betrag dieses Einflusses ist

$$(21b) \quad \frac{n'}{n} \frac{\alpha^2}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2;$$

wir nennen diesen Teil die „*Aufspaltung der Energie*“. Für die Kreisbahnen ($n' = 0$) fällt natürlich der zweite Teil fort; der für diese übrig bleibende erste Teil läßt sich leicht direkt nach den Grundformeln der Relativität für Masse und Energie berechnen und ist in der Tat schon früher von Herrn Bohr gefunden worden (vgl. die in § 1 zitierte Arbeit). Beide Einflüsse entspringen der gleichen Wurzel, nämlich der Zunahme der Masse bei der Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit. Da die Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit Hand in Hand geht mit der Annäherung des Elektrons an den Kern und da die Ellipsen von größerer Exzentrizität in ihren maßgebenden perihelen Partien dem Kern immer näher rücken (vgl. etwa I, Fig. 4 oder II, § 3, wo gezeigt wurde, daß in der unmittel-

baren Nähe des Kerns die Lichtgeschwindigkeit selbst erreicht wird), so ist es verständlich, daß die „Aufspaltung der Energie“ mit n' zunimmt, daß aber auch noch für $n' = 0$ eine Relativitätskorrektur zurückbleibt.

Wir haben jetzt die Entwicklung um zwei Glieder weiterzuführen. Statt (19) und (19a) ergibt sich

$$1 + \frac{W}{m_0 c^2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{A^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{3}{8} \frac{\alpha^4}{A^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 - \frac{5}{16} \frac{\alpha^6}{A^6} \left(\frac{E}{e}\right)^6 + \frac{35}{128} \frac{\alpha^8}{A^8} \left(\frac{E}{e}\right)^8 + \dots$$

$$W = -Nh \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[\frac{1}{A^2} - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{A^4} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{5}{8} \frac{\alpha^4}{A^6} \left(\frac{E}{e}\right)^4 - \frac{35}{64} \frac{\alpha^6}{A^8} \left(\frac{E}{e}\right)^6 + \dots \right],$$

und statt (20)

$$\frac{1}{A^2} = \left[n' + n - \frac{\alpha^2}{2n} \left(\frac{E}{e}\right)^2 - \frac{\alpha^4}{8n^3} \left(\frac{E}{e}\right)^4 - \frac{\alpha^6}{16n^5} \left(\frac{E}{e}\right)^6 - \dots \right]^{-2}$$

$$= (n' + n)^{-2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n(n+n')} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{\alpha^4(4n+n')}{4n^3(n+n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^4 + \frac{\alpha^6(8n^2+5nn'+n'^2)}{8n^5(n+n')^3} \left(\frac{E}{e}\right)^6 + \dots \right],$$

$$\frac{1}{A^4} = (n' + n)^{-4} \left[1 + \frac{2\alpha^2}{n(n+n')} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{\alpha^4(6n+n')}{2n^3(n+n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^4 + \dots \right],$$

$$\frac{1}{A^6} = (n' + n)^{-6} \left[1 + \frac{3\alpha^2}{n(n+n')} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \right], \quad \frac{1}{A^8} = (n' + n)^{-8}.$$

In den Ausdruck für W eingesetzt:

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} W = & -\frac{Nh}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left\{ 1 + 4\frac{n'}{n} \right\} \right. \\ & + \frac{1}{8} \frac{\alpha^4}{(n+n')^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \left\{ 1 + 6\frac{n'}{n} + 12\left(\frac{n'}{n}\right)^2 + 2\left(\frac{n'}{n}\right)^3 \right\} \\ & + \frac{1}{64} \frac{\alpha^6}{(n+n')^6} \left(\frac{E}{e}\right)^6 \left\{ 5 + 40\frac{n'}{n} + 128\left(\frac{n'}{n}\right)^2 \right. \\ & \quad \left. \left. + 184\left(\frac{n'}{n}\right)^3 + 64\left(\frac{n'}{n}\right)^4 + 8\left(\frac{n'}{n}\right)^5 \right\} \right]. \end{aligned} \right.$$

Die prozentische „Relativitätskorrektur“ wird also jetzt

$$(22a) \quad \left\{ \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{5}{16} \frac{\alpha^4}{(n+n')^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right], \right.$$

die prozentische „Aufspaltung“

$$(22b) \left\{ \begin{array}{l} \frac{n'}{n} \frac{\alpha^2}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{(n+n')^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 \right. \\ \left. \left\{ 3 + 6 \frac{n'}{n} + \left(\frac{n'}{n}\right)^2 \right\} + \frac{1}{8} \frac{\alpha^4}{(n+n')^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4 \right. \\ \left. \left. \left\{ 5 + 16 \frac{n'}{n} + 23 \left(\frac{n'}{n}\right)^2 + 8 \left(\frac{n'}{n}\right)^3 + \left(\frac{n'}{n}\right)^4 \right\} \right] \right\}. \end{array} \right.$$

Wie gesagt, kommt die größere Genauigkeit der letzten Rechnungen nur bei den Röntgenspektren in Frage, wo die Kleinheit des Faktors α^2 durch einen verhältnismäßig großen Wert von $(E/e)^2$ aufgewogen wird.

Für den Vergleich mit den Formeln meiner ursprünglichen Arbeiten sei betont, daß die jetzt mit α^2 bezeichnete Zahl früher 4α genannt wurde. Ich habe nämlich definiert

$$\text{früher } \alpha = \frac{\pi^2 e^4}{h^2 c^2}, \quad \text{jetzt } \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}.$$

Wegen der einfachen Bedeutung des Verhältnisses $p_0:p_1$ in Gl. (12a) schien es mir naturgemäß, jetzt für dieses Verhältnis die einfache Bezeichnung a zu benutzen. Die Größe von α^2 ergibt sich aus derselben Gleichung (12a) zu

$$(23) \quad \alpha^2 = \text{rund } 5 \cdot 10^{-5}.$$

§ 6. Prüfung eines von Planck befürworteten Quantenansatzes an der Erfahrung, Prüfung der Relativitätskorrektur für Kreisbahnen.

Unsere azimutale Quantenbedingung (14) in § 4 ist eigentlich nicht konsequent. Geht man nämlich auf ihren Ursprung, die Gleichung (I) in Teil I, § 1 zurück

$$(I) \quad \int p_n dq = nh,$$

so setzt dieselbe voraus, daß man in dem System von Bildkurven in der pq -Ebene eine Anfangskurve wählen könne, für die

$$\int p_0 dq = 0$$

ist. Ist letzteres nicht der Fall, so würde an die Stelle von (I) die ebendort genannte allgemeinere Gleichung treten

$$(I) \quad \int (p_n - p_0) dq = nh.$$

Nun sahen wir in § 3 dieses Teiles, daß die Flächenkonstante p den Grenzwert p_0 nicht unterschreiten kann, jedenfalls nicht im Falle $\varepsilon > 1$, da sich alsdann die dort genannte „Nullbahn“ einstellt und die Bahngeschwindigkeit gleich c wird. Infolgedessen und wegen (I') würde für die azimutale Koordinate $q = \varphi$ die folgende Quantenbedingung an Stelle von (14) zu treten haben:

$$(24) \quad 2\pi(p - p_0) = nh, \quad p = p_0 + \frac{nh}{2\pi}.$$

Ich bin auf diese Abänderung durch Briefe von Schwarzschild und Planck hingewiesen worden. Es läßt sich nicht leugnen, daß sie durchaus in der Linie unserer allgemeinen Überlegungen liegen würde. Schwarzschild begleitete seinen Vorschlag mit der Bemerkung: „die Feinstruktur bleibt dabei erhalten, aber die Balmerserie wird verdorben“. Planck hat inzwischen denselben Vorschlag in diesen Annalen als eine notwendige Folge seiner allgemeinen Theorie abgeleitet. Wir werden denselben an der Balmerserie prüfen und dabei die Schwarzschildsche Bemerkung erhärten.

Aus der azimutalen Quantenbedingung (24) folgt jetzt mit den früheren Abkürzungen $p_1 = h/2\pi$, $\alpha = p_0/p_1$, wenn wir uns auf Wasserstoff ($E = e$) beschränken:

$$p - p_0 = n p_1, \quad p + p_0 = n p_1 + 2 p_0,$$

$$\sqrt{p^2 - p_0^2} = n p_1 \sqrt{1 + \frac{2\alpha}{n}}.$$

Aus der radialen Quantenbedingung (15), welche ungeändert bleibt, berechnet man, ähnlich wie in (16):

$$\frac{1 - \varepsilon^2}{p^2 - p_0^2} = \frac{1}{\left(\frac{n' h}{2\pi} + \sqrt{p^2 - p_0^2}\right)^2} = \frac{1/p_1^2}{\left(n' + n\sqrt{1 + \frac{2\alpha}{n}}\right)^2}.$$

Die Energieformel (9) ergibt daher

$$(25) \quad 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2}{\left(n' + n\sqrt{1 + \frac{2\alpha}{n}}\right)^2}\right]^{-1/2}.$$

Hiernach lautet die geschlossene Formel für die (eigentliche) Balmerserie

$$(25a) \quad \left\{ \begin{aligned} v &= \frac{m_0 c^2}{h} \left\{ \left[1 + \frac{\alpha^2}{\left(n' + n \sqrt{1 + \frac{2\alpha}{n}} \right)^2} \right]^{-1/2} \right. \\ &\quad \left. - \left[1 + \frac{\alpha^2}{\left(m' + m \sqrt{1 + \frac{2\alpha}{m}} \right)^2} \right]^{-1/2} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Der Unterschied gegen die entsprechende Formel (18a) bei dem ursprünglichen Quantenansatz besteht darin, daß jetzt unter der Quadratwurzel $2\alpha/n$, früher $-\alpha^2/n^2$ stand. Der relativistische Einfluß ist also jetzt von einer höheren Größenordnung: er wird jetzt durch α , früher durch α^2 gemessen. Dies zeigt sich auch, wenn wir zur Potenzentwicklung der Energie übergehen; es genügt, dieselbe wie am Anfange des vorigen Paragraphen bis zu den Gliedern mit α^4 einschließlich zu führen. Setzen wir jetzt abkürzend

$$A = n' + n \sqrt{1 + \frac{2\alpha}{n}},$$

so liefert (25) zunächst wieder

$$(26) \quad \begin{aligned} 1 + \frac{W}{m_0 c^2} &= 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{A^2} + \frac{3}{8} \frac{\alpha^4}{A^4} + \dots \\ W &= -Nh \left(\frac{1}{A^2} - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{A^4} \right). \end{aligned}$$

Es wird aber mit der angegebenen Genauigkeit

$$\begin{aligned} \frac{1}{A^2} &= \left(n' + n + \alpha - \frac{\alpha^2}{2n} \right)^{-2} \\ &= (n' + n)^{-2} \left(1 - \frac{2\alpha}{n' + n} + \frac{\alpha^2}{n(n' + n)} + \frac{3\alpha^2}{(n' + n)^2} + \dots \right), \\ \frac{1}{A^4} &= (n' + n)^{-4}. \end{aligned}$$

somit nach (26)

$$(27) \quad W = -\frac{Nh}{(n + n')^2} \left(1 - \frac{2\alpha}{n + n'} + \frac{\alpha^2}{(n + n')^2} \left\{ \frac{9}{4} + \frac{n'}{n} \right\} \right).$$

Dieses Resultat vergleichen wir mit dem analogen früheren (21). Während das „Aufspaltungsglied“ ungeändert geblieben ist, hat sich die „Relativitätskorrektur“ sowohl der Größenordnung wie dem Sinne nach gegen früher geändert. Sie wird prozentisch gemessen durch

$$(27a) \quad -\frac{2\alpha}{n + n'} + \frac{9}{4} \frac{\alpha^2}{(n + n')^2} \text{ gegen früher } \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{(n + n')^2}$$

In Zahlen ergibt sich mit $n + n' = 2$, $a = 7 \cdot 10^{-3}$
 $- 7 \cdot 10^{-3}$ gegen früher $3 \cdot 10^{-6}$.

Es liegt auf der Hand, daß dieser grobe Eingriff in die Balmer'sche Formel schon durch die älteren und weniger genauen Messungen widerlegt wird. Sehr genaue Messungen von Paschen, die gleichzeitig in diesen Annalen veröffentlicht werden, gestatten uns aber, nicht nur dieses zu zeigen, sondern zugleich nachzuweisen, daß die frühere Relativitätskorrektur (21a) mit den Messungen nach Größe und Sinn verträglich ist.

Herr Paschen gibt die folgenden Zahlen¹⁾ an:

	H_α	H_β	H_γ	H_δ
λ'	6564,6592	4862,7116	4341,7066	4102,9114
N'	109678,205	109678,164	109678,167	109678,198

λ' ist eine korrigierte Wellenlänge; sie entspricht derjenigen Stelle der diffusen Intensitätsverteilung, die zu der stärksten Linie der Feinstruktur, zu dem Übergange von Kreis in Kreis gehört. Diese Korrektur ist natürlich recht diffizil und nur mit Hilfe der in § 8 zu entwickelnden theoretischen Resultate über die Feinstruktur möglich. λ' unterscheidet sich von dem direkt beobachteten λ um 2—5 Einheiten der drittletzten Dezimale. N' ist aus λ' nach der Formel

$$\frac{1}{\lambda'} = N' \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

berechnet.

Wir fragen nach der theoretischen Bedeutung von N' . Für die Kreisbahnen beträgt die prozentische Relativitätskorrektur im ersten bzw. zweiten Term der Balmer'schen Serie nach (21a)

$$\frac{\alpha^2}{4} \frac{1}{2^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\alpha^2}{4} \frac{1}{m^2}.$$

Die Serienformel wird also

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{\lambda'} = \frac{N}{2^2} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{1}{2^2} \right) - \frac{N}{m^2} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{1}{m^2} \right) \\ &= N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \left[1 + \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{m^2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Aus dem Vergleich dieser Formel mit der Definitionsgleichung von N' folgt

$$(28) \quad N' = N \left[1 + \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{m^2} \right) \right].$$

1) Vgl. die vorangehende Arbeit von Paschen p. 935.

Die prozentische Relativitätskorrektur der Rydbergschen Konstanten wird also gleich der Summe der prozentischen Relativitätskorrekturen der beiden Balmerischen Terme.

Die folgende Tabelle enthält die Werte von $10^6 \cdot \Delta N'/N$, wobei die Differenzen $\Delta N'$ genommen sind zwischen den Linien H_α und H_β , H_α und H_γ , H_α und H_δ , und zwar in der ersten Zeile die aus der vorigen Tabelle entnommenen Beobachtungswerte, in der zweiten Zeile die nach (28) berechneten theoretischen Werte. Z. B. ergibt sich nach (28) für H_α und H_δ mit $\alpha^2 = 5,0 \cdot 10^{-5}$

$$10^6 \frac{\Delta N'}{N} = 10^6 \cdot \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 1,04.$$

Die dritte Zeile enthält die theoretischen Werte derselben Größe, wie sie sich nach (27a) berechnen würden

	$H_\alpha - H_\beta$	$H_\alpha - H_\gamma$	$H_\alpha - H_\delta$
beob.	0,37	0,35	0,06
ber. nach (28)	0,61	0,89	1,04
„ „ (27a)	$-0,48 \cdot 10^8$	$-1,02 \cdot 10^8$	$-1,26 \cdot 10^8$

Die Übereinstimmung zwischen der ersten und zweiten Zeile ist bei der genauesten Messung $H_\alpha - H_\beta$ befriedigend und bei den übrigen ausreichend angesichts der großen Schwierigkeit der anzubringenden Korrekturen, in welche auch Intensitätsfragen mit hineinspielen. Andererseits ist die Nichtübereinstimmung zwischen der ersten und der dritten Zeile schlagend. Sie zeigt, daß es unmöglich ist, den Quantenansatz dieses Paragraphen mit den Tatsachen der Balmerreihe zu vereinigen. Dies ist überraschend und bedauerlich, da es unleugbar naturgemäßer wäre, die Quanteneinteilung der azimutalen p, q -Ebene von der unteren Grenze $p = p_0$ anstatt von $p = 0$ an beginnen zu lassen. Eigentümlich ist ferner, daß die Aufspaltungsfragen, zu denen wir in den folgenden Paragraphen übergehen, von dem Quantenansatz dieses Paragraphen, wie schon Schwarzschild gesehen hatte, ebenso beantwortet werden, wie von dem früheren.¹

Auf die Relativitätskorrektur für Kreisbahnen werden wir in Teil III zurückgreifen müssen, wo sie um den Faktor $(E/e)^2$ vergrößert wiederkehren wird. Bezüglich ihrer experimentellen Bestätigung im sichtbaren Gebiete sei noch erwähnt, daß Paschen dieselbe auch aus den He -Linien

$$\nu = 4N' \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) \quad \text{und} \quad \nu = 4N' \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right)$$

entnommen hat. Die Bedingungen sind hier günstiger wie bei den H -Linien, weil hier die Trennung der Feinstruktur gelingt, die unsichere Korrektur auf die Hauptlinien (Kreisbahnen) also fortfällt.

§ 7. Allgemeine Folgerungen über die Aufspaltung.

Es liegt im Sinne des Ritzschen Kombinationsprinzips, welches seinen adäquaten Ausdruck in der Bohrschen Theorie findet, wenn wir die folgenden allgemeinen Aussagen nicht für die Wellenlänge oder Schwingungszahl der Serienlinien, sondern für den einzelnen Serienterm formulieren. Die Beobachtungen an der Serienlinie ergeben sich aus zwei Serientermen, einem positiven und einem negativen. Der *positive* Serienterm entspricht der dem Vorzeichen nach umgekehrten, also *positiv* genommenen Energie der Endbahn, der *negative* Serienterm berechnet sich aus der mit dem ursprünglichen, also *negativen* Vorzeichen genommenen Energie der Ausgangsbahn.

a) Ein Serienterm mit $n + n' = 2$ erscheint als Dublett, entsprechend den beiden möglichen Zerlegungen von 2:

$$2 = 2 + 0 \text{ und } 2 = 1 + 1.$$

(Die dritte Möglichkeit $2 = 0 + 2$ wurde in (I, § 5) und in gewissem Sinne auch in II, § 3 aus geometrischen Gründen abgewiesen.) Die beiden zugehörigen Energiewerte bezeichnen wir mit $W_{2,0}$ und $W_{1,1}$. Nach (21) ergibt sich

$$W_{1,1} - W_{2,0} = - \frac{N h a^2}{2^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4.$$

Geht das Elektron von irgend einer Anfangsbahn über einmal in die einzige hier mögliche Ellipse (1,1), das andere Mal in den Kreis (2,0), so entstehen zwei Linien, deren Schwingungsdifferenz nach der Bohrschen Frequenzbedingung sich ausdrückt durch die dem Vorzeichen nach umgekehrte Energiedifferenz der beiden Endbahnen (1,1) und (2,0) und von der Natur der Ausgangsbahn unabhängig ist. (Die negative Energiedifferenz ist zu nehmen, weil es sich um eine Verschiedenheit der Endbahnen handeln sollte; bei entsprechender Verschiedenheit der Ausgangsbahnen würde die Energiedifferenz mit ihrem ursprünglichen Vorzeichen maßgebend sein.)

$$(29) \quad \Delta \nu = - \frac{W_{1,1} - W_{2,0}}{h} = \frac{N a^2}{2^4} \left(\frac{E}{e} \right)^4.$$

Diese Schwingungsdifferenz ist positiv, d. h. die Linie $n = 1, n' = 1$ (Ellipse) hat die größere Schwingungszahl wie die Linie $n = 2, n' = 0$ (Kreis). Wir haben angenommen (vgl. I, § 6), daß immer die Kreisbahn die wahrscheinlichste und daß jeweils die Ellipsenbahn um so unwahrscheinlicher ist, je größer ihre Exzentrizität wird. Im besonderen stimmt damit überein, daß wir die Ellipse mit der Exzentrizität 1, welche $n' = 0$ entsprechen würde, grundsätzlich ausgeschlossen, also mit der Intensität Null veranschlagt haben. Auf Grund dieser unserer Intensitätsregel stellen wir fest: Entsteht das Dublett aus einem *positiven* Terme, so liegt die *stärkere* Linie, welche der Kreisbahn entspricht, nach *Rot* hin. Dies ist, allgemein gesprochen, der Fall der *Nebenserien*. Verdankt dagegen das Dublett seine Entstehung einem *negativen* Terme, so liegt die *stärkere* Linie, die die Kreisbahn darstellt, auf der *violetten* Seite. Dies ist der Fall der *Hauptserie* (D_2 ist stärker und violetter als D_1).

b) Ein Serienterm mit $n + n' = 3$ gibt Anlaß zu einem Tripletts entsprechend den drei möglichen Zerlegungen der Zahl 3:

$$3 = 3 + 0 = 2 + 1 = 1 + 2.$$

Die zugehörigen Energiewerte werden mit $W_{3,0}, W_{2,1}, W_{1,2}$ bezeichnet, wobei sich hier wie im folgenden der erste Index auf n , der zweite auf n' bezieht. Die Energiedifferenzen werden

$$\begin{aligned} W_{2,1} - W_{3,0} &= -\frac{N h a^2}{3^4} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{E}{e}\right)^4, \\ W_{1,2} - W_{2,1} &= -\frac{N h a^2}{3^4} \left(\frac{2}{1} - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{E}{e}\right)^4 \\ &= -\frac{N h a^2}{3^4} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{E}{e}\right)^4. \end{aligned}$$

Die aufeinander folgenden Komponenten haben die Schwingungsdifferenzen

$$(30) \quad \begin{cases} \Delta \nu_1 = -\frac{W_{2,1} - W_{3,0}}{h} = \frac{1}{2} \frac{N a^2}{3^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \\ \Delta \nu_2 = -\frac{W_{1,2} - W_{2,1}}{h} = \frac{3}{2} \frac{N a^2}{3^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4. \end{cases}$$

Ihr Verhältnis ist also

$$\Delta \nu_1 : \Delta \nu_2 = 1 : 3.$$

Die in (30) gewählten Vorzeichen sind für einen *positiven* Term gemeint. Sie entsprechen der Vorstellung, daß von einer beliebigen Anfangsbahn aus das Elektron übergeht, das eine Mal in die Kreisbahn 3,0, das andere Mal in die Ellipse 2,1, das dritte Mal in die exzentrischere Ellipse 1,2. Hier liegt die stärkste Linie, die Kreisbahn, auf der roten Seite und es *stufen sich die Intensitäten des Triplets nach Violett hin ab*. Bei einem *negativen* Term sind die Aussagen *umzukehren*.

c) *Ein Serienterm mit $n + n' = 4$ ruft ein Quartett hervor, entsprechend den vier Zerlegungsmöglichkeiten*

$$4 = 4 + 0 = 3 + 1 = 2 + 2 = 1 + 3.$$

Die Energiedifferenzen sind

$$\begin{aligned} W_{3,1} - W_{4,0} &= -\frac{N h \alpha^2}{4} \frac{1}{3} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \\ W_{2,2} - W_{3,1} &= -\frac{N h \alpha^2}{4^4} \left(\frac{2}{2} - \frac{1}{3}\right) \left(\frac{E}{e}\right)^4 = -\frac{N h \alpha^2}{4^4} \frac{2}{3} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \\ W_{1,3} - W_{2,2} &= -\frac{N h \alpha^2}{4^4} \left(\frac{3}{1} - \frac{2}{2}\right) \left(\frac{E}{e}\right)^4 = -\frac{N h \alpha^2}{4^4} 2 \left(\frac{E}{e}\right)^4. \end{aligned}$$

Die Schwingungsdifferenzen der aufeinander folgenden Komponenten sind

$$(31) \quad \begin{cases} \Delta v_1 = -\frac{W_{3,1} - W_{4,0}}{h} = \frac{1}{3} \frac{N \alpha^2}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \\ \Delta v_2 = -\frac{W_{2,2} - W_{3,1}}{h} = \frac{2}{3} \frac{N \alpha^2}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4, \\ \Delta v_3 = -\frac{W_{1,3} - W_{2,2}}{h} = 2 \frac{N \alpha^2}{4^4} \left(\frac{E}{e}\right)^4. \end{cases}$$

Ihr Verhältnis wird also

$$\Delta v_1 : \Delta v_2 : \Delta v_3 = 1 : 2 : 6.$$

Bezüglich Vorzeichen und Stärkeverhältnis gilt dasselbe wie unter b).

d) *Ein Serienterm vom Charakter $1/5^2$ gibt Anlaß zu einem Quintett mit Schwingungsdifferenzen der aufeinander folgenden Komponenten vom Verhältnis:*

$$\frac{1}{4} : \frac{2}{3} - \frac{1}{4} : \frac{3}{2} - \frac{2}{3} : \frac{4}{1} - \frac{3}{2} = \frac{1}{4} : \frac{5}{12} : \frac{5}{6} : \frac{5}{2} = 3 : 5 : 10 : 30 \text{ usf.}$$

e) *Ein Serienterm vom Charakter $1/1^2$ ist in Strenge einfach*. Er entspricht einer und nur einer Kreisbahn. Unter den wasserstoffähnlichen Termen ist er der einzig einfache Term.

f) Liegt die Multiplizität im konstanten, also positiven Term, so wiederholt sie sich ungeändert durch die ganze Serie. Wir haben *Dubletts, Triplets etc. von konstanter Schwingungsdifferenz*, wie sie allgemein von den *Nebenserien* her bekannt sind. Aus a) oder b) geht hervor, daß die bei den Nebenserien beobachtete Intensitätsabstufung der konstanten Dubletts und Triplets (von Rot nach Violett) von unserer Theorie richtig wiedergegeben wird. Aus h) wird sich ergeben, daß die im konstanten Term begründete Multiplizität im allgemeinen überlagert wird von einer im variablen Term gelegenen Multiplizität und daß durch deren Hinzutreten sogar das Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenzen gestört wird.

g) Liegt die Multiplizität im negativen, also variablen Term und ist der konstante Term einfach ($n = 1$, Kreisbahn), so kommt in der zu beobachtenden Linie die Multiplizität des variablen Termes rein zum Ausdruck. Entsprechend den Nummern $m + m' = 2, 3, 4, \dots$ des variablen Termes wird *die erste Linie der Serie ein Dublett, die zweite ein Triplet, die dritte ein Quartett usw.* Die Intensitäten stufen sich bei allen diesen Linien nach Rot ab, indem jedesmal die Kreisbahn wegen des negativen Vorzeichens des Terms die violettste Linie des Gebildes wird. Die in Schwingungszahlen gemessene Ausdehnung des Gebildes nimmt mit wachsender Numerierung ab wegen des Faktors $(n + n')^4$ oder, wie wir bei dem variablen Terme lieber sagen, $(m + m')^4$ im Nenner des Energieausdrucks (21). In diesen beiden Punkten (Verhalten der Intensität und der Größe des Gebildes) besteht eine Analogie zu den Hauptserien der Elemente, allerdings keine vollständige Analogie; da diejenigen Elemente, bei denen die gewöhnlichen Hauptserien beobachtet werden, zu wenig wasserstoffähnlich sind. Bei Wasserstoff selbst ist die hier beschriebene „Hauptserie“ ultraviolett, vgl. § 8, 2.

h) Ist sowohl der konstante positive wie der variable negative Term mehrfach, so muß zunächst (schon aus energetischen Gründen) die Multiplizität des negativen Termes die größere sein. Liefert z. B. der konstante Term ein Dublett, so entspricht dem variablen Terme, für sich genommen, in der ersten Serienlinie ein Triplet, in der zweiten ein Quartett etc. Die Überlagerung beider Multiplizitäten hat man sich zunächst in der Weise vorgenommen zu denken, daß die beiden Linien

des Dubletts in der ersten Seriennummer je aus 3, in der zweiten aus 4 etc. Komponenten bestehen, die ihrerseits die unter b), c) etc. bestimmten Abstandsverhältnisse haben. Die Linie $(n + n', m + m')$ würde dann ein Gebilde von im ganzen NM Komponenten sein, wenn wir abkürzend $N = n + n'$, $M = m + m'$ setzen, entsprechend den schon früher in I., Gl. (15) genannten NM Erzeugungsmöglichkeiten der allgemeinsten Balmerlinie. Von diesen NM Komponenten fallen aber bei der gewöhnlichen Art der Anregung (vgl. den Schluß von I, § 6) wegen unseren Quantenungleichungen eine Anzahl aus und zwar eine größere oder kleinere Anzahl, je nachdem wir uns dem ersten oder zweiten Ansatz der Quantenungleichungen in I, § 6 anschließen. Die Linien, die nach dem ersten Ansatz ausfallen, nach dem zweiten aber nicht, treten jedenfalls nur mit sehr schwacher Intensität auf, da wie in I, § 6 hervorgehoben und durch vielfache Erfahrungen bestätigt wird, die erste Form der Quantenungleichungen als grobe Regel gilt, für exakte Messungen aber durch die zweite Form derselben zu ersetzen ist. Die Gesamtzahl der Komponenten reduziert sich hiernach auf $N(M - N + 1)$ (Gl. (17)) bzw. auf $N(M - (N - 1)/2)$ Gl. (19). *Für eine Balmerartige Linie, deren erster und zweiter Term mehrfach ist, ergibt sich auf diese Weise eine verwickeltere Feinstruktur, die sich aus den Multiplizitäten des ersten und zweiten Termes zusammensetzt. Die gegenseitigen Abstände der verschiedenen Komponenten (oder „Satelliten“) sind nach den unter a) bis g) gegebenen Regeln durch einfache ganze Zahlenverhältnisse vorauszuberechnen. Die Linien sind teils reell, teils (nach unseren exakten Quantenungleichungen) irreal, teils (bei Durchbrechung der groben Quantenungleichungen) von sehr geringer Intensität.* Die nächsten Paragraphen sollen der genauen Beschreibung und Aufzeichnung dieser Feinstrukturen in einigen charakteristischen Fällen dienen. Insbesondere sei auf die folgenden Figuren 2—6 hingewiesen, welche die Handhabung der Quantenungleichungen und die Bestimmung der Komponentenabstände deutlicher erklären dürften, als durch die Besprechung des allgemeinen Falles zu erreichen ist.

i) Bei wasserstoffähnlichen (z. B. Bergmann-) Termen anderer Elemente erwarten wir eine ähnliche Feinstruktur wie bei den eigentlichen Balmerlinien, und zwar um so genauer, je

wasserstoffähnlicher der betreffende Term ist, d. h. je weniger er von der Balmerischen Form abweicht.

k) Über die wasserstoffunähnlichen Terme, welche nicht die Form N/n^2 haben, können wir naturgemäß im wesentlichen nur negative Aussagen machen. Die beim Wasserstoff zusammenfallenden und nur relativistisch getrennten Terme (n, n') , (m, m') werden hier auseinander fallen. Die dabei auftretenden Multiplizitäten, die man teils als Multiplizitäten, teils als verschiedene Serientypen (Hauptserie, I. und II. Nebenserie) deutet, haben ihren Ursprung in der Beschaffenheit des Atomfeldes und seiner Abweichung vom Felde des Coulombschen Gesetzes. Die Multiplizitäten werden daher hier von ganz anderer Größenordnung. Bei ihrer theoretischen Untersuchung kann die Aufgabe nicht sein, die Lage und Struktur der Linien vorherzubestimmen, sondern muß darin bestehen, aus den spektroskopischen Erfahrungen die Natur des Atomfeldes, also den Aufbau des Atoms zu ermitteln.

l) Während bei den gewöhnlichen Flammen- und Bogenspektren $E/e = 1$ ist, hat man in den Funkenspektren $E/e = 2$. Handelt es sich um wasserstoffgleiche oder wasserstoffähnliche Funkenspektren (Helium), so finden auf sie die vorangehenden Schlüsse volle Anwendung, mit der Maßgabe, daß die Komponentenabstände der Feinstruktur gegenüber den gewöhnlichen Spektren bei sonst gleichen Bedingungen vergrößert erscheinen, wegen des Faktors $(E/e)^4 = 16$. Bei Funkenspektren liegen also die Bedingungen für die Prüfung der Theorie günstiger wie bei den gewöhnlichen Spektren; man kann hier erwarten, bei höheren Seriennummern entsprechend kompliziertere Strukturen nachzuweisen, wie unter den gewöhnlichen Bedingungen.

m) Die Funkenspektren entstehen in einfach geladenen Atomen. Bohr hat bereits den Fall von Funkenspektren höherer Ordnung (mehrfach geladener Atome) ins Auge gefaßt. Der äußerste Grenzfall dieser Spektren liegt bekanntlich in der *K*-Serie der charakteristischen Röntgenfrequenzen vor, wobei die Möglichkeit der Aufladung zunimmt mit der Ordnungszahl der Elemente im natürlichen System. Bei den Röntgenfrequenzen, insbesondere denjenigen der Schwermetalle, werden also Multiplizitäten von makroskopischer Größe auftreten (vgl. Teil III). Hier wird die Prüfung unserer Theorie am sichersten erfolgen können.

§ 8. Die Feinstruktur der Wasserstofflinien.

I. Balmerische Serie.

Der konstante Term $1/2^2$ der Balmerischen Serie gibt Anlaß zu einem *Dublett von konstanter Schwingungsdifferenz*. Die Größe $\Delta \nu_H$ desselben wird uns im folgenden als Maßeinheit dienen. Sie beträgt nach (29) wegen $E = e$:

$$(32) \quad \Delta \nu_H = \frac{N \alpha^2}{2^4} = 0,363.$$

Hierbei ist $\alpha^2 = 5,30 \cdot 10^{-5}$ (vgl. § 12) und $N = 1,097 \cdot 10^5$ gesetzt.

Die Beobachtung hat ergeben

		$\Delta \lambda$		$\Delta \nu$
Michelson	. . . H_α	0,14 Å.-E.		0,32 cm ⁻¹
„	. . . H_γ	0,08 „		0,42 „
Fabry und Buisson	H_α	0,132 „		0,307 „

Der letzte Wert ist der zuverlässigste. Den kleinen Unterschied zwischen ihm und dem theoretischen Werte (32) werden wir im folgenden Paragraphen auf Grund der Feinstruktur von H_α erklären. Bezüglich der Stärke der beiden Dublett-komponenten ergibt die Beobachtung in Übereinstimmung mit der Theorie (§ 7a) und dem allgemeinen Tatbestand bei Neben-serien, daß die *stärkere Komponente die röttere ist*.

Wegen des variablen Termes sollen die beiden Dublettlinien (§ 7h) ihrerseits bestehen: bei H_α je aus einem *Triplet*, bei H_β je aus einem *Quartett*, bei H_γ je aus einem *Quintett* etc. von teils reellen, teils unrealen Linien. Die Intensität dieser feineren und engeren Gebilde *fällt* (nach § 7g) *nach Rot hin ab*, also im umgekehrten Sinne wie die der Dublett-Komponenten. Man kann die schwächeren Linien dieser Triplets, Quartetts etc. etwa als „Satelliten“ der Linien des Wasserstoffdubletts bezeichnen, muß sich dabei aber gegenwärtig halten, daß die Unterscheidung zwischen Satelliten und Linien eine äußerliche ist und daß in der ganzen spektroskopischen Literatur noch kein annehmbarer Vorschlag einer Begriffsbestimmung des Wortes Satellit gemacht ist. Gerade unsere Feinstrukturen zeigen, daß die „Satelliten“, die aus dem zweiten Term hervorgehen, mit den „Linien“ des ersten Termes eine organische Einheit bilden. Auch folgender Punkt ist allgemein im Auge zu behalten: Wenn wir schlechtweg von der

Intensität der beiden Komponenten des Wasserstoffdoublets reden, so ist darunter etwa die Summe der Intensitäten derjenigen Linien und Satelliten zu verstehen, in die die eine oder andere Doublettkomponente zerfällt. Unbeschadet der Behauptung, daß die röttere Komponente intensiver ist, gibt es bei dieser Satelliten, die ev. schwächer sind als die Satelliten oder Linien der violetteren Komponente.

Wir erläutern nun die Fig. 2 für H_α und H_β . Die Schwingungszahlen sind nach rechts wachsend aufgetragen. Der Maßstab für H_β mußte doppelt so groß gewählt werden, um die Figur nicht zu undeutlich zu machen. *Irreale Linien*, d. h. solche, die nach der genauen Quantenungleichung (vgl. I, § 6, Gl. (18)) unmöglich sind, sind punktiert, *sehr schwache Linien*,

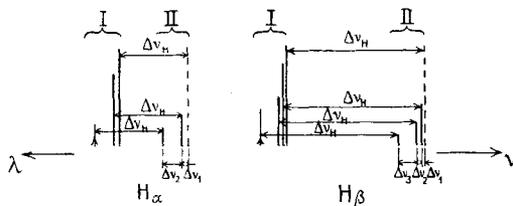


Fig. 2.

die nach der gröberen Quantengleichung (vgl. ebenda Gl. (16)) fortfallen sollten, die aber nach der genaueren Quantenungleichung noch möglich sind, sind durch einen kurzen Pfeil angedeutet. Die nach beiden Quantenungleichungen möglichen *realen Linien* sind ausgezogen, ihre Länge soll in dem früher festgesetzten qualitativen Maße die mutmaßliche Intensität darstellen (vgl. I, § 6, Gl. (20)). Die eingezeichneten und im folgenden nochmals angeführten Intensitäten stimmen mit der dort gegebenen Tabelle für H_α und H_β überein. Es sei auch hier hervorgehoben, daß diese Intensitätsregel nur provisorisch ist und mit den Gleichstrombildern von Paschen nicht genau stimmt.

Zur kurzen Bezeichnung des Ursprungs der einzelnen Linien empfiehlt sich die Verabredung: *Man nenne die Multiplizitäten des ersten Serienterms I, II, . . . , die des zweiten a, b, c, . . . , beide im Sinne abnehmender Intensitäten fortschreitend, also von der Kreisbahn nach den Ellipsen stärkerer Exzentrizität hin numeriert.* Die I, II, . . . folgen einander also von Rot

nach Violett, die a, b, c, . . . von Violett nach Rot. Im einzelnen ist folgendes zu bemerken. Bei H_α , linke rötere Liniengruppe I, entspricht die Hauptlinie der Entstehungsweise aus zwei Kreisbahnen

$$(Ia) \quad (n, n') = (2, 0), \quad (m, m') = (3, 0), \quad \text{Intens.} = 1.1.$$

Der Satellit dieser Linie gehört zu dem Schema

$$(Ib) \quad (n, n') = (2, 0), \quad (m, m') = (2, 1), \quad \text{Intens.} = 1 \cdot \frac{2}{3}.$$

Der gegenseitige Abstand beider beträgt nach (30) und (32)

$$(33) \quad \Delta v_1 = \frac{1}{2} \frac{N\alpha^2}{3^4} = \frac{1}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta v_H = \frac{8}{81} \Delta v_H.$$

Die dritte Komponente Ic ergänzt Ia und Ib zu dem charakteristischen Triplett des zweiten Termes $1/3^2$ vom Komponentenabstande 1:3. Der Abstand von Ic und Ib beträgt daher (vgl. auch (34))

$$\Delta v_2 = 3\Delta v_1.$$

Das Schema für diesen Satelliten lautet

$$(Ic) \quad (n, n') = (2, 0), \quad (m, m') = (1, 2), \quad \text{Intens. klein.}$$

Da Ic unsere grobe Quantenungleichung (16) verletzt, mit der Ungleichung (18) aber verträglich ist, ist die betr. Linie in der Figur als Pfeil eingetragen. In der Tat haben wir hier

$$\begin{aligned} m' > n' \dots \text{abnehmende radiale Quantenzahl,} \\ m < n \dots \text{zunehmende azimutale} \quad ,, \end{aligned}$$

Bei H_α , rechte violetttere Liniengruppe II, ist das Schema

$$(IIa) \quad (n, n') = (1, 1), \quad (m, m') = (3, 0)$$

nach unserer Auffassung nicht realisierbar wegen zunehmender radialer Quantenzahl des Überganges (Quantenungleichung (18)). Die zugehörige Linie ist daher in der Figur punktiert gezeichnet. Die stärkste Linie dieser Gruppe gehört vielmehr zu dem Schema

$$(IIb) \quad (n, n') = (1, 1), \quad (m, m') = (2, 1), \quad \text{Intens.} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3}$$

und die schwächste Linie zu

$$(IIc) \quad (n, n') = (1, 1), \quad (m, m') = (1, 2), \quad \text{Intens.} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3}.$$

Der gegenseitige Abstand der beiden letzteren Linien wird nach (30)

$$(34) \quad \Delta v_2 = \frac{3}{2} \frac{N \alpha^2}{3^4} = \frac{3}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta v_H = \frac{8}{27} \Delta v_H.$$

Entsprechend ist die Figur für H_β gezeichnet. Die Abstände der aufeinander folgenden ausgezogenen Komponenten Ia, Ib, Ic der röteren Gruppe I sind hier nach (31)

$$(35) \quad \Delta v_1 = \frac{1}{48} \Delta v_H, \quad \Delta v_2 = \frac{1}{24} \Delta v_H$$

und die der violetteren Gruppe II, Komponenten IIb, IIc, IID

$$(36) \quad \Delta v_2 = \frac{1}{24} \Delta v_H, \quad \Delta v_3 = \frac{1}{8} \Delta v_H.$$

Die Komponente Id ist als Pfeil gezeichnet, die Komponente IIa punktiert eingetragen, da erstere zwar einer abnehmenden radialen aber einer zunehmenden azimuthalen Quantenzahl, letztere einer zunehmenden radialen Quantenzahl entspricht. Wir erklären daher IIa für irreal, Id für schwach. Bei H_γ und H_δ bestehen die beiden Liniengruppen des Dubletts je aus einem Quintett resp. Sextett. In der röteren Gruppe ist die rötteste Linie schwach, in der violetteren die violettste Linie irreal. Zeichnerisch würden die beiden Liniengruppen selbst bei großem Maßstab in sich zusammenfließen, weil die vom zweiten Term herrührende Aufspaltung wegen der Nenner 5^4 bzw. 6^4 immer enger wird. Die aufeinander folgenden Schwingungsdifferenzen sind nämlich (§ 7d)

beim Quintett

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta v_1 = \frac{4}{5^4} \Delta v_H, \quad \Delta v_2 = \frac{4}{3 \cdot 5^3} \Delta v_H, \quad \Delta v_3 = \frac{8}{3 \cdot 5^3} \Delta v_H, \\ \Delta v_4 = \frac{8}{5^3} \Delta v_H, \end{array} \right.$$

beim Sextett

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta v_1 = \frac{1}{5 \cdot 3^4} \Delta v_H, \quad \Delta v_2 = \frac{1}{10 \cdot 3^3} \Delta v_H, \quad \Delta v_3 = \frac{1}{2 \cdot 3^4} \Delta v_H, \\ \Delta v_4 = \frac{1}{3^4} \Delta v_H, \quad \Delta v_5 = \frac{1}{3^3} \Delta v_H. \end{array} \right.$$

Wegen der großen Unschärfe der H -Linien wird es vorläufig selbst bei H_α schwierig sein, die oben verzeichnete Feinstruktur experimentell festzustellen. Tiefste Temperaturen wären natürlich unerlässlich. Wenn einige Beobachter gelegentlich von mehreren Komponenten der H -Linien sprechen, so liegt es nahe, diese auf einen ungewollten Starkeffekt zu schieben.

2. Ultraviolette Serie.

Dieselbe hat die Formel

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

unter Fortlassung der relativistischen Korrektionsglieder. (Natürlich müßten wir hier und im folgenden von unserem Standpunkte aus eigentlich schreiben $m + m'$ statt m .) Sie ist von Lyman gemessen worden, neuerdings bis nahe an die Grenzfrequenz $\nu = N$ heran. Sie gibt das einfachste Beispiel für den in § 7 g) besprochenen Hauptserienfall mit konstantem einfachen Term. Ihre aufeinander folgenden Linien sollen hiernach sein ein Dublett, Triplet usw.

Da bei der ersten Linie dieser Serie das Dublett aus dem zweiten Term entspringt, liegt seine stärkere Komponente nach Violett. Ebenso sind das Triplet, Quartett, . . . der folgenden Linien von Violett nach Rot hin abgestuft. Irreale oder durch Quantenungleichungen geschwächte Linien kommen nicht vor, da die Endbahn charakterisiert ist durch $(n, n') = (1, 0)$. Wenn es jemals gelingen sollte, diese Serie trotz ihres ultravioletten Charakters vollständig aufzulösen, so würde

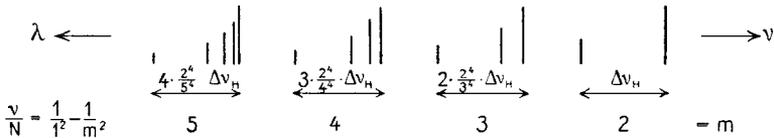


Fig. 3.

sie eine Musterkarte der von unserer Theorie geforderten Linientypen in reiner Form geben, nämlich die in Fig. 3 dargestellte Folge. Damit die Zeichnung nicht zu undeutlich wird, ist der Maßstab nach Rot hin schrittweise größer gewählt, wie aus den Unterschriften der Figur zu ersehen ist.

3. Ultrarote Serie.

Von Ritz vorhergesagt und von Paschen in ihren zwei ersten Nummern beobachtet, ist die Serie

$$\nu = N \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 4, 5, 6, \dots$$

Sie besteht nach unserer Theorie wegen des konstanten Termes $1/3^2$ der Hauptsache nach aus einem Triplet von konstanter Schwingungsdifferenz. Die von Rot nach Violett aufeinander folgenden und ihrer Intensität nach abnehmenden Komponenten I, II, III haben nach (30) die Abstände:

$$(39) \quad \begin{cases} \Delta \nu_1 = \frac{1}{2} \frac{N a^3}{3^4} = \frac{1}{2} \frac{2^4}{3^4} \Delta \nu_H = \frac{8}{81} \Delta \nu_H, \\ \Delta \nu_2 = 3 \Delta \nu_1 = \frac{8}{27} \Delta \nu_H. \end{cases}$$

Hiermit ist aber erst die Hauptstruktur der betr. Linien bezeichnet; es kommt die Feinstruktur des zweiten Termes hinzu. Da die Gesamtstruktur für die Paschenschen *He*-Messungen (von einer einfachen Maßstabänderung abgesehen) entscheidend ist, wird es nötig, sie im einzelnen zu entwickeln.

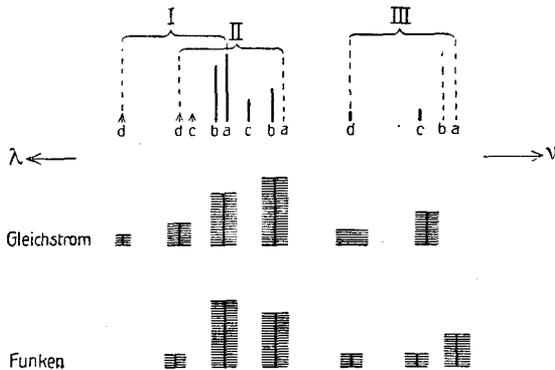


Fig. 4.

Fig. 4 betrifft die Linie

$$\frac{\nu}{N} = \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2},$$

Überlagerung des beschriebenen Tripletts mit einem Quartett. Die obere Zeile gibt das theoretische Schema, die unteren enthalten den Vergleich mit der Erfahrung, können aber erst in § 10 erklärt werden. Die aufeinander folgenden Komponenten *a*, *b*, *c*, *d* des Quartetts haben verglichen mit $\Delta \nu_H$ und dem ersten Triplettabstand $\Delta \nu_1$ von Violett nach Rot die Abstände (vgl. Gl. (35), (36))

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta v_1' = \frac{1}{48} \Delta v_H = 0,211 \Delta v_1, \\ \Delta v_2' = 2 \Delta v_1' = \frac{1}{24} \Delta v_H = 0,42 \Delta v_1, \\ \Delta v_3' = 3 \Delta v_2' = \frac{1}{8} \Delta v_H = 1,27 \Delta v_1. \end{array} \right.$$

Die ganze Ausdehnung des Quartetts

$$\Delta v_1' + \Delta v_2' + \Delta v_3' = \frac{9}{48} \Delta v_H = 1,89 \Delta v_1$$

ist etwa doppelt so groß als der Abstand der beiden ersten Triplettlinien I, II. Daher findet ein Übergreifen der Liniengruppe II über die Liniengruppe I nach Rot hin statt, während die Linien III gesondert liegen. Irreal sind die Linien

$$\text{III a) } (n, n') = (1, 2), \quad (m, m') = (4, 0),$$

$$\text{III b) } (n, n') = (1, 2), \quad (m, m') = (3, 1),$$

$$\text{II a) } (n, n') = (2, 1), \quad (m, m') = (4, 0)$$

wegen $m' < n'$, schwach die Linien

$$\text{II d) } (n, n') = (2, 1), \quad (m, m') = (1, 3),$$

$$\text{I c) } (n, n') = (3, 0), \quad (m, m') = (2, 2),$$

$$\text{I d) } (n, n') = (3, 0), \quad (m, m') = (1, 3)$$

wegen $m < n$, aber $m' > n'$. Die Hauptlinie ist Ia, sie hat einen starken Begleiter Ib nach Rot. Da IIa ausfällt, ist der Triplettabstand Δv_1 nur zwischen den Linien b, c und d von I und II zu messen, ebenso der Triplettabstand Δv_2 , da IIIa und IIIb ausfallen, nur zwischen den Linien c und d von II und III. Alle auftretenden Abstände zwischen irgend zwei Linien des Schemas sind in Δv_H ausgedrückt rationale Zahlen.

Fig. 5 gibt in entsprechender Darstellung die Linie $1/3^2 - 1/5^2$ wieder. Auch hier erstreckt sich das Triplett des ersten Termes mit abnehmender Intensität nach Violett, das Quintett des zweiten Termes, in dreifacher Auflage, nach Rot. Die Quintettabstände sind nach (37)

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta v_1' = \frac{4}{5^4} \Delta v_H = 0,065 \Delta v_1, \\ \Delta v_2' = \frac{5}{3} \Delta v_1' = \frac{4}{3 \cdot 5^3} \Delta v_H = 0,11 \Delta v_1, \\ \Delta v_3' = 2 \Delta v_2' = \frac{8}{3 \cdot 5^3} \Delta v_H = 0,22 \Delta v_1, \\ \Delta v_4' = 3 \Delta v_1' = \frac{8}{5^3} \Delta v_H = 0,65 \Delta v_1. \end{array} \right.$$

Die Gesamtausdehnung des Quintetts ist geringer wie die des vorigen Quartetts, nämlich $1,04 \Delta \nu_1$. Infolgedessen greift IIe nur noch eben über Ia hinüber. Die Liniengruppe III liegt wie vorher von den Gruppen I und II abgesondert.

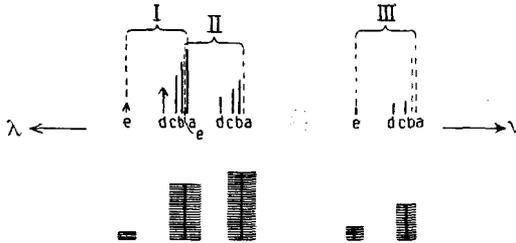


Fig. 5.

Irreal sind die Linien

$$\text{IIIa)} \quad (n, n') = (1, 2), \quad (m, m') = (5, 0),$$

$$\text{IIIb)} \quad (n, n') = (1, 2), \quad (m, m') = (4, 1),$$

$$\text{IIa)} \quad (n, n') = (2, 1), \quad (m, m') = (5, 0)$$

wegen $m' < n'$. Ihnen korrespondieren als schwache Linien am roten Ende der Gruppen II und I die Linien IIe, Id, Ie, bei denen die gröbere Quantenungleichung $m > n$ verletzt wird. Der Triplettabstand $\Delta \nu_1$ tritt viermal zwischen je zwei Linien b, c, d, e von I und II auf, der Triplettabstand $\Delta \nu_2$ dreimal zwischen je zwei Linien c, d, e von II und III.

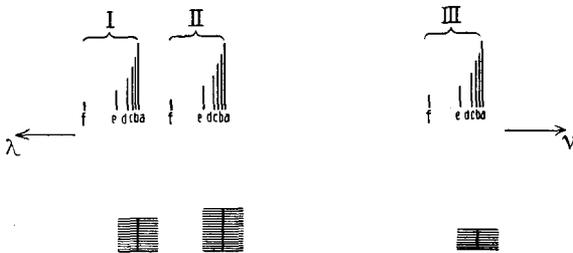


Fig. 6.

Bei den folgenden Linien derselben Serie zieht sich die Feinstruktur des zweiten Termes, ein Sextett, Septett etc. schnell zusammen; diese Linien lassen daher das Triplett des ersten Termes in einfacherer und reinerer Form erkennen. Wir stellen in Fig. 6 noch die Linie $1/3^2 - 1/6^2$ dar.

§ 9. Defekte in den Schwingungsdifferenzen. Vergleich mit Rydbergs vollständigen Dubletts und Triplets.

Die Figuren 2 bringen folgende merkwürdige, für unsere Theorie charakteristische Tatsache zum Ausdruck: Will man die Dublettdifferenz Δv_H nachweisen, so darf man bei H_α nicht von der Hauptlinie Ia zur stärksten Linie IIb der zweiten Liniengruppe messen, sondern muß von dem Satelliten Ib ausgehen. Die Schwingungsdifferenz IIb—Ia ist nicht Δv_H , sondern (vgl. (33)):

$$(42) \quad \Delta v_H - \Delta v_1 = \Delta v_H \left(1 - \frac{8}{81}\right) = 0,90 \Delta v_H.$$

Wollte man also das Wasserstoffdublett zwischen den beiden stärksten Komponenten von H_α messen, so würde man einen „Defekt“ von 10 Proz. finden; ähnlich bei H_β . Von der Hauptlinie Ia der einen zur stärksten Linie IIb der zweiten Liniengruppe gemessen, ergibt sich nicht Δv_H , sondern mit Rücksicht auf (35)

$$(42a) \quad \Delta v_H - \Delta v_1 = \Delta v_H \left(1 - \frac{1}{48}\right) = 0,98 \Delta v_H,$$

also ein Defekt von 2 Proz. Mißt man dagegen, unter der Annahme, daß die beiden Linien IIb und IIc etwa gleich stark seien, von der Hauptlinie Ia bis zur Mitte von IIb und IIc, so ergibt sich ein Defekt von 3 Proz., nämlich

$$(42b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta v_H - \frac{\Delta v_1 + \Delta v_2}{2} = \Delta v_H \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{48} + \frac{1}{24}\right)\right] \\ \hspace{15em} = 0,97 \Delta v_H. \end{array} \right.$$

Der Defekt ist also bei H_β bereits viel kleiner als bei H_α , bei H_γ und H_δ verschwindet er mehr und mehr, da sich die ganze Feinstruktur mehr und mehr an die Hauptlinien des Dubletts herandrängt. Der Grund dieser kleineren oder größeren Defekte ist natürlich stets das Ausfallen der irrationalen Linien und die Notwendigkeit, die Dublettdifferenz zwischen gleichbezeichneten Linien wie Ib, IIb; Ic, IIc zu messen. Indessen kann man gerade bei den Wasserstofflinien und ähnlich bei anderen nicht weiter auflösbaren Dubletts sehr im Zweifel sein, was in Wirklichkeit gemessen wird. Es kommt dabei alles auf die unbekanntenen Intensitätsverhältnisse von Hauptlinien und Satelliten an. Nimmt man z. B. bei H_α an, daß man in Fig. 2 links nicht

auf die Hauptlinie Ia, sondern auf die Mitte von Ia und Ib und daß man rechts nicht auf IIb, sondern auf die Mitte von IIb und IIc einstellt, so würde man statt der früheren 10 Proz. einen Defekt von 25 Proz. finden. Hiernach würde man von dem Fabry-Buissonschen Werte $\Delta \nu_H = 0,306$ unter Hinzufügung von 25 Proz. auf den Wert $\Delta \nu_H = 0,382$ als wahre und in den höheren Seriengliedern realisierte Größe des Wasserstoffdubletts schließen. Diese korrigierte Größe liegt unserem theoretischen Wert 0,363 in Gl. (32) schon wesentlich näher wie der direkt gemessene Wert. Das Quantitative ist hierbei indessen naturgemäß unsicher. Um so sicherer und charakteristischer ist das Qualitative der Erscheinung. Dieses stellt eines der wichtigsten empirischen spektroskopischen Gesetze, welches vor allem zur Klassifikation der Nebenserien geführt hat, in Frage, das Gesetz von den konstanten Schwingungsdifferenzen. Nach unserer Theorie gilt dasselbe für wasserstoffähnliche Linien nur approximativ für die höheren Serienglieder; in den ersten Gliedern werden bei nichtauflösbarer Feinstruktur zu kleine Schwingungsdifferenzen gemessen.

Besonders schön ist das Beispiel des *Li* in § 11, an dem ich zuerst darauf aufmerksam wurde, daß die Feinstruktur des zweiten Termes, auch wenn sie nicht aufgelöst werden kann, sich *indirekt bemerklich machen kann in den Schwingungsdifferenzen derjenigen Struktur, die vom ersten Term herrührt.*

Gleiches wie von den Dubletts gilt natürlich von den Tripletts der ultraroten Kombinationsserie etc. Man vgl. Fig. 4. Hier ist $\Delta \nu_1$ zwischen Ib und IIb oder Ic und IIc etc. zu messen, $\Delta \nu_2$ zwischen IIc und IIIc oder IId und IIIc. Wollte man dagegen die Schwingungsdifferenzen zwischen den stärksten Linien Ia, IIb und IIIc messen, so würde man statt

$$\Delta \nu_1 \text{ und } \Delta \nu_2 = 3 \Delta \nu_1$$

nach (40) finden

$$(43) \quad \begin{cases} \Delta \nu_1 - \Delta \nu_1' = \Delta \nu_1 (1 - 0,211) = 0,789 \Delta \nu_1, \\ \Delta \nu_2 - \Delta \nu_1' - \Delta \nu_2' = \Delta \nu_1 (3 - 0,211 - 0,42) = 2,37 \Delta \nu_1, \end{cases}$$

also *wesentlich kleinere Werte der Abstände*, als sie theoretisch aus dem ersten Term allein berechnet und als in den höheren Seriengliedern tatsächlich beobachtet werden (vgl. in dieser Hinsicht Fig. 5 mit Fig. 4). Auch bei der jetzt in Rede stehenden Triplettsreihe nähern sich mit steigender Seriennummer

die Triplettabstände ihren normalen, theoretischen Werten $\Delta \nu_1, \Delta \nu_2$.

Sodann machen wir auf ein weiteres allgemeines Kennzeichen unserer Figuren für die Feinstruktur aufmerksam, welches seinen Grund ebenfalls in dem Ausfallen irrealer Linien hat: *die schrittweise abnehmende Komponentenzahl der Liniengruppen I, II, III, . . .* Typische Beispiele dafür liefern die vorangehenden Figuren 2, 4, 5:

	H_α	: 3	Komponenten	in der Gruppe	I
		2	"	"	II
	H_β	: 4	"	"	I
		3	"	"	II
Linie N	$\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$: 4	"	"	I
		3	"	"	II
		2	"	"	III
Linie N	$\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2}\right)$: 5	"	"	I
		4	"	"	II
		3	"	"	III
Linie N	$\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$: m	"	"	I
		$m - 1$	"	"	II
		$m - 2$	"	"	III
		"	"	. . .
		$m - n + 1$	"	"	n

Diese Komponentenzahlen entsprechen der zweiten Form der Quantenungleichungen in I, § 6; nach der ersten Form derselben würde die Komponentenzahl in den aufeinander folgenden Liniengruppen I, II, . . . gleich, nämlich allgemein gleich $m - n$ sein.

Wir vergleichen den Inhalt der vorigen Tabelle mit einer Erscheinung, die in der Spektroskopie der wasserstoffähnlichen Elemente der zweiten und dritten Vertikalreihe des periodischen Systems (Alkalien und Erden) seit langem bekannt ist und die eine der schönsten Entdeckungen Rydbergs darstellt, den sog. vollständigen *Dubletts* und *Triplets*. Der Typus dieser Gebilde ist durch Fig. 7 gekennzeichnet.

Der Deutlichkeit wegen haben wir die punktierten irrealen Linien eingezeichnet und unsere frühere Benennung I, II, III, a, b, c hinzugefügt. Auch hier haben wir schrittweise abnehmende Komponentenzahl in den Gruppen I, II resp. I,

II, III. Auch hier sind die charakteristischen Schwingungsdifferenzen $\Delta\nu$ resp. $\Delta\nu_1, \Delta\nu_2$ nicht zwischen den Hauptlinien der Gruppen, sondern zwischen Hauptlinien und Satelliten zu messen. Diese Gebilde zeigten daher zum ersten Male, daß die Satelliten keine zufälligen, sondern wesentliche Glieder des Liniensystems sind, daß sie ihren Namen mit Unrecht

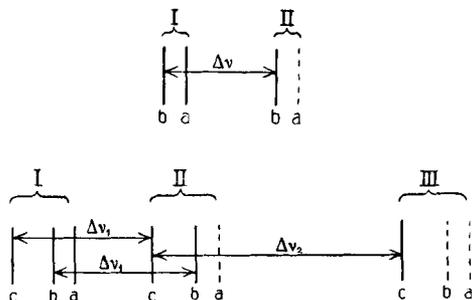


Fig. 7.

führen. Würden wir die Schwingungsdifferenzen $\Delta\nu$ von Hauptlinie zu Hauptlinie messen, so würden wir „Defekte“ konstatieren gegenüber den $\Delta\nu$ der höheren Glieder derselben Serie oder gegenüber den $\Delta\nu$ der verwandten Serien. Die Bezeichnung dieser Gebilde bei Paschen und seinen Schülern¹⁾ ist

$$\nu = n p^j - m d^i, \quad i \cong j \begin{cases} i, j = 1, 2, 3 \text{ bei Tripl.} \\ i, j = 1, 2 \text{ bei Dubl.} \end{cases}$$

Die Zeichen p und d weisen auf das Vorkommen bei der (diffusen) I. N.-S. hin. In unserer Figur sind $\Delta\nu$ die Schwingungsdifferenzen der p -Terme, die Abstände zwischen unseren a, b, c sind die Schwingungsdifferenzen der d -Terme. Setzen wir noch n', m' statt j und i , so haben wir in der Bedingung $m' \cong n'$ auch der Schreibweise nach genau unsere Quantenungleichung, und zwar in der zweiten endgültigen Form vor uns. Ich schließe hieraus:

1. Unsere Quantenungleichung $m' \cong n'$ erhält durch ihre — freilich etwas unbestimmte — Analogie zu den Rydbergschen vollständigen Dubletts und Tripletts eine gewisse allgemeine Stütze.

1) Vgl. besonders S. Popow, Ann. d. Phys. 45. p. 151. 1914.

2. Der Ursprung der Rydbergschen vollständigen Liniensysteme ist uns zwar, wie die Spektren der wasserstoffähnlichen Elemente überhaupt, dunkel; er beruht aber höchstwahrscheinlich auf einer Art Quantenungleichung.

3. Es sind auch bei den wasserstoffähnlichen Elementen Gebilde von gemischtem Charakter denkbar: Dublett-Triplets, Dublett-Quartets, Triplet-Dublets etc., die dadurch entstehen, daß der p-Term zweifach, der d-Term dreifach ist etc. Das qualitative Schema dieser Gebilde dürfte — von allem Quantitativen abgesehen — hinsichtlich der irrealen Linien und der auftretenden Schwingungsdifferenzen direkt durch unsere Figuren 2 etc. gegeben sein.

4. Da bei den wasserstoffähnlichen Elementen die Multiplizität der Terme nicht von der Relativität, sondern von den Atomfeldern herrührt und daher von ganz anderer Größenordnung ist, zeigen die vollständigen Dublets und Triplets und die eventuell noch zu beobachtenden gemischten Liniensysteme den allgemeinen Charakter unserer theoretischen Feinstrukturen in vergrößerter, der Beobachtung zugänglicherer Form wie die Balmerlinien.

§ 10. Positiv geladenes Helium.

Nach Bohr soll das neutrale Heliumatom bestehen aus einem zweifach positiv geladenen Kern und zwei Elektronen, welche denselben diametral zueinander auf demselben Kreise umlaufen. Das einfach ionisierte, positiv einfach geladene Heliumatom wird dann vollständig wasserstoffähnlich, da es aus einem Kern und einem denselben umkreisenden Elektron besteht; das zweifach ionisierte Helium (α -Teilchen) reduziert sich auf den bloßen Heliumkern. Nun hat die Dispersionstheorie¹⁾ zwar ergeben, daß das Bohrsche Heliummodell unmöglich richtig sein kann. Andererseits stimmen die Folgerungen, die Bohr aus der Wasserstoffähnlichkeit des einfach geladenen Heliums gezogen hat, schlagend überein mit den Spektrallinien derselben. Auch ist die Bohrsche Vorstellung von dem zweifach geladenen Helium der Natur der α -Teilchen durchaus adäquat. Wir müssen daher annehmen, daß das Heliumatom

1) P. Debye, Münchener Berichte, Januar 1915; A. Sommerfeld, Elster-Geitel-Festschrift, p. 578. Braunschweig 1915.

wirklich nur zwei Elektronen besitzt, daß diese aber im neutralen Atom anders angeordnet sind wie im Bohrschen Modell. Für das einfach und zweifach geladene Helium besteht dann die Bohrsche Vorstellung zu Recht.

Wir werden also gegenwärtig das geladene Helium als wasserstoffgleich behandeln, mit dem Unterschiede natürlich, daß $E = 2e$ zu setzen ist. Bekanntlich sind die Funkenspektren des Heliums früher als Hauptserie und II. Nebenserie des Wasserstoffs beschrieben worden und sollen auch hier der Kürze halber so bezeichnet werden. Auf die charakteristische Verschiedenheit der Rydbergschen Zahl, welche die Zugehörigkeit zum Helium beweist, brauchen wir zunächst nicht einzugehen, da es uns nur auf die Differenzen der Schwingungszahlen ankommt, nicht auf deren Absolutwerte.

1. Sog. Hauptserie des Wasserstoffs.

Ihre Formel ist im Groben, von Relativitätskorrektur und Aufspaltung abgesehen:

$$\nu = 4N \left(\frac{1}{3^s} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 4, 5, 6, \dots$$

Der konstante Term bedingt ein Triplett von konstanter Schwingungsdifferenz durch die ganze Serie mit dem Komponentenabstand 1:3 und mit nach Violett abnehmendem Intensitätsverhältnis. *Wegen des Faktors $(E/e)^4 = 16$ sind die absoluten Werte der Schwingungsdifferenzen hier aber 16 mal günstiger wie in dem analogen Falle der ultraroten Wasserstoffserie (§ 8, Gl. (39)), nämlich:*

$$(44) \quad \Delta \nu_1 = \frac{128}{81} \Delta \nu_H, \quad \Delta \nu_2 = \frac{128}{27} \Delta \nu_H.$$

Infolgedessen hat diese von Paschen sehr genau gemessene Serie die erste, ins einzelne gehende Bestätigung unserer Theorie gebracht; es wurde an ihr nicht nur das von dem ersten Term herrührende Triplett 1:3 erstmalig erkannt, sondern auch der Einfluß des zweiten Termes, der sich in den Satelliten des Triplett und in den Defekten der Schwingungsdifferenzen seiner Hauptlinien zeigt, besonders deutlich im ersten Seriengliede $m = 4$, während er in den höheren Gliedern, wo sich die vom zweiten Term herrührende Feinstruktur zusammenzieht, mehr und mehr zurücktritt. In dem Maße, wie sich das Zutrauen zu der Theorie bei der genaueren Diskussion

der Paschenschen Messungen stärkte, konnten auch die von der Theorie geforderten schwächeren Satelliten auf den Paschenschen Platten entdeckt werden; umgekehrt konnten auch die Aussagen bezüglich der Quantenungleichungen, in denen, wie früher hervorgehoben die Theorie einen gewissen Spielraum offen läßt, durch den Vergleich mit den Messungen ergänzt und berichtigt werden.

In meiner ersten Veröffentlichung habe ich nur das erste Serienglied mit $m = 4$ zum Vergleiche benutzt und zwar nur die drei stärksten Komponenten desselben. Ich betonte, ohne noch auf die Defekte in den Schwingungsdifferenzen zu achten, daß diese genau das theoretische Abstandsverhältnis 1:3 ergeben. Genauer besehen ist dieses Ergebnis gewissermaßen ein Zufall. Nach § 9, Gl. (43) sind diese Abstände nicht $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2 = 3 \Delta\nu_1$, sondern $0,789 \Delta\nu_1$ und $2,37 \Delta\nu_1$; es ist aber zufällig gerade $2,37 = 3 \cdot 0,789$, so daß trotz unserer Defekte das Verhältnis 1:3 erhalten bleibt. Der vollständige Vergleich mit der Theorie muß aber nicht nur die Hauptlinien, sondern auch sämtliche Satelliten, nicht nur die Lage der Linienmitten, sondern auch die Linienbreiten, nicht nur das erste, sondern auch die höheren Serienglieder berücksichtigen. Dieser Vergleich ist von Paschen selbst durchgeführt. Das Ergebnis desselben ist in den Figg. 4, 5, 6 bereits mitgeteilt.

Fig. 4, $\frac{\nu}{4N} = \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}$, *Kombination von Triplett und Quartett.*

Die oberste Zeile stellt das theoretische Schema dar und ist in § 9 beschrieben. Irreale Linien sind punktiert, „schwache“ Linien durch einen Pfeil angedeutet. Das Schema war ursprünglich für Wasserstoff gemeint, überträgt sich aber quantitativ genau auf $He+$, bis auf den 16fach vergrößerten Maßstab. Die zweite Zeile darunter gibt die Paschenschen Messungen einschließlich Linienbreite und Intensität. Von links beginnend konstatieren wir: Die Linie Id ist schwach angedeutet; sie wurde auf den Platten erst entdeckt, nachdem sie theoretisch gefordert war. Die Linie IId ist stärker und mit Ie verschmolzen. Ia und Ib sind nicht getrennt. IIc kann zwischen den beiden starken Linien Ia und IIb, deren Abstand nur $0,1 \text{ \AA}$ beträgt, nicht wahrgenommen werden. Die Mitte der nächsten beobachteten starken Linie fällt näher an IIb als an IIa; wir

schließen daraus, daß IIa unserer Erwartung gemäß irreal (oder schwach) ist. III d ist als breite Linie vorhanden. III c ist stärker als III d, wie wir es erwarten. III a und III b sind irreal. Die Messung bestätigt also das früher (§ 9) betonte Übereinandergreifen der beiden Gruppen II und I, das Ausfallen einzelner irrealer Linien, die Intensitätsbetonung der Hauptlinien gegenüber den Satelliten. Die Messung entspricht der Anregung durch Gleichstrom. Auf die Bedeutung der untersten Zeile von Fig. 5 kommen wir sogleich zurück.

Fig. 5, $\frac{\nu}{4N} = \frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2}$, *Kombination von Triplet und Quintett.*

Die theoretische Linie Ie ist in der Beobachtung angedeutet. Id kann neben der benachbarten starken Linie nicht wahrgenommen werden. Diese starke Linie selbst entspricht Ia, Ib, Ic und erhält noch einen Beitrag IJe von der Linien-Gruppe II, die in diesem Seriengliede noch eben nach I hinübergreift. Die nächste starke Linie rührt von IIb und IIc her, wenn wir IIa als irreal erklären und annehmen, daß II d neben der starken Linie nicht wahrzunehmen ist. Die Gruppe III liegt getrennt; III e ist schwach vorhanden, III c und III d durch eine stärkere Linie vertreten, deren Mitte mit III c zusammenfällt. Letzteres entspricht unserer Erwartung, daß III a, b irreal sind; jedenfalls liegt III a bereits an der Linien-grenze.

Fig. 6, $\frac{\nu}{4N} = \frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2}$, *Kombination des Triplets mit einem sehr engen Sextett.*

Die Struktur des zweiten Termes ist nirgends mehr aufgelöst, die drei Gruppen I, II, III liegen getrennt und bringen die Struktur des ersten Termes rein zum Ausdruck. Dasselbe Bild bieten die höheren Serienglieder dar. Paschen hat sie bis $m=9$ gemessen. Wir schließen hieran drei wichtige Bemerkungen:

1. In der untersten Zeile von Fig. 4 ist zum Vergleich mit der gewöhnlichen Erregung durch Gleichstrom eine Aufnahme mit stoßweiser Erregung des Leuchtens durch Funken gesetzt. Hier zeigt sich, daß *die vorher irrealen Linien III a, III b realisiert werden.* Wir schlossen daraus in I, § 6, daß die Form der Quantenungleichungen von den näheren Umständen des Versuches abhängen.

2. Die Intensitäten im Funkenbilde entsprechen ganz unserer Erwartung wie sie in I, § 6, Gl. (20) und zwar ohne Rücksicht auf die ev. Intensitätsschwächung durch Quantenungleichungen formuliert war: *Die Hauptlinie der Gruppe I ist stärker als die Hauptlinie von II, diese wieder stärker als die Hauptlinie von III.* Dieser Umstand gab am Ende von I, § 6 zu der Vermutung Anlaß, daß im Funkenbilde die Intensitätsverhältnisse sich einfacher und prinzipieller ausbilden können als im Gleichstrombilde, wo sie durch Quantenungleichungen behindert sind. Dagegen haben wir im Gleichstrombilde eine durchgehende Abweichung gegenüber unserer Erwartung: *Die Hauptlinie der Gruppe II erweist sich stärker als die Hauptlinie der Gruppe I.* Dies würde heißen, daß nicht der Übergang von Kreisbahn in Kreisbahn, sondern der Übergang einer gewissen Ellipsenbahn in eine andere Ellipsenbahn bevorzugt wird. Eine Erklärung hierfür steht natürlich gänzlich aus.

3. Es wäre sehr verlockend, insbesondere wegen der in § 12 zu ziehenden Schlußfolgerung auf die „spektroskopischen Einheiten“, aus den Figg. 4, 5, 6 den genauen Wert des Wasserstoffdubletts $\Delta\nu_H$ und damit den Wert unserer Konstante α^2 der Feinstrukturen zu entnehmen. Im Prinzip könnte dieses geschehen durch Messung des Abstandes irgend zweier Linien der Feinstruktur, da ja alle diese Abstände sich theoretisch als einfache rationale Vielfache von $\Delta\nu_H$ ausdrücken. Da aber die meisten beobachteten Linien durch Verschmelzung mehrerer Komponenten entstanden sind, kommen praktisch nur wenige der schwächsten Linien hierfür in Frage. Paschen hat es daher ursprünglich vorgezogen, $\Delta\nu_H$ theoretisch aus den besten sonstigen Messungen von e und h zu berechnen und nachzuprüfen, ob alsdann das Gesamtbild der Messungen mit dem theoretischen Gesamtbilde sich deckt. In seiner Publikation gibt er an $\Delta\nu_H = 0,3645 \pm 0,045$, gültig sowohl im Gleichstrom wie im Funkenbilde. Völlig gesichert ist seine Angabe, daß $\Delta\nu_H = 0,35$ oder $0,37$ schon nicht mehr zulässig sei. Wenn also auch die Feinstrukturen des Helium noch nicht hinreichend aufgelöst sind, um eine unabhängige und sichere Bestimmung von $\Delta\nu_H$ zu ermöglichen, so gestatten sie doch, den Wert von $\Delta\nu_H$ nachzuprüfen und in enge Grenzen einzuschließen.

2. Sog. II. Nebenserie des Wasserstoffs.

Die Glieder dieser Serie mit ungeradem m bilden die Pickering'sche Serie; diejenigen mit geradem m sind kürzlich zuerst von Evans¹⁾ beobachtet, liegen in nächster Nähe der Balmerlinien und weichen von ihnen nur wegen des verschiedenen Wertes von N ab. Die zusammenfassende Darstellung der Gesamtserie im groben lautet

$$\nu = 4N \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 5, 6, 7, \dots$$

Theoretisch ist zu erwarten, vom ersten Terme her, ein Quartett mit den Komponentenabständen 1:2:6. Die vom zweiten Term herrührende Struktur kommt, da die Serie nur in den höheren Gliedern $m = 6$ bis $m = 12$ von Paschen gemessen ist, praktisch nicht in Betracht. Die absolute Größe der Quartettabstände folgt aus § 7c); nach Gl. (31) hat man wegen

$$\left(\frac{E}{e} \right)^4 = 16, \quad \frac{N \alpha^2}{2^4} = \Delta \nu_H$$

einfach

$$\Delta \nu_1 = \frac{1}{3} \Delta \nu_H, \quad \Delta \nu_2 = \frac{2}{3} \Delta \nu_H, \quad \Delta \nu_3 = 2 \Delta \nu_H.$$

Ein Bild dieses Quartettes ist bereits in Fig. 3 gegeben, aber, da es dort im zweiten Term auftritt, in umgekehrter Linienfolge. Im jetzigen Falle liegen die drei ersten stärkeren Komponenten (mit den gegenseitigen Abständen $\Delta \nu_1$ und $\Delta \nu_2$) auf der roten Seite, die vierte stärker getrennte, aber schwache Komponente nach Violett. In den Messungen von Paschen sind die drei ersten Komponenten nicht aufgelöst; die vierte (ursprünglich übersehene und nur durch die Anforderungen der Theorie entdeckte) Komponente aber hat in allen Seriengliedern den theoretischen Abstand $2 \Delta \nu_H$ bis $3 \Delta \nu_H$ von der unaufgelösten starken Gruppe. Wegen der näheren Zahlenangaben möge auf Paschens eigene Veröffentlichung verwiesen werden; hier genüge es, festzustellen, daß auch diese Serie eine schöne Bestätigung der Theorie geliefert hat.

1) E. J. Evans, Phil. Mag., Februar 1915, p. 284.

§ 11. Lithium und neutrales Helium.

Wir wenden uns jetzt zu annähernd wasserstoffähnlichen Elementen. Diese werden wir unter den *kleinsten Atomgewichten* zu suchen haben.

Es handelt sich zunächst um den dem Werte $1/2^2$ benachbarten Term solcher Elemente und die dabei zu erwartenden Dubletts. Dieser Term tritt auf als positives konstantes Glied der I. und II. Nebenserie und als negatives Glied in der ersten Linie der Hauptserie. Dem letzteren Vorkommen entsprechend wird der Term allgemein mit $2p$ bezeichnet. Den äußerst nützlichen Tabellen von Dunz¹⁾ entnehme ich folgende Werte:

Tabelle I.

	$2p$	$N/2p$
<i>Li</i>	28581	$(2-0,041)^2$
<i>He</i>	29221	$(2-0,063)^2$
<i>Parhe</i>	27174	$(2+0,009)^2$
<i>H</i>	27419	2^2

An erster Stelle steht Lithium, an zweiter dasjenige Heliumspektrum, dessen Linien als Dubletts beobachtet werden, an dritter Stelle das früher als Parhelium bezeichnete Heliumspektrum, welches einfache Linien zu haben scheint, an letzter Stelle der entsprechende Wasserstoffterm $N/2^2$. Nach der ersten Zeile weicht also *Li* und mehr noch *He* nach der einen Seite, Parhelium sehr wenig nach der anderen Seite von Wasserstoff ab. Diese Abweichung bringt die zweite Zeile noch rationeller zum Ausdruck durch Vergleich des Nenners des betreffenden Serienterms mit dem Balmersehen Nenner 2^2 .

Aus der Ähnlichkeit der Serienterme schließen wir auf eine Ähnlichkeit der Atomfelder und der einschlägigen Elektronenbahnen. Also wird auch bei *Li* der Term $2p$ entstehen entweder aus einem annähernden Kreis oder aus einer Ellipse von annähernd dem Verhältnis $1/2$ zwischen kleiner und großer Achse. Die zugehörige Struktur wird also die eines Dubletts sein von annähernd der Größe des Wasserstoffdubletts.

Daß die Lithiumlinien doppelt sein müssen, war nach der Analogie mit den Serien der übrigen Alkalien zu vermuten.

1) Bearbeitung unserer Kenntnisse von den Serien, Diss. Tübingen 1911.

Zeeman hat die Dublizität von $\lambda = 6708$ zuerst nachgewiesen. Vollständigere Daten verdanken wir Kent.¹⁾ Kent findet aus der II. Nebenserie bzw. dem zusammenfallenden ersten Gliede von Hauptserie und II. Nebenserie

$$\Delta\nu = 0,336, 0,339, 0,340 \text{ cm}^{-1}$$

und aus dem ersten bzw. zweiten Gliede der I. Nebenserie

$$\Delta\nu = 0,306, 0,326 \text{ cm}^{-1}.$$

Wir haben also in der II. N.-S., wie wir erwarteten, fast genau das Wasserstoffdublett aus Gl. (32).

Den Unterschied zwischen den $\Delta\nu$ der I. und der II. Nebenserie hält Kent für reell. Wir bestätigen diese Meinung und erklären den wichtigen Befund von Kent restlos durch unsere Theorie. In der Tat liefert die allmähliche Zunahme der Schwingungsdifferenzen in der I. N.-S. und ihre schließliche Annäherung an den Wert in der II. N.-S. ein besonders schönes Beispiel für die in § 9 besprochenen „Defekte“ der Schwingungsdifferenzen, worauf schon dort hingewiesen wurde.

In der I. N.-S. des Li ist der erste Term, wie wir sahen, in hohem Grade wasserstoffähnlich; der zweite Term ist es (vgl. unten) in noch höherem Grade. Die ganze Serie wird daher annähernd durch die Balmerische Formel wiedergegeben. Wir schließen, daß auch ihre Feinstruktur Balmer-artig sein wird, nicht nur nach der Größe des Dubletts, sondern auch hinsichtlich des Einflusses des zweiten Termes. Für das erste und zweite Glied der I. N.-S. gelten daher mit großer Annäherung die Fig. 2 von H_α und H_β . Aus diesen Figuren schlossen wir im Anfange des § 9 auf Defekte in der Dublettdifferenz, die sich bei der Messung wegen der irrealen Linien ergeben müssen. Nach (42) und (42a, b) betragen dieselben unter gewissen Annahmen über die Beurteilung der Intensitätsverteilung in den nicht aufgelösten Linien 10 Proz. bzw. 2–3 Proz. von $\Delta\nu_H$ bei H_α und H_β . Ganz dieselben Defekte zeigen die Messungen von Kent im ersten und zweiten Gliede der I. N.-S. gegenüber dem $\Delta\nu$ der II. N.-S., nämlich, auf zwei Dezimalen abgekürzt

$$\frac{0,34 - 0,31}{0,34} = 9\%_0, \quad \frac{0,34 - 0,33}{0,34} = 3\%_0.$$

1) Astrophys. Journ. 2. p. 343. 1914. Die Arbeit ist in Tübingen ausgeführt.

Unsere Bemerkung in § 9 über die nur approximative Gültigkeit des Gesetzes von den konstanten Schwingungsdifferenzen, über den Sinn der Abweichungen von diesem Gesetz bei Balmer-artiger Feinstruktur, ja auch über die Größe dieser Abweichung ist damit experimentell bestätigt.

Ebenso lehrreich wie das Auftreten der Defekte in der I. N.-S. ist für uns ihr Fehlen in der II. N.-S. von Helium. In der allgemeinen Darstellung dieser Serien

$$\text{I. N.-S. } \frac{\nu}{N} = 2p - md, \quad m = 3, 4, 5 \dots$$

$$\text{II. N.-S. } \frac{\nu}{N} = 2p - ms, \quad m = 1,5, 2,5, 3,5 \dots$$

ist der p -Term, wie wir sahen, doppelt, der d -Term (vgl. unten) wegen seiner Wasserstoffähnlichkeit vielleicht dreifach, der s -Term sicher einfach. Er ist vollständig wasserstoffunähnlich, wie schon aus den halbzahligen Werten von m hervorgeht, durch welche gerade bei Li der s -Term sehr genau, d. h. mit einem sehr kleinen Zusatzparameter s dargestellt wird. Das Auftreten dieses s -Terms ist etwas wesentlich Neues gegenüber der Balmerserie. Seine Einfachheit geht aus dem allgemeinen Seriencharakter aller Elemente und besonders aus den komplizierten Typen des Zeemaneffektes hervor. Wir schließen aus dieser Einfachheit, daß die II. N.-S. aus reinen Dubletts besteht, die lediglich durch den ersten konstanten Term $2p$ bestimmt und durch den zweiten Term nicht getrübt werden. Deshalb geben die Messungen von $\Delta\nu$ in der II. N.-S. von Anfang an den eigentlichen konstanten Wert 0,34 des Dubletts an; wir sehen also mit Kent den kleinen scheinbaren Gang in den (durch Mittelung gewonnenen) Messungswerten 0,336, 0,339, 0,340 (vgl. oben) nicht als real an. Hier haben wir einen ähnlichen Fall wie bei der ultravioletten Wasserstoffserie (2 in § 8), wo der erste Term einfach und die Multiplizität des zweiten Termes in Fig. 3 rein und unverfälscht zum Ausdruck kam; *bei der II. N.-S. ist der zweite Term einfach und wird daher die Multiplizität des ersten Termes ohne Komplikationen und Defekte gemessen.* —

Bei Helium ist die in der Tabelle I dargestellte Abweichung des Serientermes vom Wasserstoff größer als beim Lithium und liegt nach derselben Seite wie bei letzterem.

Wir erwarten daher auch in der Dublettgröße von *He* eine größere Abweichung von $\Delta\nu_H$ wie bei *Li*.

Tatsächlich ergeben die Tabellen von Dunz für *He* $\Delta\nu = 1,05 \text{ cm}^{-1}$.

Bei Parhelium ist die Abweichung des fraglichen Termes viel kleiner als bei Lithium und liegt nach der anderen Seite. Hier werden wir daher eine Abweichung vom Wasserstoffdublett nach der anderen Seite erwarten, d. h. einen Wert $\Delta\nu < 0,36 \text{ cm}^{-1}$.

Damit stimmt es, daß Parhelium ein ausgezeichnetes Beispiel für scheinbar genau einfache Linien und für normalen Zeemaneffekt liefert. Letzteres braucht natürlich nur zu heißen, daß der Paschen-Backeffekt wegen Engheit des Dubletts schon bei kleinsten Magnetfeldern in Kraft tritt. Daß sich auch die Linien von Parhelium schließlich als doppelt herausstellen, ist natürlich keineswegs ausgeschlossen.

Noch wasserstoffähnlicher als der Term $2p$ verhält sich bei *Li*, *He* und Parhelium der Term $3d$, wie die folgende Tabelle zeigt

Tabelle II.

	$3d$	$N/3d$
<i>Li</i>	12202,5	$(3-0,0020)^2$
<i>He</i>	12208,0	$(3-0,0026)^2$
<i>Parhe</i>	12204,25	$(3-0,0022)^2$
<i>H</i>	12186,0	3^2

Dieser Term müßte also in großer Reinheit die interessanten Triplets, der Term $4d$ die Quartetts zeigen. In den Defekten der *Li*-Dubletts sahen wir bereits Merkmale der Existenz des Triplets im ersten Gliede der I. Nebenserie, des Quartetts im zweiten Gliede. In den gewöhnlich beobachteten Serien tritt der Term $3d$ leider nicht als konstanter positiver Term auf, so daß es hier zu einer vollen Ausbildung des Triplets wie beim Funkenspektrum des Heliums nicht kommen kann. Wohl aber kommt $3d$ als positiver Term der Bergmannserie vor. Wir müssen also behaupten, daß die Bergmannserie von *He*, *Parhe* und *Li* aus Triplets von konstanter Schwingungsdifferenz mit dem Komponentenabstande 1:3 besteht von der oben beim Wasserstoff berechneten (also leider sehr minutiösen) absoluten Größe, und zwar um so ge-

nauer, je wasserstoffähnlicher der Term $3d$ ist. Auch bei Na , K u. a. ist die Ganzzahligkeit des Terms $3d$ recht befriedigend, so daß die Bergmannserien auch dieser Elemente guten Erfolg versprechen für den Nachweis unseres Tripletttypus, ebenso die Bergmannserie mit dem positiven Term $4d$ für den Nachweis unseres Quartetttypus.

Besonders hervorheben möchte ich, daß unsere Diskussion des Li -Dubletts die Brücke bildet zur Deutung der Dubletts der Alkalien, also zunächst des D -Dubletts, und anderer Wasserstoffunähnlicher Terme. Wie in § 7k) hervorgehoben, reichen die allgemeinen Betrachtungen hier natürlich nicht aus, sondern müssen spezielle Untersuchungen über die Atomfelder eingreifen, bei denen neue Konstanten zur Charakterisierung der letzteren eingeführt werden. Im Gegensatz dazu können wir sagen, daß unsere wasserstoffähnlichen Multiplizitäten durchweg durch Null-konstantige Formeln dargestellt werden, d. h. nur universelle Größen benutzen.

§ 12. Universelle spektroskopische Einheiten.

Bekanntlich hat die Strahlungstheorie in den Händen von Planck zu einem System universeller Einheiten geführt, in erster Linie zu den Strahlungskonstanten k und h , sodann mittels der Formeln

$$(45) \quad \frac{k}{m_H} = R, \quad \frac{e}{m_H} = cF, \quad \frac{1}{m_H} = L,$$

(m_H = Masse des Wasserstoffatoms, R = Gaskonstante, F = Valenzladung, L = Loschmidtsche Zahl pro Mol) auch zu Werten der Konstanten e , m_H und L . Wir wollen diesem System der strahlungstheoretischen universellen Einheiten ein System von spektroskopischen Einheiten gegenüberstellen.

Von Bohr wurde bereits betont, daß die Rydbergsche Zahl¹⁾ in der Grenze für ein hohes Atomgewicht

$$(46) \quad N_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3}$$

1) Der Faktor c im Nenner von N_∞ , N_H , N_{He} ist gegen früher hinzugefügt, weil man in der Spektroskopie die Schwingungszahlen ν und daher auch die Grenzfrequenz N bekanntlich nicht in sec^{-1} , sondern in cm^{-1} angibt.

zu einer Verbesserung der Werte m , e oder h führe, wenn zwei dieser Größen auf anderem Wege genau bekannt sind. Außerdem erkannte Bohr, daß der Vergleich von N_∞ z. B. mit

$$(47) \quad N_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3 \left(1 + \frac{m}{m_H}\right)} \quad \text{oder} \quad N_{He} = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3 \left(1 + \frac{m}{m_{He}}\right)}$$

eine unabhängige Bestimmung von e/m ermögliche. (Die letzteren Formeln folgen natürlich direkt aus der in I, § 9 besprochenen Darstellung

$$N = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3}, \quad \mu = \frac{mM}{m+M},$$

wenn man darin $M = m_H$ oder $M = m_{He}$ einsetzt.) In der Tat ist die Kenntnis von m/m_H nach (45) gleichbedeutend mit der Kenntnis von e/m , da ja gilt

$$(48) \quad \frac{m}{m_H} = \frac{e}{m_H} \bigg/ \frac{e}{m} = c F \bigg/ \frac{e}{m}.$$

Wir fügen den Bohrschen Gleichungen (46) und (47) die charakteristische Konstante unserer Feinstrukturen

$$(49) \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{c h}$$

hinzu, die zugleich mit der Kenntnis des Wasserstoffdubletts oder des Heliumtripletts in § 10 oder irgend einer analogen Struktur bekannt ist. Dann haben wir in (46), (47) und (49) drei unabhängige Gleichungen zur Berechnung der drei Konstanten e , m und h . Indem wir die Gl. (45) hinzunehmen, folgen sofort auch die Werte von m_H , k und L .

Der Vorzug dieser spektroskopischen Einheiten vor den strahlungstheoretischen liegt offenbar

1. in der spektroskopischen Genauigkeit,
2. in der Unabhängigkeit von jeder Temperaturskala und Energiemessung,
3. in ihrer größeren Vollständigkeit, da sie auch die Elektronenmasse m mitliefern.

Leider ist dieses Programm zurzeit noch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchzuführen. Wie wir in § 10 sahen, fehlt es an der quantitativen Sicherheit bei Gl. (49) — begreiflicherweise, da die Messung der Feinstruktur erst eben von Paschen in Angriff genommen wurde. Die Paschenschen

Messungen ergaben für $\Delta \nu_H$ einen Wert, der, wenn man die Grenzen recht weit steckt, zwischen 0,35 und 0,37 liegt. Wir werden daher mit

$$(50) \quad \Delta \nu_H = 0,360 + \Theta \cdot 0,010$$

rechnen, wo Θ ein positiver oder negativer echter Bruch ist, der aber vermutlich der 0 näher liegt als der 1. Trotz dieser beträchtlichen Unsicherheit werden wir zu einigen bemerkenswerten Folgerungen über die universellen Einheiten gelangen.

Zunächst ergibt sich wegen $\Delta \nu_H = N\alpha^2/16$

$$(51) \quad \alpha^2 = (5,25 + \Theta \cdot 0,15) \cdot 10^{-5}, \quad \alpha = (7,25 + \Theta \cdot 0,10) \cdot 10^{-3}$$

und wegen (49)

$$(52) \quad \frac{e^2}{h} = (3,46 + \Theta \cdot 0,05) \cdot 10^7.$$

Sodann berechnet Paschen aus seinen Messungen von N_H und N_{He}

$$(53) \quad \frac{e}{m} = 1,765 \cdot 10^7 \cdot c, \quad N_\infty = 1,0974 \cdot 10^5.$$

Schreiben wir nun Gl. (46) wie folgt:

$$N_\infty = \frac{2\pi^2(e^2/h)^3}{(e/m)ce} \quad \text{oder} \quad e = \frac{2\pi^2(e^2/h)^3}{(e/m)eN_\infty}.$$

so berechnet sich nach (52) und (53)

$$(54) \quad e = (4,69 + \Theta \cdot 0,20) \cdot 10^{-10}$$

und nach (52)

$$(55) \quad h = (6,35 + \Theta \cdot 0,45) \cdot 10^{-27}.$$

Um die noch reichlich große Unbestimmtheit dieser Werte zu beschränken, vergleichen wir sie mit der Exponentialkonstante im Strahlungsgesetz — wir wollen sie C nennen — deren numerischer Wert kürzlich von Warburg¹⁾ genau diskutiert ist

$$C = \frac{c\hbar}{k} = \frac{c^2 F}{R} \frac{h}{e} = 1,430 \pm 0,010.$$

Unter abermaliger Benutzung eines unbekanntenen positiven oder negativen echten Bruches schreiben wir dafür

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 48. p. 410. 1916.

$$(56) \quad C = 1,430 + \eta \cdot 0,010.$$

Berechnen wir C andererseits mit unseren Werten (54) und (55), so ergibt sich

$$(57) \quad C = 1,416 + \Theta \cdot 0,04.$$

Naturgemäß sind unsere Grenzen für C viel weiter als die von Warburg bestimmten. Jedenfalls können wir sagen, daß unsere Rechnung mit der Warburgschen Feststellung nicht in Widerspruch steht.

Durch Vergleich von (56) und (57) können wir nun die Grenzen für unser Θ verengern. Es ergibt sich

$$(58) \quad \Theta \cdot 0,04 = 0,014 + \eta \cdot 0,010, \quad \Theta = 0,35 + \frac{\eta}{4}.$$

Offenbar ist diese Bestimmung von Θ ein augenblicklicher Notbehelf, welcher unserem spektroskopischen Programm widerspricht; bei weiterer Verfolgung des Paschenschen Weges wird die Unsicherheit in Θ spektroskopisch viel weiter herabgedrückt werden können, als es mit unserer Anleihe an die Strahlungsmessungen jetzt möglich ist.

Mit dem Werte (58) von Θ ergibt sich nun aus (54), (55), (51), (50) und (45)

$$(59) \quad \left\{ \begin{array}{l} e = (4,76 + \eta \cdot 0,05) \cdot 10^{-10}, \\ h = (6,51 + \eta \cdot 0,11) \cdot 10^{-27}, \\ \alpha^2 = (5,30 + \eta \cdot 0,04) \cdot 10^{-5}, \\ \Delta v_H = 0,363 + \eta \cdot 0,0025, \\ m_H = (1,64 + \eta \cdot 0,02) \cdot 10^{-24}, \\ L = (6,08 - \eta \cdot 0,06) \cdot 10^{23}. \end{array} \right.$$

Vergleichen wir diese Werte mit den rein strahlungstheoretisch berechneten Werten von Planck in der I. und II. Auflage seiner Strahlungstheorie und mit Werten, die kürzlich von Millikan mitgeteilt sind¹⁾ (photo-elektrisch mit Zugrundelegung des Einsteinschen Gesetzes gewonnen)

$$\text{Planck I} \quad e = 4,69 \cdot 10^{-10} \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27}$$

$$\text{Planck II} \quad e = 4,67 \cdot 10^{-10} \quad h = 6,41 \cdot 10^{-27}$$

$$\text{Millikan} \quad e = 4,77 \cdot 10^{-10} \quad h = 6,57 \cdot 10^{-27}.$$

1) A. Millikan, Physik. Zeitschr. 17. p. 217. 1916.

Man sieht: die Planckschen Werte für e fallen außerhalb der nach (59) zulässigen Grenzen. Dagegen läßt sich Millikans e mit $\eta = \frac{1}{5}$ aus (59) erzielen. Der zugehörige Wert von h ist nach (59) $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$. Da Millikan die Genauigkeit seines h -Wertes zu 0,5 Proz. angibt, so ist seine Angabe 6,57 mit der unserigen 6,54 zu vereinbaren.

Ich zweifle nicht, daß wiederholte Feinstrukturmessungen allen Zweifeln über die genaue Größe der universellen Einheiten ein Ende machen werden.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)