

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Funktenlinien im Röntgenspektrum;* *von Gregor Wentzel.*

Einleitung.

Die Systematik der Röntgenspektren konnte in früheren Arbeiten des Verfassers¹⁾ zu einem vorläufigen Abschluß gebracht werden. Das Ergebnis ist, kurz zusammengefaßt, folgendes:

Die ganze Fülle der Röntgenlinien läßt sich durch ein einfaches *Niveau- und Linienschema*²⁾ beschreiben, welches bei schweren Elementen 1 *K*-Niveau, 3 *L*-Niveaus, 5 *M*-Niveaus, 7 *N*-Niveaus, 5 *O*-Niveaus und 3 *P*-Niveaus enthält. In jeder Schale ordnen sich die Niveaus paarweise zu Dubletts; und zwar wechseln über das ganze Niveauschema hin *reguläre und irreguläre Dubletts*³⁾ (konstante $\Delta\lambda$ bzw. $\Delta\sqrt{v}$) ab. Werden die Niveaus in geeigneter Weise durch zwei Reihen von Quantenzahlen, *n* („Azimutalquantum“) und *m* („Grundquantum“), numeriert, so gilt folgendes *Auswahlgesetz*: zwei Niveaus kombinieren dann und nur dann miteinander, wenn sich ihre Grundquantenzahlen *m* um ± 1 und zugleich ihre Azimutalquantenzahlen *n* um ± 1 oder 0 unterscheiden.

Die von dieser Systematik geforderten Linien sind in der *K*- und *L*-Serie bereits fast ausnahmslos aufgefunden worden. Daneben existieren allerdings auch mehrere schwächere Linien, die sich der Systematik nicht fügen; unter ihnen hat man zwei Arten von Linien zu unterscheiden. Die Linien der ersten Art lassen sich zwar als Kombinationen im Niveau-

1) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 84. 1921; 8. S. 85. 1921.

2) Vgl. auch A. Smekal, ebenda 5. S. 91 u. 121. 1921; D. Coster, ebenda 5. S. 139. 1921; 6. S. 185. 1921; A. Dauvillier, Compt. rend. 173. S. 647. 1921.

3) Vgl. auch A. Sommerfeld u. G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 86. 1921.

schema darstellen, widersprechen dann aber dem Auswahlprinzip. Heute kennt man sieben, sämtlich sehr schwache Linien dieser Art; in der Bezeichnung von Dauvillier sind es in der L -Serie die folgenden:

$$\beta_7' = L_1 - N_2, \quad \beta_8 = L_3 - M_1, \quad \beta_9 = L_3 - M_2, \\ \beta_{11} = L_2 - M_3(L_3 - M_5?), \quad \gamma_6 = L_2 - N_2, \quad \gamma_9 = L_3 - N_3;$$

dazu kommt noch die von Duane und Stenström entdeckte K -Linie $K-L_3$. Die Deutung dieser Linien bietet keine prinzipielle Schwierigkeit, da man ja immer störende Atomfelder für die Durchbrechung des Auswahlprinzips verantwortlich machen kann.

Im Gegensatz zu ihnen lassen sich aber die Linien der zweiten Art überhaupt nicht als Kombinationen zweier Niveaus unseres Schemas darstellen; sie sind der eigentliche Gegenstand vorliegender Untersuchungen. Besonders charakteristisch treten sie in der K -Serie der leichtesten Elemente auf, und zwar als Satelliten der $K\alpha$ - und der $K\beta$ -Linie (Siegbahn und Stenström, Hjalmar). Auch in der L -Serie der leichteren Elemente ist eine solche Linie ($L\alpha_3$) als harter Begleiter von $L\alpha$ beobachtet; wir glauben ihre Fortsetzung in einer Linie zu erkennen, die neuerdings bei Os, Ir und Pt von Dauvillier¹⁾ gefunden worden ist (vgl. § 6). Bei den schweren Elementen haben Dauvillier²⁾ und Coster³⁾ außerdem einen harten $L\gamma$ -Begleiter gemessen ($L\beta_2''$, $L\beta_3$). Damit ist das Material der einwandfrei bei mehreren Elementen festgestellten Linien bereits erschöpft. Auf zerstreute Linien, die nur bei einzelnen Elementen beobachtet sind, gehen wir nicht ein, da ihre Zugehörigkeit zum Spektrum des betreffenden Elementes in jedem Falle bezweifelt werden muß, solange die Linie nicht auch bei einem Nachbarlement beobachtet ist.⁴⁾

1) A. Dauvillier, a. a. O.

2) A. Dauvillier, Compt. rend. 172. S. 1350. 1921 u. a. a. O.

3) D. Coster, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 185. 1921.

4) Verf. hat nur von fünf solcher Linien Kenntnis, die A. Dauvillier (a. a. O.) teils bei 79 Au, teils bei 74 W in der Nähe von $L\zeta$ als äußerst schwache Linien („excessivement faibles“) beobachtet hat. Sie ließen sich nötigenfalls im Rahmen der im folgenden vertretenen Auffassung erklären.

Wir behaupten, daß alle diese bisher ungedeuteten und der bisherigen Systematik durchaus fremden Linien den *Funkenlinien* der optischen Spektren entsprechen. Der Unterschied zwischen Bogen- und Funkenpektren ist bekanntlich der, daß jene vom neutralen, diese vom ionisierten Atom emittiert werden. Röntgenemission kommt allerdings überhaupt nur im ionisierten Atom zustande, da das „springende“ Elektron in der Endschale einen Platz frei finden muß. Unsere Behauptung geht nun dahin, daß die *Linien des regulären Schemas vom einfach ionisierten, die übrigen vom doppelt oder höher ionisierten Atom emittiert werden*. Wir werden der Kürze halber weiterhin jene Linien als „Bogenlinien“, diese als „Funkenlinien“ bezeichnen.

Wir erläutern das Gesagte am Beispiel der Linie $K\alpha$ und ihrer kurzwelligen Begleiter $K\alpha_3 \alpha_4 \alpha_5 \alpha_6$. Fig. 1 gibt

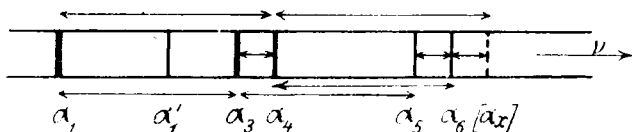


Fig. 1.

eine Vorstellung von dem Linienbilde. Die Linien $\alpha_3 \alpha_4$ (entdeckt von Siegbahn und Stenström 1916), die zwar gegen α_1 schwach, aber doch im Verhältnis zu den übrigen Satelliten der K -Serie recht intensiv sind, sprechen wir als Funkenlinien erster Ordnung an, die schwachen Linien $\alpha_5 \alpha_6$ (Hjalmar 1920) als Funkenlinien zweiter Ordnung. Man nehme an, es sei möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, daß die bereits einfach ionisierte K -Schale, bevor sie sich durch ein äußeres Elektron wieder vervollständigt, zum zweitenmal ionisiert werde. Geht dann ein Elektron aus der L -Schale in die doppeltionisierte K -Schale über, so ist die dabei emittierte Linie $K\alpha_4$. Nach diesem Übergang ist die K -Schale immer noch einfach ionisiert, und es wird abermals ein Elektron aus der L - in die K -Schale übergehen können; da aber die L -Schale dann im Anfangszustand einfach, im Endzustand doppelt ionisiert ist, so wird dabei eine von $K\alpha_1$ verschiedene Linie emittiert werden: $K\alpha_3$.

Ferner werde angenommen, es seien noch höher ionisierte Atomzustände erreichbar, beispielsweise der Zustand, in welchem die K -Schale doppelt, die L -Schale einfach ionisiert ist. Erfolgt jetzt ein Elektronenübergang $K \rightarrow L$, so wird die $K\alpha_6$ -Linie emittiert; im Endzustand ist die K -Schale einfach, die L -Schale doppelt ionisiert. Ihre normale Besetzung erhält die K -Schale erst durch nochmaligen Übergang $K \rightarrow L$ wieder; dabei wird $K\alpha_5$ emittiert. Von den Linien α_3, α_4 unterscheiden sich α_5, α_6 nur dadurch, daß bei diesen gegenüber jenen die Besetzungszahl der L -Schale sowohl im Anfangs- wie im Endzustand um 1 verringert ist. Genau der gleiche Unterschied besteht aber, wie oben bemerkt, zwischen α_3 und α_1 ; infolgedessen werden, wie man sich leicht überlegt, die Frequenzdifferenzen $\alpha_5 - \alpha_3$ und $\alpha_6 - \alpha_4$ in erster Näherung gleich der Differenz $\alpha_3 - \alpha_1$ sein:

$$(1) \quad \alpha_3 - \alpha_1 = \alpha_5 - \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_4.$$

Anders geschrieben:

$$(2) \quad \alpha_3 = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_5), \quad \alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_4 - \alpha_3.$$

In der Tat liegt, wie wir später tabellarisch zeigen werden, bei den Elementen, wo α_5 beobachtet ist, α_3 fast genau in der Mitte zwischen α_1 und α_5 ; und auch die angenäherte Gleichheit der Abstände (α_3, α_4) und (α_5, α_6) kommt in den Hjalmarsschen Messungen gut zum Ausdruck (vgl. Fig. 1).

Der Hauptunterschied zwischen optischen und Röntgenfunkenlinien ist der folgende: Das Valenzelektron, das *optische* Linien emittiert, steht unter dem Einfluß einer effektiven Kernladung, die im neutralen Atom 1, im ionisierten Atom 2 ist. Dies bedeutet bekanntlich für den Übergang von Bogen- zu Funkenpektren eine Multiplikation der Energieterme und ihrer Differenzen mit 4. Im Atominnern dagegen ist die effektive Kernladung $\gg 1$, und ihre Änderung um eine Einheit oder weniger hat auf die Terme nur relativ geringen Einfluß. Daraus erklärt sich die charakteristische Eigenschaft der Röntgenfunkenlinien, daß sie *stets als Begleiter anderer, intensiverer Linien auftreten*, nämlich derjenigen Bogenlinien, die dem gleichen Elektronenübergang entsprechen. Modellmäßig versteht man dies leicht etwa am Beispiel der $K\alpha$ -Satelliten.

die sämtlich dem gleichen Elektronenübergang entsprechen wie ihre Hauptlinie, nämlich dem Übergang $K \rightarrow L$.

Die *Anregungsgrenzen* der zueinander gehörenden Bogen- und Funkelinien sind natürlich verschieden; beispielsweise wird für die Entfernung des zweiten Elektrons aus der K -Schale größere Arbeit aufzuwenden sein als für die des ersten. Doch ist der Unterschied der beiden Arbeiten aus dem soeben angeführten Grunde ein relativ geringer; die ihnen entsprechenden Absorptionskanten werden also einander benachbart sein. Wir werden durch diese Überlegung zwangsläufig zu einer *Erklärung der von H. Fricke*^{1), G. Hertz}^{2) und W. Stenström}^{3) beobachteten Feinstruktur der K -, L - und M -Absorptionsgrenzen geführt, welche die diesbezügliche Kosselsche Hypothese^{4) überflüssig macht.}⁵⁾}

Wir kommen auf sämtliche hier berührten Fragen noch zurück, bringen aber zunächst unsere Auffassung durch mathematische Formulierung schärfer zum Ausdruck.

§ 1. Mathematische Darstellung der höheren Ionisationszustände.

Um die Frequenz einer Röntgenlinie zu berechnen, hat man gemäß der Bohrschen Gleichung

$$h \cdot \nu = W_A - W_E$$

die Energiebilanz des gesamten Atoms, nicht allein des springenden Elektrons zu ziehen. Setzt man die Energie des neutralen Atoms gleich Null, so ist W_A die Ionisierungsarbeit, die erforderlich ist, das Atom in den angeregten Anfangszustand zu versetzen. Im Endzustand ist das Atom wiederum ionisiert; seine Energie W_E ist gleich der Arbeit, die erforderlich wäre, den betreffenden angeregten Zustand direkt herbeizuführen. Bezeichnen wir also den Atomzustand, in welchem die K -, L -, M ...-Schale einfach ionisiert ist, bzw. als K -, L -,

1) H. Fricke, Phys. Revue 16. S. 202. 1920.

2) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 19. 1920.

3) W. Stenström, Diss. Lund. 1919.

4) Zeitschr. f. Phys. 1. S. 124. 1920.

5) Auch A. Smekal (Zeitschr. f. Phys. 4. S. 26 § 7. 1921) vermutet einen engen Zusammenhang zwischen den $K\alpha$ -Satelliten und der Fricke'schen Absorptionskantenfeinstruktur und versucht diese auch bereits auf Grund der Besetzungsverhältnisse der K -Schale zu verstehen.

$M \dots$ Zustand und die Energie in den betreffenden Zuständen, in ν/R -Einheiten gemessen, bzw. durch die Buchstaben $K, L, M \dots$, so werden wir sachgemäß z. B. sagen müssen: bei Emission der Linie $K\alpha$ geht das Atom aus dem K -Zustand in den L_1 -Zustand über:

$$(a) \quad K\alpha = K \rightarrow L_1,$$

und nicht: das Elektron geht aus der L_1 -Schale in die K -Schale über:

$$(b) \quad K\alpha = L_1 \rightarrow K.$$

Wir schreiben im folgenden statt (a):

$$(c) \quad K\alpha = K - L_1$$

und können dann in (c) das Minuszeichen sowohl als nach rechts gerichteten Pfeil wie als algebraischen Operator ansehen.

Die normalen Besetzungszahlen der $K, L, M \dots$ -Schale seien bzw. $p_1, p_2, p_3 \dots$. Die Ionisierungsarbeit der K -Schale z. B. ist dann gleich der Zunahme der Atomenergie bei Abnahme von p_1 auf $p_1 - 1$. Man denke sich die Atomenergie als Funktion von $p_1, p_2, p_3 \dots$ gegeben; nach Division durch $h \cdot c R$ werde sie mit $V(p_1, p_2, \dots)$ bezeichnet. Dann ist:

$$\begin{aligned} K &= V(p_1 - 1, p_2, \dots) - V(p_1, p_2, \dots) \\ &= -\frac{\partial V}{\partial p_1} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V}{\partial p_1^2} - \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 V}{\partial p_1^3} + \dots \end{aligned}$$

Analog:

$$\begin{aligned} L &= V(p_1, p_2 - 1, p_3, \dots) - V(p_1, p_2, p_3, \dots) \\ &= -\frac{\partial V}{\partial p_2} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V}{\partial p_2^2} - \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 V}{\partial p_2^3} + \dots \end{aligned}$$

usw.

Von hier aus läßt sich nun die Verallgemeinerung auf den Fall der mehrfachen Ionisierung leicht durchführen. Wir bezeichnen mit $K^{d_1} L^{d_2} M^{d_3} \dots$ den Atomzustand, in welchem die K -Schale d_1 -fach, die L -Schale d_2 -fach, die M -Schale d_3 -fach ... ionisiert ist ($d_1 \leq p_1, d_2 \leq p_2, \dots$), und mit demselben Zeichen die Energie des Atoms in diesem Zustand bzw. die Arbeit, die aufzuwenden ist, um es in diesen Zustand zu versetzen:

$$K^{d_1} L^{d_2} M^{d_3} \dots = V(p_1 - d_1, p_2 - d_2, \dots) - V(p_1, p_2, \dots).$$

Wir setzen zur Abkürzung:

$$(3) \quad \frac{\partial V}{\partial p_i} = u_i, \quad + \frac{\partial^2 V}{\partial p_i \partial p_k} = v_{ik}, \quad \dots \quad \frac{\partial^3 V}{\partial p_i \partial p_k \partial p_l} = w_{ikl}.$$

Dann kommt:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} K^a, L^a, M^a, \dots &= \sum_i d_i u_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,k} d_i d_k v_{ik} \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{i,k,l} d_i d_k d_l w_{ikl} + \dots \\ &\equiv \Phi(d_1, d_2, d_3, \dots). \end{aligned} \right.$$

Auf Grund dieser Formel führen wir hier für spätere Zwecke allgemein zwei Rechnungen durch.

Erstens berechnen wir die Arbeit, die aufzuwenden ist, um das im Anfangszustand (4) befindliche Atom abermals höher zu ionisieren, indem der s^{ten} Schale ein Elektron entzogen wird:

$$d_s \rightarrow d_s + 1.$$

Die zugehörige Absorptionsgrenzfrequenz ist:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\nu}{R} &= \Phi(d_s + 1) - \Phi(d_s) = \frac{\partial \Phi}{\partial d_s} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial d_s^2} \\ &+ \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s^3} + \dots \\ &= u_s + \left[\sum_i d_i v_{si} + \frac{1}{2} v_{ss} \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{i,k} d_i d_k w_{sik} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_i d_i w_{ssi} + \frac{1}{6} w_{sss} \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

Ist der Anfangszustand speziell der neutrale Atomzustand ($d_1 = d_2 = \dots = 0$), so ergibt sich die Frequenz der Hauptabsorptionskante:

$$(6) \quad \left(\frac{\nu}{R} \right)_0 = u_s + \frac{1}{2} v_{ss} + \frac{1}{6} w_{sss} + \dots$$

Der Abstand der Kante (5) von der Hauptkante (6) ist:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\Delta \nu}{R} &= \frac{\nu}{R} - \left(\frac{\nu}{R} \right)_0 = \left[\sum_i d_i v_{si} \right] + \frac{1}{2} \left[\sum_{i,k} d_i d_k w_{sik} \right. \\ &\quad \left. + \sum_i d_i w_{ssi} \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

Zweitens berechnen wir die Energie, die frei wird, wenn (wiederum (4) als Anfangszustand vorausgesetzt) ein Elektron aus der s^{ten} in die r^{te} Schale ($s > r$) übergeht:

$$d_r \rightarrow d_r - 1, \quad d_s \rightarrow d_s + 1.$$

Die ausgestrahlte Frequenz ist:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\nu}{R} &= \Phi(d_r, d_s) - \Phi(d_r - 1, d_s + 1) \\ &= - \left[\frac{\partial \Phi}{\partial d_r} - \frac{\partial \Phi}{\partial d_s} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial d_s^2} - 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial d_s \partial d_r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial d_r^2} \right] \\ &\quad - \frac{1}{3!} \left[\frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s^3} - 3 \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s^2 \partial d_r} + 3 \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s \partial d_r^2} - \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_r^3} \right] - \dots \\ &= x + \left[\sum_i d_i y_i - \frac{1}{2} (y_r - y_s) \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{ik} d_i d_k z_{ik} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_i d_i (z_{ri} - z_{si}) + \frac{1}{6} (z_{rr} - 2z_{rs} + z_{ss}) \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

wenn zur Abkürzung:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} u_r - u_s &= - \frac{\partial V}{\partial p_r} + \frac{\partial V}{\partial p_s} = x, \\ v_{ri} - v_{si} &= + \frac{\partial^2 V}{\partial p_r \partial p_i} - \frac{\partial^2 V}{\partial p_s \partial p_i} = y_i, \\ w_{rik} - w_{sik} &= - \frac{\partial^3 V}{\partial p_r \partial p_i \partial p_k} + \frac{\partial^3 V}{\partial p_s \partial p_i \partial p_k} = z_{ik} \end{aligned} \right.$$

gesetzt wird. Ist speziell $d_r = 1$, $d_s = 0$, alle übrigen $d_i = 0$, so hat man es mit einer „Bogenlinie“ zu tun. Ihre Frequenz ist:

$$(10) \quad \left(\frac{\nu}{R} \right)_0 = x + \frac{1}{2} (y_r + y_s) + \frac{1}{6} (z_{rr} + z_{rs} + z_{ss}) \dots$$

Der Abstand der „Funkenlinie“ (8) von der zugehörigen Bogenlinie (10) ist:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\Delta \nu}{R} = \frac{\nu}{R} - \left(\frac{\nu}{R} \right)_0 &= \left[\sum_i d_i y_i - y_r \right] + \frac{1}{2} \left[\sum_{ik} d_i d_k z_{ik} \right. \\ &\quad \left. - \sum_i d_i (z_{ri} - z_{si}) - z_{rs} \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

Voraussetzung für die Brauchbarkeit der ganzen Ansätze ist natürlich die Existenz einer Energiefunktion V . Das bedeutet hier im wesentlichen, daß die Atomenergie nur vom augenblicklichen Ionisations-(Besetzungs-)Zustand, nicht auch von der Vorgeschichte (der Reihenfolge der Einzelionisationen) abhängt.

Was ferner die Konvergenz der hier verwendeten Reihenentwicklungen anlangt, so ist folgendes zu bemerken: In der

Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die Funkenlinien und entsprechenden Absorptionskanten den zugehörigen Bogenlinien und Hauptkanten stets eng benachbart sind, d. h. daß die Abstände $\Delta\nu/R$ (7, 11) klein gegen die absoluten Frequenzen $(\nu/R)_0$ (6, 10) sind. Die Größen v_{ik} , w_{ikl} bzw. y_i , z_{ik} der obigen Formeln werden hiernach in praxi immer klein gegen die Größen u_i bzw. x sein. Daß auch die w_{ikl} und z_{ik} wieder klein gegen die v_{ik} bzw. y_i sind, wird sich bei den Anwendungen obiger Formeln ergeben; vom Einfluß höherer Glieder wird überhaupt nichts zu bemerken sein.

Wir sehen davon ab, die Unterteilung der einzelnen Schalen infolge der relativistischen und Abschirmungsfeinstruktur zu berücksichtigen, da eine quantitative Ausnutzung unserer Formeln doch nur bei den leichtesten Elementen möglich sein wird, wo jene Feinstruktur noch nicht in Betracht kommt. Im übrigen wird man in erster Näherung annehmen dürfen, daß die Korrektionsglieder, die der Energiefunktion V feinstrukturhalber beizufügen sind, im wesentlichen nur linear von den Besetzungszahlen p_i abhängen, so daß sie für die Größen v_{ik} , w_{ikl} und y_i , z_{ik} belanglos sind. Infolgedessen wird die von den Ionisationsverhältnissen herrührende Feinstruktur im wesentlichen nur von den Schalen abhängen, zwischen denen der Elektronenübergang stattfindet, nicht von den speziellen Anfangs- und Endniveaus. Sollte es z. B. einmal gelingen, an den Linien $L\beta = L_2 - M_2$ oder $L\varphi = L_3 - M_3$ eine Ionisierungsfeinstruktur nachzuweisen, so sollte diese im wesentlichen mit derjenigen der Linie $L\alpha = L_1 - M_1$ identisch sein. Diesen Sachverhalt kann man auch dadurch ausdrücken, daß man sagt: jede der Ionisierungskomponenten von $L\alpha$ habe im wesentlichen die gleiche relativistische Feinstruktur. Zusammenfassend können wir also sagen: *relativistische und Ionisierungsfeinstruktur superponieren sich.*

§ 2. Die Linien der $K\alpha$ -Gruppe.

Wir wenden unsere Formeln zunächst auf die Linien $K\alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ an, deren Ursprung bereits in der Einleitung erklärt wurde. Wir haben es dabei nur mit der K - und L -Schale zu tun und setzen demnach $d_i = 0$ für $i \geq 3$.

Die bei dieser Einschränkung möglichen zweifach ionisierten Atomzustände sind K^2 , KL und L^2 , und diese gestatten untereinander zwei Kombinationen:

$$K\alpha_4 = K^2 - KL, \quad K\alpha_3 = KL - L^2$$

(vgl. die Einleitung). Die Kombination $K^2 - L^2$ ist auszuschließen, weil dabei gleichzeitig zwei Elektronenübergänge stattfinden müßten.

Die möglichen dreifach ionisierten Atomzustände sind K^2L , KL^2 und L^3 mit den Kombinationen:

$$K\alpha_6 = K^2L - KL^2, \quad K\alpha_5 = KL^2 - L^3.$$

Den Zustand K^3 müssen wir ausschließen, da die K -Schale normal zweifach besetzt ist und deshalb nicht mehr als zweifach ionisiert werden kann ($d_1 \leq p_1 = 2$). Der Symmetrie der folgenden Rechnungen wegen setzen wir trotzdem den Fall, der Zustand K^3 sei realisierbar und dementsprechend auch eine Linie $K\alpha_x = K^3 - K^2L$ im Spektrum vorhanden¹⁾; in Wirklichkeit beweist die Nichtexistenz einer solchen Linie die normal zweifache Besetzung der K -Schale.

Als Kombinationen vierfach ionisierter Atomzustände hätte man weitere $K\alpha$ -Linien zu erwarten, die noch härter und schwächer als α_5 , α_6 sein würden; solche sind bisher nicht beobachtet.

Tabelle 1.

	α_1	α_2	α_4	α_5	α_6	$[\alpha_x]$
d_1	1	1	2	1	2	3
d_2	0	1	0	2	1	0

Um die Formel (8) auf die genannten α -Linien anwenden zu können, geben wir in Tab. 1 eine Übersicht über die Ionisierungszahlen d_1 und d_2 für die *Anfangszustände* der verschiedenen Linien (im Endzustand ist jeweils d_1 um 1 kleiner, d_2 um 1 größer); Anfangs- und Endniveau sind in allen Fällen L und K ($r = 1$, $s = 2$). Einsetzung der Zahlwerte d_1 , d_2 , r , s in Gl. (8) ergibt:

1) Wir setzen im folgenden alle auf K^3 und $K\alpha_x$ bezüglichen Formeln usw. in eckige Klammern.

$$(12) \left\{ \begin{array}{l} K \quad L \quad = \alpha_1 = x + \frac{1}{2} y_1 + \frac{1}{2} y_2 + \frac{1}{6} z_{11} + \frac{1}{6} z_{12} + \frac{1}{6} z_{22} + \dots \\ K L \quad L^2 = \alpha_3 = x + \frac{1}{2} y_1 + \frac{3}{2} y_2 + \frac{1}{6} z_{11} + \frac{2}{3} z_{12} + \frac{7}{6} z_{22} + \dots \\ K^2 \quad K L = \alpha_4 = x + \frac{3}{2} y_1 + \frac{1}{2} y_2 + \frac{7}{6} z_{11} + \frac{2}{3} z_{12} + \frac{1}{6} z_{22} + \dots \\ K L^2 \dots L^3 = \alpha_5 = x + \frac{1}{2} y_1 + \frac{5}{2} y_2 + \frac{1}{6} z_{11} + \frac{7}{6} z_{12} + \frac{19}{6} z_{22} + \dots \\ K^2 L - K L^2 = \alpha_6 = x + \frac{3}{2} y_1 + \frac{3}{2} y_2 + \frac{7}{6} z_{11} + \frac{13}{6} z_{12} + \frac{7}{6} z_{22} + \dots \\ \left[K^3 \cdot K^2 L = \alpha_x = x + \frac{5}{2} y_1 + \frac{1}{2} y_2 + \frac{19}{6} z_{11} + \frac{7}{6} z_{12} + \frac{1}{6} z_{22} + \dots \right] \end{array} \right.$$

Die Auflösung dieser sechs linearen Gleichungen nach den 6 Unbekannten x, y_1, z_{ik} liefert bei Vernachlässigung höherer Glieder:

$$(13) \left\{ \begin{array}{l} [z_{11} = (\alpha_5 - \alpha_4) - (\alpha_4 - \alpha_1)] \\ z_{12} = (\alpha_6 - \alpha_4) - (\alpha_3 - \alpha_1) \\ z_{22} = (\alpha_5 - \alpha_3) - (\alpha_3 - \alpha_1) \\ [y_1 = (\alpha_4 - \alpha_1) - z_{11} - \frac{1}{2} z_{12}] \\ y_2 = (\alpha_3 - \alpha_1) - z_{22} - \frac{1}{2} z_{12} \\ [x = \alpha_1 - \frac{1}{2}(y_1 + y_2) - \frac{1}{6}(z_{11} + z_{12} + z_{22})] \end{array} \right.$$

Da die Linie α_x in Wirklichkeit nicht auftritt, lassen sich die Größen z_{11}, y_1 und x leider nicht genau zahlenmäßig angeben. z_{12}, z_{22} und y_2 werten wir in Tab. 2 aus, indem wir die Hjalmarschen Präzisionsmessungen der Linien α_1 bis α_6 für die Elemente 11 Na bis 16 S¹⁾ zugrunde legen.

Tabelle 2.

Z (Element)	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S
$z_{12} = \alpha_6 - \alpha_4 - \alpha_3 + \alpha_1$	—	0,08	0,13	0,10	—	—
$z_{22} = \alpha_5 - 2\alpha_3 + \alpha_1$	—	0,02	0,06	0,06	—	—
$y_2 = \alpha_3 - \alpha_1 - 0,10$	0,43	0,54	0,63	0,74	0,86	0,90

Die Größen z_{ik} ergeben sich als sehr klein; wir sehen sie als von Z unabhängig an und entnehmen ihre Zahlwerte als Mittelwerte aus der Tabelle:

$$(14) \quad z_{12} = 0,10 \quad z_{22} = 0,05.$$

1) E. Hjalmars. Zeitschr. f. Phys. 1. S. 439. 1920: 7. S. 341. 1921.

Für y_2 ergeben sich dann nach (13) die in der Tabelle angegebenen Werte.

Während die ν/R -Werte der Linien α_i selbst von der Größenordnung 100 sind, sind nach Tab. 2 die y_i von der Größenordnung 1 und die z_{ik} von der Größenordnung 0,1. Unsere Reihen (12) konvergieren also sehr stark; die nächsten Glieder werden zweifellos bereits von der Größenordnung der wahrscheinlichen Meßfehler sein. Vernachlässigt man in (12) auch die Größen z_{ik} , so kommt man durch Elimination der 3 Unbekannten x, y_1, y_2 aus den 5 Gleichungen (12) auf die zwei in der Einleitung angegebenen Kombinationsrelationen (1) zwischen den 5 Linien α_i . Man erhält dieselben auch einfach durch Nullsetzen von z_{12} und z_{22} in (13). z_{11} gleich Null gesetzt liefert in gleicher Näherung die Lage der hypothetischen Linie α_x (vgl. Fig. 1).

Die starke Konvergenz der Reihen (12) ist gewiß kein Zufall und bürgt allein schon für die Richtigkeit unserer Deutung der Linien $K\alpha_3$ bis α_6 . Wir werden aber im nächsten Paragraphen noch weitere Beweisstücke beibringen. Bisher ist nämlich über die Beschaffenheit der Energiefunktion $V(p_1, p_2, \dots)$ noch nicht die geringste quantitative Annahme gemacht worden. Wir werden dieselben nunmehr in Anlehnung an die bekannten modellmäßigen Vorstellungen spezialisieren und dadurch zum Verständnis der *Größenordnung der Linienabstände und ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl gelangen*.

§ 3 Ergänzungen und anschließende Verfeinerungen.

In der Physikal. Zeitschr. 19. S. 297. 1918 hat Sommerfeld den Versuch einer angenäherten Bestimmung von V auf Grund einer Entwicklung nach Kugelfunktionen gemacht. Wir beschränken uns hier jeweils auf das erste Glied dieser Entwicklungen und reduzieren damit die Sommerfeldsche Funktion auf ihren unmittelbar einleuchtenden, schon bei Debye, Vegard usw. vorkommenden Hauptbestandteil:

$$(15) \quad V = - \sum_k p_k \frac{(Z - \sum_{i=1}^{k-1} p_i - s_k)^2}{k^2}.$$

Die s_k sind Abschirmungskonstanten, die sich ursprünglich auf die Kreisringvorstellung bezogen, hier aber nicht näher

definiert zu werden brauchen. Trotz ihres gewiß sehr summarischen Charakters ist die Formel (15) für qualitative Zwecke durchaus brauchbar. Z. B. erhält man aus ihr durch Differentiation nach p_s in guter Näherung eine formelmäßige Darstellung der Absorptionskantenfrequenz der s -ten Schale (natürlich abgesehen von relativistischen Korrektionsgliedern; vgl. Gl. (6) und (3)); bemerkenswert ist dabei, daß der Beitrag der äußeren Schalen ($k > s$) zur Ionisierungsarbeit¹⁾ sich bei diesem Verfahren automatisch richtig einstellt.

Hier kommt es uns namentlich darauf an, die Größen y_3 und z_{12} (9) durch Formel (15) zu berechnen und *größenordnungsmäßig* mit den Werten zu vergleichen, die wir in Tab. 2 auf Grund unserer Theorie aus dem empirischen Material gewonnen haben. Aus (9) und (15) ergibt sich:

$$(16) \quad y_3 = \frac{1}{2} \left[(Z - p_1 - s_2) \left(1 - \frac{\partial^2 (p_2 s_2)}{\partial p_2^2} \right) - p_2 \frac{\partial s_2}{\partial p_2} \left(1 - \frac{\partial s_2}{\partial p_2} \right) \right].$$

y_2 geht also nach (15) linear mit Z . Dieser lineare Gang ist in Tab. 2 ohne weiteres wiederzuerkennen; die dort eingebrachten y_2 -Werte werden durch die Formel

$$(17) \quad y_2 = 0,10 \cdot Z - 0,67$$

innerhalb der Fehlergrenze genau dargestellt. z_{12} erhält man andererseits nach (9) einfach durch partielle Differentiation von $(-y_2)$ nach p_1 ; da aber Z und p_1 in (16) nur in der Zusammensetzung $(Z - p_1)$ vorkommen, ergibt sich:

$$z_{12} = - \frac{\partial y_2}{\partial p_1} = + \frac{\partial y_2}{\partial Z}.$$

oder nach (17): $z_{12} = 0,10$. Dies ist aber gerade derselbe Wert (14), den wir als Mittelwert aus Tab. 2 entnommen hatten. Durch Koeffizientenvergleichung in (16) und (17) erhält man gleichzeitig:

$$\frac{\partial^2 (p_2 s_2)}{\partial p_2^2} = 2 \frac{\partial s_2}{\partial p_2} + p_2 \frac{\partial^2 s_2}{\partial p_2^2} = 0,8.$$

Zum Vergleich sei bemerkt, daß im Falle kreisringförmiger Ausbildung der L -Schale $\partial s_2 / \partial p_2$ etwa den Wert 0,5 haben würde. Wir treffen also mit unserem Zahlenwert 0,8 in der Tat die richtige Größenordnung.

1) Vgl. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 3. Aufl., 8. Kap. § 5, S. 614, oder auch *Zeitschr. f. Phys.* 5. S. 5. 1921.

Um die Diskussion der $K\alpha$ -Gruppe zu beenden, haben wir noch die Deutung der schwachen Linie $K\alpha_1'$ hinzuzufügen, die von Hjalmar entdeckt wurde und etwa in der Mitte zwischen α_1 und α_4 liegt (vgl. Fig. 1). Da wir α_4 als Übergang $KK \rightarrow LK$ und α_3 als Übergang $KL \rightarrow LL$ gedeutet haben, liegt es nahe, die nächst weichere Linie α_1' als Übergang $KM \rightarrow LM$ zu deuten. Das heißt: alle drei Linien α_1' , α_3 , α_4 sollen demselben Elektronenübergang $L \rightarrow K$ entsprechen; nur soll bei α_1' die M -Schale, bei α_3 die L -Schale, bei α_4 die K -Schale je einfach ionisiert sein. Durch quantitative Überlegungen läßt sich diese Vermutung allerdings nicht stützen. Aus (11) folgt:

$$(18) \quad \alpha_1' - \alpha_1 = y_3 + \frac{1}{2}(z_{13} + z_{23} + z_{33}).$$

Die hier maßgebenden Größen y_3 , z_{i3} sind aber empirisch nicht erhältlich, und auch Formel (15), die man als Ersatz heranziehen könnte, läßt uns hier im Stich. da nach ihr:

$$y_3 = v_{13} - v_{33} = 0, \quad z_{13} + z_{23} = w_{113} - w_{223} = 0, \\ z_{33} = w_{133} - w_{233} = 0$$

werden würde. Die gesamte Differenz (18) verdankt also ihre Existenz gerade denjenigen Gliedern des Energieausdrucks \mathcal{V} , die in (15) vernachlässigt sind. Daß diese sich hier, wo außer der K - und L -Schale auch die M -Schale in Betracht kommt, stärker geltend machen als in (16), ist modellmäßig ganz verständlich.

In Anbetracht dessen, was am Schlusse des § 1 über die Superposition von relativistischer und Ionisierungsfeinstruktur gesagt wurde, hat man zu erwarten, daß der weiche Begleiter $K\alpha'$ (α_2) von α (α_1) die gleiche Ionisierungsfeinstruktur wie α besitzt, oder mit anderen Worten, daß alle Ionisierungssatelliten von α , das sind α_1' , α_3 , α_4 , α_5 , α_6 , schwächere weiche Begleiter im Abstand der L -Dublettdifferenz besitzen. In Wirklichkeit ist der Sachverhalt der folgende: Bei den Elementen 11 Na bis 16 S sind α_3 und α_4 als zwei getrennte Einfachlinien bekannt; aber in diesem Bereich ist die relativistische Feinstruktur noch zu eng, um bemerkbar zu werden, da auch $K(\alpha\alpha')$ unterhalb 16 S nicht getrennt sind. Nun nimmt der relative Wellenlängenabstand $\Delta\lambda/\lambda$ für das

Linienpaar $(\alpha\alpha')$ mit Z^2 zu, für $(\alpha_3\alpha_4)$ aber mit Z^{-1} ab. Von 17 Cl ab sind $(\alpha\alpha')$ zwar getrennt, aber gerade von hier ab konnten $(\alpha_3\alpha_4)$ nur noch als einzige breite Linie beobachtet werden, sodaß von einer Auflösung in zweimal zwei Dublett-komponenten keine Rede sein kann. Bei den übrigen Linien liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Unsere Behauptung von der Superposition der verschiedenen Feinstrukturen wird also jedenfalls durch die Erfahrung nicht widerlegt.

In § 1 wurde bemerkt, daß es sich nicht um eine mathematisch exakte, sondern nur um eine qualitative Superposition handeln könne. Am Beispiel der Linie α_4 läßt sich nun theoretisch leicht einsehen, welchen Genauigkeitsgrad man dabei erwarten darf. Die L -Dublettdifferenz ist bekanntlich in erster Näherung = const. $Z_{\text{eff.}}^4$. Der Übergang α_4 unterscheidet sich aber von dem Übergang α_1 dadurch, daß bei jenem die effektive Kernladung $Z_{\text{eff.}}$ in der L -Schale um 1 größer ist als bei diesem. Die relativistische Feinstruktur der Linie α_4 beim Element Z ist also gleich derjenigen der Linie α_1 beim nächst höheren Elemente $Z + 1$.¹⁾ Beim gleichen Element ist der relative Unterschied der beiden Dublettstände etwa $4/Z_{\text{eff.}}$; da aber die relativistische Feinstruktur für die Elemente $Z < 20$ kaum in Betracht kommt, so ist dieser Unterschied für das Linienbild qualitativ bedeutungslos.

§ 4. Niveauschema für die K - und L -Schale.

Wir haben die Theorie der $K\alpha$ -Linien vorangehen lassen, um zunächst die Leistungsfähigkeit unserer Ansätze im besten Lichte zu zeigen. Prinzipiell wäre es vorzuziehen gewesen, die Untersuchung der Energiestufen des Atoms der Besprechung ihrer Kombinationen voranzustellen.

Wie in § 1 (a, b, c) so schicken wir auch hier eine allgemeine Erörterung voraus. Die bekannten für die Röntgenspektren konstruierten Niveauschemata sind ursprünglich in enger Anlehnung an das Energiestufenbild des Wasserstoffatoms entstanden. Bei diesem ist die Energiebilanz des Atoms in der Tat identisch mit der des springenden Elektrons; bei zwei-

1) Die Analogie zum Verschiebungssatz der optischen Spektren (W. Kossel und A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 240. 1919) ist unvollständig.

quantiger Elektronenbahn ist die Energie größer als bei einquantiger.

Gerade umgekehrt bei den Röntgenspektren. Hier sind Anfangs- und Endniveau nicht durch ein vorhandenes, sondern durch ein *fehlendes* Elektron ausgezeichnet. Dementsprechend ist die Atomenergie im *K*-Zustand größer als im *L*-Zustand, und es wäre deshalb sachgemäß, im Röntgenschema die *K*-Stufe nach oben und die „Atomoberfläche“ nach unten zu verlegen. Die die Kombinationen andeutenden Pfeile aber müßten nach unten gerichtet bleiben; in der Tat fällt ja das Atom aus dem höheren in den tieferen Energiezustand herunter (z. B. $K \alpha = K \rightarrow L$).

Es ist aber nicht zu leugnen, daß das Niveauschema der bekannten Art, in dem die Oberfläche zu oberst und die *K*-Stufe zu unterst liegt, auch seine charakteristischen Vorzüge hat, namentlich die anschauliche Beziehung auf das springende Elektron und damit die Analogie zu den Energiestufenbildern der optischen Spektren. Ferner genügt es allen quantitativen Anforderungen, wenn nur die Abstände der einzelnen Niveaus von der Atomoberfläche gleich den Frequenzen der betreffenden Absorptionskanten gewählt werden; die Niveauhöhen stellen dann *negative Atomenergien* dar. In diesem Sinne läßt es sich auch auf mehrfach ionisierte Atomzustände erweitern: die Energiestufen (4) des Atoms werden einfach von der „Oberfläche“ (Nullniveau) *nach unten* abgetragen. Wir geben in Fig. 2 ein solches Niveauschema für die *K*- und *L*-Schale. Auf die einseitig nach unten gerichteten Pfeilspitzen müssen wir allerdings verzichten, da nun nicht mehr jedes „Niveau“ der Figur (z. B. *KL*) eindeutig zu einer bestimmten „Schale“ gehört und daher eine anschauliche Darstellung des Elektronenüberganges auf diese Weise nicht mehr möglich ist. Von Rechts wegen müßten die Pfeile sogar von unten nach oben gerichtet werden. Würde die Figur dann außerdem noch auf den Kopf gestellt, so hätte man das oben beschriebene ideale Niveauschema in seiner Verallgemeinerung auf höhere Ionisationszustände.

Wegen der Kleinheit der $v_{i,k}$ gegen die u_i (vgl. § 1) ist es in Fig. 2 nicht möglich, die Härteunterschiede der einzelnen Komponenten der Ionisierungsfeinstruktur einigermaßen maß-

stabsgerecht zum Ausdruck zu bringen. Wir geben deswegen im folgenden eine zweite Verallgemeinerung des einfachen Niveauschemas, die zwar weniger systematisch ist, indem hier die einzelnen Ionisierungsarbeiten, nicht die Gesamtenergiestufen dargestellt werden, dafür aber anschaulicher und für quantitative Zwecke brauchbarer ist.

Zu dem Ende stellen wir die verschiedenen Ionisierungszustände des Atoms, soweit sie die K - und L -Schale betreffen, in Fig. 3 nochmals zusammen und deuten daselbst durch Pfeile an, wie sie durch Einzelionisationen und spontane Elektronensprünge in einander übergeführt werden können. Die horizontalen Pfeile bedeuten die spontanen Emissionsvorgänge; wie wir wissen, weichen die entsprechenden

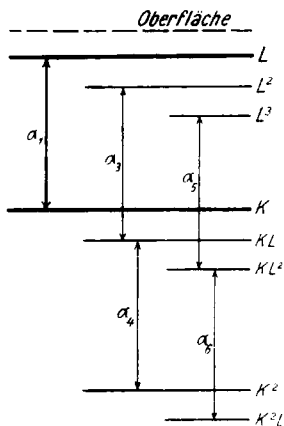


Fig. 2.

Linienfrequenzen nur wenig von $K\alpha$ ab. Die nach links unten gerichteten Pfeile bedeuten die Entfernung eines K -Elektrons, die nach rechts unten gerichteten die Entfernung eines L -Elektrons aus dem Atom; bei sämtlichen Ionisationsprozessen der ersteren Art ist die Anregungsgrenze nur wenig von K , bei sämtlichen der zweiten Art nur wenig von L verschieden.

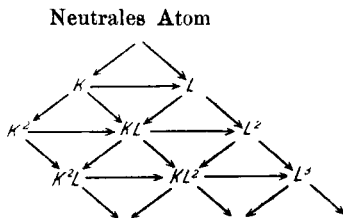


Fig. 3.

Die für uns wichtigste Eigenschaft des Schemas Fig. 3 ist nun die, daß in ihm jeweils drei verschiedenartige Pfeile, nämlich ein horizontaler, ein nach links unten und ein nach rechts unten gerichteter Pfeil, miteinander ein Dreieck bilden. Das sagt aus, daß jede spontan emittierte Frequenz als Differenz zweier Anregungs- oder Absorptionsgrenzen dargestellt werden kann, einer von der Größenordnung K und einer von der Größenordnung L . Zwischen den Ionisierungssatelliten

der $K\alpha$ -Linie, denen der K -Grenze und denen der L -Grenze bestehen also ebenso einfache Kombinationsbeziehungen wie zwischen der Haupt- $K\alpha$ -Linie und den Hauptgrenzen selbst. Dieser Umstand gerade ermöglicht uns die Konstruktion des in Aussicht gestellten zweiten Niveauschemas.

Wir wenden zunächst die Formeln des § 1 zur Berechnung der zu den verschiedenen Ionisationsprozessen gehörenden Grenzfrequenzen an. Nach Gl. (7) ist:

$$\frac{\nu}{k} = \left(\frac{\nu}{R}\right)_0 + \sum_i d_i v_{si} + \dots$$

Für die in obigem Schema nach links unten zeigenden Pfeile ist aber $(\nu/R)_0 = K$, und man hat also folgende Ionisierungsarbeiten oder Grenzfrequenzen:

$$(19) \left\{ \begin{array}{l} K^2 - K = K + v_{11} + \dots, \quad KL - L = K + v_{12} + \dots, \\ [K^3 - K^2 = K + 2v_{11} + \dots], \quad K^2L - KL = K + v_{11} + v_{12} + \dots, \\ \quad\quad\quad\quad KL^2 - L^2 = K + 2v_{12} + \dots \end{array} \right.$$

Für die nach rechts unten zeigenden Pfeile andererseits ist $(\nu/R)_0 = L$; die entsprechenden Grenzfrequenzen sind:

$$(20) \left\{ \begin{array}{l} KL - K = L + v_{12} + \dots, \quad L^2 - L = L + v_{22} + \dots, \\ K^2L - L^2 = L + 2v_{12} + \dots, \quad KL^2 - KL = L + v_{12} + v_{22} + \dots, \\ \quad\quad\quad\quad L^3 - L^2 = L + 2v_{22} + \dots \end{array} \right.$$

Wir ergänzen nun das gewöhnliche Niveauschema der Röntgenspektren in der Weise, daß wir außer den normalen Ionisierungsarbeiten $(\nu/R)_0 = K, L$ usw. auch die sämtlichen höheren Ionisierungsarbeiten (19), (20) usw. von der Atomoberfläche nach unten abtragen und als uneigentliche Niveaus durch horizontale Geraden andeuten. Bei Beschränkung auf die K - und L -Schale resultiert dann Fig. 4; in ihr ist $v_{11} > v_{12} > v_{22} > 0$ gewählt, was im großen und ganzen der Wirklichkeit entsprechen dürfte. Wir erhalten auf diese Weise ein ideales Bild der bei leichten Elementen zu erwartenden Feinstruktur der K - und L -Grenze. Im nächsten Paragraphen werden wir es mit der Erfahrung vergleichen.

Nach dem oben Gesagten lassen sich nun die Linien $K\alpha_1$ bis α_6 in Fig. 4 ebensogut wie in Fig. 2 als Pfeile zwischen den einzelnen Niveaus darstellen. Wir bedienen uns hier derjenigen Kombinationsrelationen, die man aus dem Schema

Fig. 3 erhält, wenn man zu dem horizontalen Pfeil, der die betreffende Emissionslinie darstellt, das nach oben weisende Pfeildreieck auszeichnet: so erhält man z. B.:

$$K\alpha_3 = KI - I^2 \\ = (KI - I) - (I^2 - I).$$

Für die α_1 -Linie ergibt sich dann die gewohnte Darstellung:

$$K\alpha_1 = K - I.$$

Die Pfeilspitzen in Fig. 4 deuten die Richtung des Elektronenübergangs an.

§ 5. Die Feinstruktur der K-Absorptionskante.

H. Fricke¹⁾ hat festgestellt, daß bei den von ihm untersuchten Elementen 15 P bis 24 Cr die Haupt-K-Kante auf der härteren Seite von einer oder mehreren schwächeren Absorptionsdiskontinuitäten begleitet ist. Wir geben in Tab. 3 die Abstände der von ihm beobachteten

Diskontinuitäten („M, N“) von der Hauptkante („K_m, m“) in ν/R -Einheiten²⁾; wir ordnen sie dabei in den Horizontalreihen I und II so zusammen, wie sie uns, nach ihrem allgemeinen Gang mit der Ordnungszahl zu urteilen, zueinander zu gehören scheinen.

Tabelle 3.

	15 P	16 S	17 Cl	18 A	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V ³⁾	24 Cr
I	0,98	0,45	0,63							(2,4)
II		0,92			2,1	2,3	2,7		3,4	3,8

1) H. Fricke, Phys. Revue 16. S. 202. 1920.

2) Die Zahlen beziehen sich auf die Schwärzungsmaxims, d. h. Absorptionsminima.

3) Bei V zeigt Fricke noch eine härtere Diskontinuität bei $\Delta \nu/R = 4,9$ an.

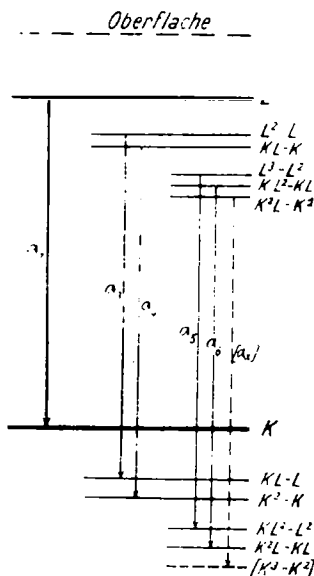


Fig. 4.

Der Abstand der Diskontinuität II von der Hauptkante läßt sich sehr gut durch die Formel:

$$(21) \quad \Delta v/R = 0,36 \cdot Z - 4,8_4$$

darstellen. Fig. 4 bietet zwei Möglichkeiten, diese Diskontinuität zu erklären.

Einerseits kann man annehmen, daß sie dem Niveau $KL - L$ der Fig. 4 entspricht, d. i. der K -Anregungsarbeit bei einfach ionisierter L -Schale. Dann ist, unter Vernachlässigung der Größen w_{ikl} , der Abstand (21) nach (19) mit v_{12} zu identifizieren. Die Formel (15) andererseits liefert $v_{12} = 0,5 \cdot Z - \text{const.}$; die Übereinstimmung mit (21) ist also nicht genau, aber doch ganz befriedigend. — Es erhebt sich jedoch die Frage nach dem Verbleib der Absorptionskante $K^2 - K$. Ihre Intensität kann nur um weniges geringer sein als die der Kante $KL - L$; denn sonst müßte, wie man sich leicht überlegt, die Linie $K\alpha_4$ erheblich schwächer sein als $K\alpha_3$, was nach den Angaben von Siegbahn und Hjalmar nicht der Fall zu sein scheint. Die Kante $K^2 - K$ müßte nun auf der härteren Seite der Kante $KL - L$ liegen und zwar im Abstand:

$$(22) \quad \begin{cases} (K^2 - K) - (KL - L) = (K^2 - KL) - (K - L) \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad = K\alpha_4 - K\alpha_1 \approx 0,12 \cdot Z - 0,68. \end{cases}$$

In Frickes Photometerkurven sind nun allerdings bei einzelnen Elementen auch jenseits der Kante II noch leichte Diskontinuitäten zu finden¹⁾; aber es hat kaum den Anschein, daß sich diese systematisch zu einer Kante im Abstand (22) von der Kante II zusammensetzen ließen.

Andererseits kann man annehmen, daß die Diskontinuität II der Tab. 3 gerade die Absorptionskante $K^2 - K$ darstellt. Die Kante $KL - L$ ist dann im Abstand (22) auf ihrer weicheren Seite zu suchen. Nach (21) wäre:

$$(K^2 - K) - K = v_{11} = 0,36 \cdot Z - 4,8_4;$$

durch Subtraktion von (22) folgt:

$$(23) \quad (KL - L) - K = v_{12} = 0,24 \cdot Z - 4,1_6.$$

1) Vgl. Anm. 3 S. 455.

In diesem Falle ist zwar die Übereinstimmung mit Formel (15) weniger gut. Doch bleibt v_{12} nach (23) berechnet für die Elemente 14 bis 21 absolut genommen < 1 , und es wäre daher ganz verständlich, daß sich die Kante $KL - L$ durch die Nachbarschaft der Hauptkante K der Beobachtung entzogen hätte. Die von Fricke bei 24 Cr mit $\Delta v/R = 2,4$ beobachtete Diskontinuität (in Tab. 3 in Reihe I verzeichnet) könnte dann wohl als Kante $KL - L$ gedeutet werden.

Die bei P, S und Cl beobachtete Diskontinuität I (Tab. 3) sprechen wir als Kante $KM - M = K + v_{13}$ an (K -Anregungsarbeit bei ionisierter M -Schale). Sie könnte sich etwa durch die Formel:

$$(24) \quad \Delta v/R = v_{13} = 0,1 \cdot Z - 1,1$$

darstellen lassen, während nach (18):

$$(25) \quad v_{13} - v_{23} = y_3 = \alpha_1' - \alpha_1 \approx 0,07 \cdot Z - 0,46$$

ist. Daß diese Kante oberhalb Cl nicht mehr beobachtet wurde, erklärt sich daraus, daß ihr relativer Wellenlängenabstand $\Delta \lambda/\lambda$ von der Hauptkante mit Z^{-1} geht. Da nämlich die Hauptkante infolge der Diffusion in der photographischen Schicht nach der härteren Seite zu verbreitert erscheint, wird sie die Kante I, die sich ihr bei fortschreitendem Z annähert, bei schwereren Elementen überdecken.

Bei den Elementen 22 Ti, 23 V, 24 Cr zeigen die Fricke'schen Aufnahmen außerdem noch eine Diskontinuität (K') auf der weicheren Seite der Hauptkante. Sommerfeld brachte diese in Zusammenhang mit dem bei den gleichen Elementen (22 Ti bis 28 Ni) auftretenden weichen $K\beta$ -Begleiter β' , indem er darauf hinwies, daß der Linienabstand hier und der Kantensabstand dort einander annäherd gleich seien. Nach Siegbahn und Hjalmar ist nämlich $\Delta v/R = \beta - \beta'$

$$\text{bei V} = 0,99, \quad \text{bei Cr} = 1,03;$$

und nach Fricke ist $K - K'$

$$\text{bei V} = 0,94, \quad \text{bei Cr} = 0,85.$$

Da wir es bisher immer nur mit *harten* Begleitern zu tun hatten und diese immer durch *positive* Ionisierung des Atoms

erklären konnten, liegt es nahe, in gegenwärtigem Falle eine *negative* Ionisierung der *M*-Schale anzunehmen; begünstigt wird diese Annahme durch die chemische Sonderstellung der betreffenden Elemente. Nach Bohr soll gerade in der Nachbarschaft der Triade 26 Fe, 27 Co, 28 Ni die Umlagerung der *M*-Schale aus einer Achter- in eine Achtzehnerschale stattfinden; man kann also leicht annehmen, daß die *M*-Schale hier außer in der normalen noch in einer selteneren Modifikation auftreten könne, in welcher sie höher besetzt ist. Sehen wir von den Valenzelektronen ab, d. h. betrachten wir lediglich das chemische Ion, so haben wir den selteneren Atomzustand gegenüber dem normalen, wenn die betreffenden Besetzungszahlen der *M*-Schale sich um *n* unterscheiden, als M^{-n} zu bezeichnen. Die Hauptkante *K* und die Hauptlinie $K\beta$ werden der normalen, die Begleiter *K'* und $K\beta'$ der selteneren *M*-Schalenmodifikation zugehören:

$$\begin{aligned} K &= K & K\beta &= K & - M \\ K' &= K M^{-n} - M^{-n} & K\beta' &= K M^{-n} - M^{-n+1}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$(26) \quad \begin{cases} K - K' = n \cdot v_{13} & K\beta - K\beta' = n(v_{13} - v_{33}) \\ (K - K') - (K\beta - K\beta') = n \cdot v_{33}. \end{cases}$$

Die Gleichheit von $K - K'$ und $K\beta - K\beta'$ ist hiernach nur eine angenäherte. Benutzt man Gl. (24) zur Extrapolation von v_{13} , so erhält man aus der ersten Gl. (26) für die Ionisierungszahl *n* bei V und Cr bzw. die Werte 0,8 und 0,7. Wegen der geringen Zuverlässigkeit der Gl. (24) — ihre einzigen Unterlagen sind ja die drei Fricckeschen Messungen der Diskontinuität I (Tab. 3) — scheint es allerdings gewagt, hieraus auf $n = 1$ zu schließen; doch ist sehr beachtenswert, daß der chemische Charakter der Elemente 22 Ti bis 28 Ni (Zwei- und Dreiwertigkeit, letztere im allgemeinen bevorzugt) in dieselbe Richtung weist.¹⁾

1) Nach H. Grimm (Zeitschr. f. phys. Chemie 98. S. 353. (1921) S. 362 u. Fig. 2, S. 380) ist die Besetzungszahl der *M*-Schale der Elemente 22 bis 28 im Falle des dreiwertigen Ions $Z - 13$, im Falle des zweiwertigen Ions $Z - 12$.

Unsere Erklärung der Frickeschen Kanteneinstruktur ist damit beendet. Eindeutigkeit konnte bei dem gegenwärtigen Stande der empirischen Kenntnisse nicht erzielt werden. Vor der Kosselschen Theorie hat die unsrige jedenfalls den Vorzug, daß sie nicht nur die Größenordnung der Effekte, sondern auch die Art ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl erklärt.

§ 6. Die übrigen Funkenlinien.

Außer bei den Elementen 22 Ti bis 28 Ni sind bei 12 Mg bis 16 S weiche $K\beta$ -Begleiter bekannt; sie wurden von Hjalmar entdeckt und mit β_3 und β' bezeichnet. Ob eine von diesen Linien mit der bei Ti bis Ni auftretenden β' -Linie identifiziert werden kann, ist unsicher. Ihrem Ursprunge nach sind sie vermutlich mit dieser verwandt.

Bei 17 Cl, 19 K und 20 Ca ist ein harter $K\beta$ -Satellit (β'') vorhanden, der wahrscheinlich eine normale Funkenlinie darstellt¹⁾ und etwa der Kombination $KL - LM$ entspricht. Wir stützen diese Vermutung durch folgende für 17 Cl durchgeführte Rechnung: Nach Tab. 3 ist $v_{13} = 0,63$. Nach (25) ist $v_{23} = v_{13} - 0,73 = -0,10$. Nach Hjalmar ist schließlich $\beta'' - \beta = 0,17$; folglich:

$$(KL - LM) - (K - M) = v_{12} - v_{23} = 0,17$$

und $v_{12} = v_{23} + 0,17 = 0,07$. Andererseits berechnet sich v_{12} nach Gl. (23) zu $-0,08$; die Übereinstimmung ist befriedigend.

Daß die Verhältnisse in der $K\beta$ -Gruppe durchaus nicht eindeutig und so viel weniger durchsichtig als in der $K\alpha$ -Gruppe sind, liegt offenbar daran, daß die M -Schale erst bei 29 Cu ihre stabile Endkonfiguration (die Achtzehnerschale) erreicht, während dies bei der L -Schale schon bei 10 Ne der Fall ist. In der L -Serie, die bloß oberhalb 29 Cu systematisch gemessen ist, verhält sich die M -Schale denn auch ebenso regulär wie die L -Schale in der K -Serie: sie liefert nur harte Ionisations-satelliten. Von diesen ist allerdings zurzeit bloß einer bekannt, der harte $L\alpha$ -Begleiter ($L\alpha_3$) von Siegbahn und Friman. Dieser ist dem Satellitenpaar $K\alpha_3\alpha_4$ der K -Serie vollkommen

1) Bei den betreffenden Ionen ist die M -Schale vermutlich als stabile Achterschale ausgebildet! Vgl. H. Grimm, a. a. O.

analog und wird sich wie diese bei leichteren Elementen in ein enges Dublett aufspalten lassen, dessen Komponenten den Kombinationen:

$$L\alpha_3 = LM - M^2, \quad L\alpha_4 = L^2 - LM^1)$$

entsprechen. Ist der von Dauvillier bei Os, Ir, Pt gefundene harte $L\alpha$ -Satellit (vgl. die Einleitung) wirklich mit $L\alpha_3$ identisch, wie wir vermuten, so bleibt der Gang der Frequenzdifferenz $L\alpha_3 - L\alpha_1$ mit der Ordnungszahl bis zu den schweren Elementen durchaus linear. Versuche, unsere Deutung durch Kombinationsrelationen mit den K -Linien zu prüfen, scheitern leider an der Unmöglichkeit, die Größen $v_{3,i}$ nach der einen oder anderen Richtung über Cu hinweg sicher zu extrapolieren.

Was schließlich den Dauvillier-Costerschen harten $L\gamma$ -Begleiter (vgl. die Einleitung) betrifft, so ist sehr bemerkenswert, daß es Dauvillier²⁾ bei 79 Au gelungen ist, ihn in ein enges Dublett aufzuspalten. Gemäß der Analogie zu den Linien $L\alpha_3\alpha_4$, $K\alpha_3\alpha_4$ können wir annehmen, daß die beiden Komponenten dieses Dubletts den Kombinationen $LM - MN$, $LN - N^2$ entsprechen.

Damit ist gezeigt, daß *sämtliche Röntgenlinien, von deren Existenz man heute sichere Kenntnis hat* (vgl. die Einleitung), *von unserem Standpunkt aus gedeutet werden können*, sei es im Rahmen des gewöhnlichen Niveauschemas, sei es als Funkenlinien. Es läßt sich auch leicht voraussehen, an welchen Stellen des Röntgenspektrums man in Zukunft weitere Linien finden wird. Zunächst ist zu erwarten, daß sämtliche möglichen Kombinationen des gewöhnlichen Niveauschemas, die dem Auswahlprinzip widersprechen, bei hinreichend langer Exposition sichtbar zu machen sein werden; in der L -Serie z. B. wird man außer den heute bekannten 6 Linien dieser Art (vgl. die Einleitung) noch 10 bis 20 schwächere finden können. Im übrigen dürfte nur mehr das Auftreten von Funkenlinien erwartet werden, d. h. von im allgemeinen *harten Begleitern* sämtlicher regulärer Linien, zunächst der stärksten.

1) Genauer würde man hier sagen müssen:

$$L\alpha_3 = L_1M - M_1M, \quad L\alpha_4 = LL_1 - LM_1.$$

2) A. Dauvillier, Compt. rend. 173. S. 647. 1921.

Für die Aufsuchung noch unbekannter Funkenlinien dürfte die Bemerkung von Nutzen sein, daß die Intensität der Funkenlinien quadratisch mit derjenigen der entsprechenden Bogenlinien anwächst. Wie eine leichte statistische Überlegung zeigt, verhalten sich nämlich die Intensitäten der Funken- und Bogenlinien zueinander wie die mittlere Verweilzeit eines Elektrons der Ausgangsschale bei ionisiertem Atominnern zur mittleren Dauer zwischen zwei aufeinander folgenden Ionisationen des Endniveaus.

Zusammenfassung.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist die Annahme, daß die inneren Schalen des Atoms unter Umständen *mehrfache* Ionisation erleiden können; bei spontanen Übergängen des Atoms aus einem mehrfach ionisierten Zustand in einen anderen gleich hohen werden Röntgenlinien emittiert, die den *Funkenlinien* der optischen Spektren entsprechen. Durch allgemeine Überlegungen wird gezeigt, daß die Funkenemissionen und dazu gehörigen Anregungsvorgänge nur eine *Feinstruktur* der bekannten Röntgenlinien und Absorptionskanten zur Folge haben können, und zwar erstreckt sich diese Feinstruktur in der Regel nach der kurzwelligen Seite hin. Es wird im einzelnen nachgewiesen, daß *sämtliche Linien, die sich der Röntgensystematik bisher widersetzten, als Funkenlinien gedeutet werden können*; insbesondere läßt sich die Theorie an den harten $K\alpha$ -Satelliten $K\alpha_3$ bis α_6 ohne spezielle Voraussetzungen eindeutig durchführen und durch zwei Kombinationsrelationen (Gl. (1) oder (2)) bestätigen. Zugleich ergibt sich eine neue Erklärung für die von Fricke beobachtete *komplexe Struktur der K-Absorptionskante*. Die *Größenordnung* der für die Linien- und Kantenfeinstruktur charakteristischen Frequenzdifferenzen sowie ihr *linearer Gang mit der Ordnungszahl* erklärt sich befriedigend auf Grund bekannter modellmäßiger Vorstellungen.

Hrn. Prof. Sommerfeld danke ich herzlich für seine freundliche Beratung bei der Niederschrift.

München, Institut für theoret. Physik, Dezember 1921.

(Eingegangen 19. Dezember 1921.)

Nachtrag bei der Korrektur (beigefügt am 21. Januar 1922).

In den *Compt. rend.* **173**, S. 1458 (27. Dezember 1921) teilt Dauvillier neue Messungen der *L*-Serie mit, die mit der vorstehenden Theorie in vorzüglicher Übereinstimmung sind. Unter anderem hat er die harten *L* α - und *L* γ -Begleiter α_3 und β_2'' bei 51 Sb und 58 Ce gemessen und die Identität seiner α_3 -Linie mit der gleich benannten von Friman und Hjalmar (vgl. S. 460) nachgewiesen, welche letztere er ursprünglich mit *L* η identifizierte. Außerdem hat er bei 79 Au einen harten *L* δ -Begleiter (γ_{10}) entdeckt, der mit β_2'' die *L*-Dublett-differenz bildet:

$$(A) \quad \gamma_{10} - \beta_2'' = \gamma_1 - \beta_2 = L_2 - L_1.$$

Dieser δ -Begleiter stellt zweifellos eine der von uns erwarteten Funkenlinien dar; die angenäherte Gültigkeit der Relation (A) entspricht durchaus unserem Satz von der Superposition der Feinstrukturen (§ 1).

Dauvillier erzwingt die Aufnahme der von ihm entdeckten Linien in das reguläre Niveauschema, indem er die Anzahl der *M*-Niveaus auf 6 und die Anzahl der *N*-Niveaus auf 9 erhöht. Infolge der Linearabhängigkeit der Frequenzdifferenzen $\alpha_3 - \alpha_1$, $\beta_2'' = \beta_2$ und $\gamma_{10} - \gamma_1$ von *Z* wird dabei die Existenz neuer irregulärer Dubletts (z. B. $M_1 M_1'$) vorgetauscht. Wir halten diese Erweiterung des regulären Niveauschemas gemäß dem vorstehenden für unnötig und auch für unzulässig, da sie eine völlige Preisgabe der Quantensystematik einschließlich der Auswahlregeln bedeuten würde. Im übrigen würde Dauvilliers Verfahren auf die *K*-Serie der leichten Elemente angewandt, nur bei äußerster Komplikation des Niveauschemas zur Einordnung sämtlicher Linien führen, ohne auch von der Gültigkeit der Relationen (1), (2) Rechenschaft geben zu können.